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

ANA CAROLINE NEVES DA SILVA

ESTUDO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM LANTANIO, ESTRÔNCIO E COBALTO NA REAÇÃO DE COMBUSTÃO CATALÍTICA DO METANO

Salvador

2019

ANA CAROLINE NEVES DA SILVA

ESTUDO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM LANTANIO, ESTRÔNCIO E COBALTO NA REAÇÃO DE COMBUSTÃO CATALÍTICA DO METANO

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof[a]. Dr[a]. Soraia Teixeira Brandão

Salvador

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA), com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Silva, Ana Caroline Neves da
Estudo e aplicação de catalisadores baseados em lantânio, estrôncio e cobalto na reação de combustão catalítica do metano / Ana Caroline Neves da Silva. -- Salvador, 2019.
94 f. : il

Orientador: Soraia Teixeira Brandão.
Dissertação (Mestrado - Química) -- Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2019.

1. Combustão Catalíca. 2. Metano. 3. Perovskita. I. Brandão, Soraia Teixeira. II. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

ANA CAROLINE NEVES DA SILVA

"ESTUDO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM LANTANIO, ESTRÔNCIO E COBALTO NA REAÇÃO DE COMBUSTÃO CATALÍTICA DO METANO"

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profª. Drª. Soraia Teixeira Brandao _____
Doutorado em Engenharia Química, Università degli Studi di Milano (UNIMI)
Universidade Federal da Bahia

Profª. Drª. Lilian Maria Tosta Simplicio Rodrigues _____
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Roger Thomas Francois Frety _____
Doutorado em Cinétique et Catalyse, Université Lyon1
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 28 de junho de 2019.

Agradecimentos

A Deus que me deu saúde, forças e condições de chegar até aqui.

À minha querida família, pelo amor incondicional, especialmente agradeço a minha mãe por ter sido sempre uma inspiração para eu continuar lutando pelos meus objetivos.

A professora Soraia, pela extrema confiança no meu potencial e a todo o incentivo, apoio e compreensão desde o início da minha vida acadêmica. Obrigada por ter me acolhido no grupo com tanto carinho.

A professora Zênis, à qual não só ofereço a minha sincera gratidão pela ajuda com algumas análises, mas acima de tudo minha admiração e respeito.

A professora Lilian e ao professor Frety pelos valorosos ensinamentos.

A Filipe, pelo apoio incondicional às minhas escolhas, pela paciência e compreensão nos momentos de ausência, pelo amor e companheirismo ao longo da minha jornada.

Aos meus eternos amigos da UFBa, Fernando e Geiziane, pelas muitas risadas e principalmente pelos momentos de descontração no Tampinha.

A Lore, Bel, Liu e Liz, pela amizade do tamanho do universo e pelo consolo em momentos difíceis. Vocês são um presente Deus na minha vida!

A Vilberto, pela boa vontade e disponibilidade em ajudar.

A dona Nice, pelo carinho com que cuida de todos nós.

Aos colegas do GCP, pela parceria e apoio em vários momentos. Eu não conseguiria sem vocês!

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo financiamento.

Ao Labcat, pelas análises de ATG.

Ao Labcatam, pelas análises de DRX e BET

Ao Labnano, principalmente a Raquel Checca, pelas análises de TEM.

Se a educação sozinha,

Não transforma a sociedade,

Sem ela tampouco a sociedade muda.

Paulo Freire

SILVA, Ana Caroline Neves da. Estudo e aplicação de catalisadores baseados em lantânio, estrôncio e cobalto na reação de combustão catalítica do metano. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

RESUMO

No presente trabalho foram estudados catalisadores do tipo perovskita $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (x = 0,0; 0,2; 0,4) e óxido de cobalto, sintetizados pelo método citrato. A metodologia de síntese favoreceu à formação de sólidos nanoestruturados e com fases cristalinas. As amostras obtidas foram caracterizadas e avaliadas na reação de combustão catalítica do metano buscando analisar, principalmente, o efeito catalítico causado pela substituição parcial do lantânio por estrôncio no sítio A da perovskita. As propriedades catalíticas dos sistemas catalíticos foram investigadas e relacionadas com a estrutura. Os materiais foram analisados por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (ATG), medida de área superficial pelo método BET, microscopia eletrônica por transmissão (TEM), espectroscopia na região do Uv visível com refletância difusa (Uv-vis DRS), redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H_2) e por fluorescência de raios X (FRX). Como teste catalítico, todas as amostras foram submetidas à reação superficial termoprogramada (TPSR) de combustão. Os resultados indicam que todos os sistemas estudados são ativos a reação de combustão catalítica do metano e a inserção de estrôncio na estrutura da perovskita favoreceu a redução da energia de ativação dos catalisadores e da temperatura de ignição. Também foi observada uma relação entre a redutibilidade das espécies de cobalto com a atividade catalítica nos materiais. O sistema que demostrou menor energia de ativação, menor temperatura de ignição e maior redutibilidade foi o sistema $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$.

Palavras-chave: Combustão, Perovskita, Metano.

SILVA, Ana Caroline Neves da. Study and application of catalysts based on lanthanum, strontium and cobalt in the catalytic combustion reaction of methane. Master Dissertation – instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

ABSTRACT

In the present work were studied perovskite catalysts $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (x = 0.0; 0.2; 0.4) and cobalt oxide, synthesized by the citrate method. The synthesis methodology favored the formation of nanostructured solids with crystalline phases. The obtained samples were characterized and evaluated in the methane catalytic combustion reaction aiming to analyze, mainly, the catalytic effect caused by the partial replacement of lanthanum by strontium in the perovskite site A. The catalytic properties of the catalytic systems were investigated and related to the structure. The materials were analyzed by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (ATG), surface area measurement by the BET method, transmission electron microscopy (TEM), diffuse reflectance visible Uv spectroscopy (Uv-vis DRS). , hydrogen reduction at programmed temperature (TPR-H2) and X-ray fluorescence (FRX). As a catalytic test, all samples were submitted to the combustion thermoprogrammed surface reaction (TPSR).The results indicate that all studied systems are active the catalytic combustion reaction of methane and the insertion of strontium in the perovskite structure favored the reduction of catalyst activation energy and ignition temperature. A relationship between reductibility of cobalt species and catalytic activity in the materials was also observed. The system that showed lower activation energy, lower ignition temperature and higher reducibility was the $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$. system.

Keywords: Combustion, Perovskite, Methane.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Consumo de gás natural nos anos de 2016 e 2017 (Balanço energético nacional 2018). 23

Figura 2 - Esquema de um combustor convencional de uma turbina a gás (adaptado de VINODKUMAR, 2011) 25

Figura 3 - Esquema de um combustor catalítico de uma turbina a gás (adaptado de VINODKUMAR, 2011). 26

Figura 4 - Perfil da curva de conversão versus temperatura da combustão catalítica (adaptado HECK, 2001) 27

Figura 5 - (a) Ilustração esquemática de uma célula unitária de perovskita ABO_3 ideal. (b) Modelo cristalino de perovskita ABO_3 dopada em um local com vacância de oxigênio. (adaptado YANG E GUO, 2018). 30

Figura 6 - Relação entre o fator de tolerância t e a estrutura (adaptado YI et al. 2019). 32

Figura 7 - Combustão do metano em perovskitas do tipo ABO_3 via mecanismo MvK. (adaptado YANG e GUO, 2018) 39

Figura 8 - Fluxograma de síntese pelo método citrato das amostras L1, L8S2, L6S4 e COO. 45

Figura 9 - Unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas, utilizada nos experimentos de TPSR e TPR-H_2 51

Figura 10 - Perfil da análise termogravimétrica para amostra L1. 53

Figura 11 - Perfil da curva termogravimétrica das amostras L6S4 55

Figura 12- Perfil da curva termogravimétrica das amostras L8S2 56

Figura 13-Difratogramas de Raios X das amostras L1, L6S4, L8S2 e COO. 57

Figura 14- Imagens obtidas por microscopia eletrônica por transmissão das amostras a) L8S2, b)L6S4, c)L1 e d)COO 62

Figura 15- Distribuição de tamanho das partículas dos catalisadores produzidos a) L1; b) L8S2; c) L6S4 e d) COO. 63

Figura 16- Perfis TPR-H_2 das amostras L1, L6S4, L8S2 e COO. 66

Figura 17- Uv-vis DRS das amostras a-L1, b-COO, c- L8S2, d- L6S4, e-La_2O_3. 68

Figura 18- Perfis dos fragmentos de massa, correspondentes ao CH_4, H_2O, O_2 e CO_2 ao longo da reação de combustão do metano com o catalisador L1. 70

Figura 19- Curvas de conversão do metano em função do aumento da temperatura obtidas com os catalisadores L6S4, L1, L8S2 e COO. 71

Figura 20 Gráficos de Arrhenius da constante k para cada um dos catalisadores....74

Figura A2.1Perfis dos fragmentos de massa, correspondentes ao CH_4, H_2O, O_2 e CO_2 ao longo da reação de combustão do metano com o catalisador COO. 93

Figura A2.2 Perfis dos fragmentos de massa, correspondentes ao CH_4, H_2O, O_2 e CO_2 ao longo da reação de combustão do metano com o catalisador L8S2. 93

Figura A2.3 Perfis dos fragmentos de massa, correspondentes ao CH_4, H_2O, O2 e CO_2 ao longo da reação de combustão do metano com o catalisador L6S4. 94

Figura A3.1 Difratograma com temperatura da amostra L1. 94

Figura 3.2 Difratograma com temperatura da amostra L8S2. 95

Figura 3.3 Difratograma com temperatura da amostra L6S4 95

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

(E-R)	Eley Rideal
[O]*	Espécies ativas de oxigênio
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
BEM	Balanço Energético Nacional
BH_4^-	Íon borohidreto.
CELSE	Centrais Elétricas de Sergipe
CO	Monóxido de carbono
GHSV	Velocidade espacial
JCDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
K	Fator de forma (comumente =0,9)
MME	Ministério de Minas e Energia
MvK	Mars-Van Krevelen
NO_x	Óxidos de nitrogênio
RCP	Rota do complexo polimerizável
T	Tamanho médio do cristalito.
TMA	Técnicas termomecânicas
UHC	Hidrocarbonetos não queimados

UTE	Usina Termoelétrica
Λ	Comprimento de onda
Θ	Angulo correspondente ao pico utilizado no cálculo.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reagentes Utilizados 44

Tabela 2- Tamanhos de cristalitos dos catalisadores determinados pela equação de Scherrer 58

Tabela 3 Medidas de área superficial pelo método B.E.T. 60

Tabela 4 -Valores mássicos reais e nominais das perovskitas sintetizadas. 61

Tabela 5-Valores de tamanho de partícula <D> e diâmetro médio Dm, extraídos do ajuste log normal para os histogramas dispostos na figura 14. 63

Tabela 6-Temperatura de ignição e energia de ativação da reação de combustão do metano, obtidos através dos catalisadores COO, L1, L8S2 e L6S4. 72

Tabela A1- Valores de massa dos precursores utilizados para síntese dos catalisadores 92

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO **17**

ESTÁGIO ATUAL DO CONHECIMENTO **21**

2.1 O GÁS NATURAL 22

2.2 COMBUSTÃO CATALÍTICA 24

2.2.1 Características da combustão catalítica *26*

2.3 CATALISADORES APLICADOS À COMBUSTÃO DO METANO 28

2.3.1 Catalisadores a base de metais nobres *28*

2.3.2 Perovskitas *30*

2.3.2.1 Estrutura 30

2.3.2.2 Aplicações 32

2.3.2.3 Métodos de síntese 34

2.3.2.4 Mecanismo da combustão do metano utilizando óxidos 37

2.3.2.5 Considerações sobre os fatores que influenciam a atividade catalítica das perovskitas 39

OBJETIVOS **41**

3.1 OBJETIVO GERAL 42

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 42

MATERIAIS E MÉTODOS **43**

4.1 REAGENTES UTILIZADOS 44

4.2 PREPARAÇÕES DOS PRECURSORES CATALÍTICOS 44

4.2.1 Método Citrato *44*

4.3. CARACTERIZAÇÕES E EQUIPAMENTOS 46

4.3.1 Análise Termogravimétrica (ATG) *46*

4.3.2 Difração de raios X (DRX) *46*

4.3.3 Medida de área Superficial Específica (BET) *47*

4.3.4 Fluorescência de Raios X (FRX) *48*

4.3.5 Microscopia Eletrônica por Transmissão (TEM) *48*

4.3.6 Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (TPR-H_2) *49*

4.3.7 Espectroscopia na região do UV- Visível (Uv-vis DRS) *49*

4.3.8 Avaliação Catalítica *50*

4.3.8.1 Reação Superficial Termoprogramada (TPSR) 50

RESULTADOS E DISCUSSÔES **52**

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA 53

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X 57

5.3 MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA 60

5.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X 61

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR TRANSMISÃO 61

5.6 REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO A TEMPERATURA PROGRAMADA 64

5.7 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV- VISÍVEL COM REFLETÂNCIA DIFUSA 67

5.8 AVALIAÇÃO CATALÍTICA 70

5.8.1 Reação Superficial Termoprogramada *70*

CONCLUSÕES **76**

PERSPECTIVAS FUTURAS **78**

REFERÊNCIAS **80**

ANEXO **89**

APÊNDICE **91**

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Atualmente a queima de hidrocarbonetos é um processo importante para geração de calor e energia. No entanto, sua prática vem somada a problemas ambientais decorrentes da considerável emissão de poluentes como monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados (UHC) e óxidos de nitrogênio (NO_x) (LANDI et al., 2014; WANG, Y. et al., 2017; YANG e GUO, 2018; XU et al., 2017; MINIAJLUK et al., 2018; LI, J. et al., 2016; SANTOS et al., 2017).

A produção de energia via combustão do gás natural é bem estabelecida e o metano é o principal constituinte deste gás. Dentre os combustíveis fosseis este apresenta menor produção de poluentes durante a combustão devido a sua alta relação H/C; por outro lado, tem elevado potencial de contribuir para o efeito estufa (DALLAGO, 2005; MINIAJLUK et al., 2018; WANG,Y. et al., 2017).

A equação química que representa o processo de combustão está mostrada na equação 1.

$$CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g) \quad \Delta H_{298k} = -\,802{,}7\ KJ/mol \qquad (1)$$

O metano é o hidrocarboneto mais difícil de ser oxidado e, em fase homogênea, não é oxidado abaixo de 800°C (ROCHA, 2001). A menor reatividade química do metano é atribuída ao fato de que os seus átomos são mantidos unidos por ligações fortes e localizadas C-H, de modo que a molécula não tem orbitais vazios de baixa energia ou orbitais cheios de alta energia que possam facilmente participar de uma reação química. Entretanto a eficácia da combustão pode ser incrementada com o uso de um catalisador (LAMBINGER E BERCAW, 2002).

Diante da crescente preocupação com a preservação ambiental, maior destaque tem sido dado para os efeitos da poluição causada pela produção energética. Estes efeitos incluem o aquecimento global e a redução da camada de ozônio. Nesta perspectiva surge como alternativa à combustão convencional, a prática da combustão catalítica com o objetivo de promover uma combustão efetiva a temperaturas muito inferiores àquela em chama, reduzindo assim a baixíssimos níveis as emissões de NOx, CO e hidrocarbonetos residuais (BRANDÃO, 2011; LI, J. et al., 2016; ZAZA et al., 2016; KUCHARCZYK et al., 2019).

Devido à importância do processo e a alta temperatura inerente à reação de combustão catalítica do metano, torna-se necessário o desenvolvimento de materiais ativos e com boa estabilidade térmica, que possam atuar como catalisadores. Entre estes se destacam os materiais constituídos por metais nobres, principalmente paládio e platina (XU et al., 2017; TERRACCIANO et al., 2018, CHEN et al., 2015). Esses materiais demostram atividade catalítica notável, porem possuem alto custo e pouca estabilidade a temperaturas moderadas, sofrendo com sinterização e volatilização em atmosferas oxidantes (LI, J., 2016; FARHANG, 2018). Por essas dificuldades tem sido proposto o uso de materiais alternativos que sejam ativos e estáveis termicamente na combustão catalítica do metano.

Catalisadores baseados em óxidos mistos do tipo perovskita tem se mostrado uma escolha promissora se comparado aos catalisadores de metais nobres, pois demostram alta estabilidade térmica, baixo custo e atividade catalítica considerável em reações de oxidação (KUCHARCZYK et al., 2019; ZAZA et al., 2016). A aplicação destes materiais em dispositivos de combustão catalítica com alta transferência de calor, tais como turbinas a gás ou queimadores industriais é especialmente interessante, pois a atividade relativamente elevada dos metais de transição, combinada com a estabilidade térmica dos compostos a base de terras raras fornecem às perovskitas propriedades essenciais para estas aplicações em alta temperatura (KUCHARCZYK et al., 2019; MEGARAJAN et al., 2015; YANG, X. et al., 2018).

As perovskitas são materiais bastante versáteis que possuem fórmula geral do tipo ABO_3, sendo A um cátion de raio iônico grande, com estado de oxidação +3 e diferente de B como, por exemplo, um elemento terra rara; B é um cátion de raio menor, geralmente com mesmo número de valência de A. É possível realizar substituições nos cátions A e B, suportar ou misturar esses catalisadores com intuito de ajustar as propriedades físicas e químicas para determinado fim, sem comprometer a estrutura fundamental da perovskita (KUCHARCZYK et al, 2019; SANTOS 2015; SILVA, 2007; XIANG et al., 2013; ZAZA et al., 2016; ZHU et al., 2014). Em termos de sítios catalíticos as perovskitas exibem características

apreciáveis, no entanto apresentam baixa área superficial específica, devido ao fato de serem obtidas a altas temperaturas (SILVA, 2004; YANG, X. et al., 2018).

Muitos autores discutem a respeito das propriedades que conferem às perovskitas alto desempenho catalítico na reação de oxidação de hidrocarbonetos. Existe um consenso sobre a importância da mobilidade e vacâncias de oxigênio na estrutura, para determinação da atividade catalítica. Essas propriedades estão relacionadas com a composição química dos sítios A e B das perovskitas e estrutura cristalina que apresentam (KUCHARCZYK et al., 2019; SANTOS 2015; SILVA, 2004; WANG, X. et al., 2017; YANG e GUO, 2018; ZHAO et al., 2018).

Em alguns trabalhos se discute o reflexo da dopagem com estrôncio no sítio A da perovskita, composto por lantânio (KUCHARCZYK et al., 2019; SANTOS 2015; SILVA, 2004; ZHAO et al., 2018). Essas pesquisas sugerem que a substituição parcial do La por Sr tem mostrado efeitos positivos na atividade catalítica das espécies devido ao fato de aprimorar a adsorção do oxigênio nas vacâncias aniônicas.

Wang, X. e colaboradores (2017) investigaram em perovskitas do tipo $La_xSr_{1-x}CoO_{3-\delta}$ (x = 0.3, 0.5, 0.7) o efeito do incremento de estrôncio na superfície do catalisador. Os estudos indicam que as amostras com maiores proporções de estrôncio, apresentavam atividade superior na reação de oxidação do CO. O incremento na atividade catalítica foi atribuído ao aumento de vacâncias de oxigênio e acréscimo da mobilidade desta espécie química na superfície dos materiais estudados.

Tendo em vista a importância do emprego das perovskitas na reação de combustão, ligada as grandes possibilidades geradas a partir do estudo destes óxidos, neste trabalho foram sintetizados pelo método citrato, descrito na literatura (MORALES, 2014; SANTOS, 2017), catalisadores óxidos baseados em cobalto com composição $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (x = 0,0; 0,2; 0,4) e Co_2O_3. As amostras preparadas foram caracterizadas por ATG, DRX, TEM, FRX, TPR- H_2, BET e Uv-vis DRS. Todas foram

avaliadas na reação de combustão catalítica do metano por meio da Reação Superficial Termoprogramada (TPSR).

Busca-se analisar a coordenação química dos metais presentes nos catalisadores estudados, assim como avaliar sua estrutura cristalina e composição química. Também se busca investigar a redutibilidade dos metais presentes, levando em consideração a relevância destes aspectos na determinação das propriedades catalíticas na reação de combustão do metano.

Capítulo 2

ESTÁGIO ATUAL DO CONHECIMENTO

2.1 O GÁS NATURAL

O gás natural é um gás combustível fóssil, encontrado com abundância nas rochas porosas da crosta terrestre. É constituído principalmente de metano e hidrocarbonetos mais leves, podendo apresentar também contaminantes como: gases ácidos (H_2S e CO_2), enxofre, mercaptanos, sulfeto de carbonila e dissulfeto de carbono (FARAMAWY et al, 2016). O metano, encontrado em maior proporção neste gás, pode representar valores de 70% a 98% da sua constituição. A composição poderá variar, dependendo do local de obtenção (DALLAGO, 2005; THIRUVENGADAM et al., 2018).

Devido à alta proporção de metano no gás natural, este exibe a maior relação H/C entre todos os combustíveis fósseis. Isso implica tanto em menores emissões de CO_2 por unidade de energia, quanto na redução de emissão de materiais particulados durante a queima, se comparado ao diesel e à gasolina (LI, J. et al., 2016; PASCOLI, 2001). Por estes motivos, o gás natural é considerado um combustível relativamente limpo (THIRUVENGADAM et al., 2018).

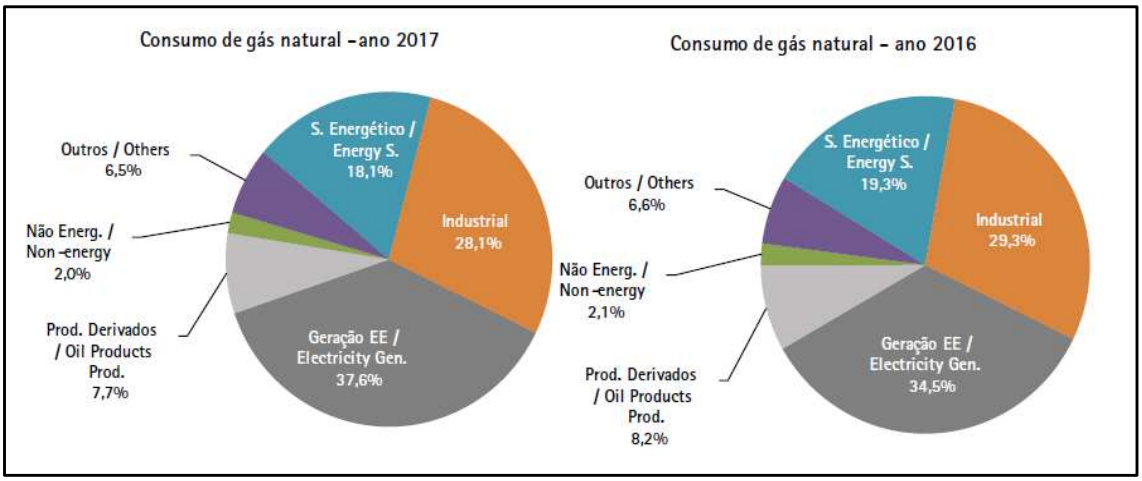
Em janeiro de 2019 a produção de gás natural no Brasil atingiu a marca de 113,20 milhões de m³/dia (MME, 2019) e o seu uso como fonte de energia tem crescido, principalmente nos últimos 40 anos. Atualmente o país conta com 168 termoelétricas em operação (ANEEL, 2018).

Segundo o último Balanço Energético Nacional 2018 (BEN), ano base 2017, o consumo de gás natural na geração térmica (incluindo auto produtores e usinas de serviço público) aumentou 15,3%, atingindo o patamar de 65,6 TW/h.

A figura 1 mostrada abaixo representa a destinação do gás natural para os anos de 2017 e 2016. Nota-se que em 2017 a participação do gás para geração de energia elétrica subiu de 34,5% para 37,6%, refletindo um maior consumo das termoelétricas que utilizam esta fonte e que, em conjunto com outras fontes

energéticas, asseguraram o suprimento da demanda de energia elétrica nacional, em um ano que foi caracterizado pelo recuo da geração hídrica (BEN 2018).

Figura 1- Consumo de gás natural nos anos de 2016 e 2017 (Balanço energético nacional 2018).



O cenário descrito tende a se modificar em 2020. Estima-se que em janeiro do referido ano, entre em funcionamento a maior termoelétrica a gás natural da América Latina: a UTE Porto Sergipe I, localizada em Barra dos Coqueiros, na Região Metropolitana de Aracaju. Esse empreendimento privado poderá suprir 15% da demanda de energia do Nordeste. A usina será de grande importância econômica para o nordeste, pois essa região do país possui geração energética majoritariamente hídrica e constantemente sofre com períodos de estiagem. A UTE Porto Sergipe I irá garantir o fornecimento constante de energia no nordeste durante todo o ano (CELSE).

Tendo em vista o atual panorama nacional relativo ao uso do gás natural, direcionado para a produção de energia. O principal desafio é produção energética visando à minimização de poluentes e, ao mesmo tempo buscando a eficiência. Nesse cenário o gás natural apresenta uma vantagem ambiental significativa em relação a outros combustíveis fósseis.

Para o aproveitamento de todo esse potencial, faz-se necessário o desenvolvimento de pesquisas voltadas para a produção energética via combustão do gás natural.

2.2 COMBUSTÃO CATALÍTICA

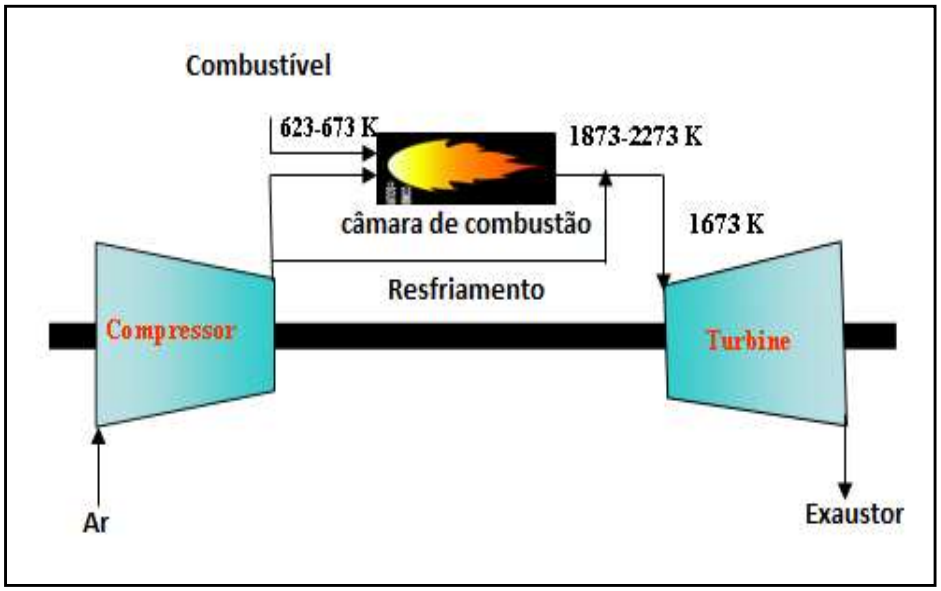
No processo de combustão catalítica a parte principal da queima ocorre em uma superfície cataliticamente ativa. Esse processo difere da combustão convencional onde a parte principal da reação ocorre na presença de uma chama. O uso de um catalisador facilita o mecanismo de reação, promovendo uma rota alternativa, com menor energia de ativação. Assim, a temperatura para a combustão completa pode ser reduzida, já a quantidade de calor gerada permanece a mesma se comparado com a combustão convencional (VINODKUMAR E REDDY, 2011).

Do ponto de vista ambiental a combustão catalítica é uma alternativa atraente ante a combustão convencional. O uso de catalisadores facilita a queima eficiente de hidrocarbonetos a temperaturas relativamente baixas, sem promover a oxidação do nitrogênio, ao mesmo tempo mantendo a combustão estável, ou seja, produzindo emissões muito baixas de CO, UHC e fuligem. A reação do nitrogênio atmosférico com o oxigênio é desfavorecida abaixo de 1773 K. Os níveis de NO_x podem cair de aproximadamente 25 ppm para níveis de 1 a 5 ppm, a depender do sistema de combustão. Níveis semelhantes são atingidos para UHC, CO e fuligem (BRANDÃO, 2011; GALLUCCI et al., 2012; VINODKUMAR, 2011).

Nessa perspectiva, é possível demarcar como uma grande aplicabilidade para a combustão catalítica à alta temperatura, a redução da emissão de NOx, UHC, CO e fuligem em sistemas geradores de calor e energia como por exemplo turbinas a gás.

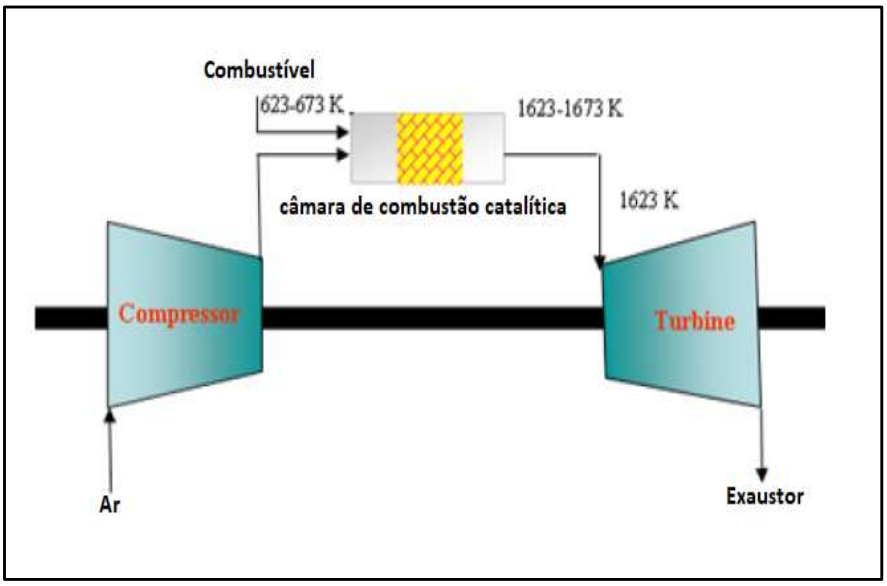
A tecnologia aplicada nos combustores convencionais pode ser representada pela figura 2. Neste sistema a mistura ar combustível chega ao combustor em uma temperatura que varia de 573 K a 673 K, porém devido à reação de combustão ser exotérmica e ocorrer no combustor sobre condições adiabáticas a temperatura de saída pode alcançar a temperatura de 2273 K, o que consequentemente favorece termodinamicamente a formação de óxidos de nitrogênio. Devido à alta temperatura na saída do reator adicionalmente é necessário uma injeção de ar frio, pois o ar deve chegar à turbina a uma temperatura em torno de 1673 K.

Figura 2 - Esquema de um combustor convencional de uma turbina a gás (adaptado de VINODKUMAR, 2011)



Em um combustor catalítico, representado na figura 3, a mistura ar combustível chega ao reator à mesma temperatura da observada nos combustores convencionais, porém devido ao catalisador utilizado no reator, a temperatura máxima alcançada chega a aproximadamente 1673 K, esta temperatura é ideal para o trabalho da turbina, o que dispensa a necessidade da injeção de ar frio.

Figura 3 - Esquema de um combustor catalítico de uma turbina a gás (adaptado de VINODKUMAR, 2011).



A redução da temperatura de trabalho influencia diretamente no decréscimo da formação de óxidos de nitrogênio. Além disso, a eficiência da utilização de energia no combustor catalítico é mais elevada que nas turbinas a gás convencionais. (SIMPLÍCIO, 2005; VINODKUMAR, 2011). Essas são algumas vantagens que favorecem a utilização dos combustores catalíticos para aplicações industriais.

2.2.1 Características da combustão catalítica

A combustão catalítica de hidrocarbonetos é um processo complexo que ocorre através de várias reações superficiais. O mecanismo de reação depende de parâmetros como a temperatura, a composição do catalisador e a proporção de combustível / O_2.

A reação de combustão completa do metano tem como produtos dióxido de carbono e água, representada conforme a equação (1), porém como os produtos formados dependem da proporção metano oxigênio, torna-se possível a reação representada pela equação (3).

$$CH_4(g) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow CO(g) + 2H_2O(g) \qquad (3)$$

Outras reações, em menor extensão, podem estar envolvidas no processo. Entre estas podem estar incluídas as reações de reforma a vapor, representadas pelas equações (4) e (5) e as reações de deslocamento água - gás conhecidas como reações de Shift, representada pela equação (6) (LEE e TRIMM, 1995; LI, Z., 2003).

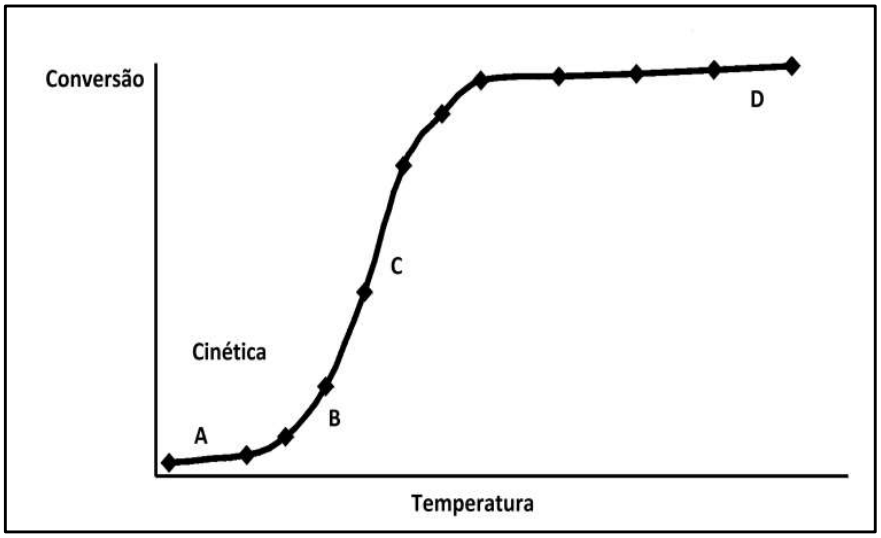
$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3H_2(g) \qquad (4)$$

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) \qquad (5)$$

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g) \qquad (6)$$

O comportamento geral de um sistema de combustão catalítica está representado pela curva demostrada na figura 4.

Figura 4 - Perfil da curva de conversão versus temperatura da combustão catalítica (adaptado HECK, 2001)



À medida que a temperatura aumenta a reação de oxidação se inicia (região A), nesta fase a taxa de reação é determinada principalmente pela atividade do catalisador e pelas características químicas do hidrocarboneto. Conforme ocorre o aumento da temperatura observa-se um acréscimo exponencial na taxa de conversão (região B), nesta região o calor gerado pela combustão passa a ser muito maior do que o calor fornecido inicialmente. Nas regiões A e B a conversão está associada à cinética da combustão catalítica. Na região C, a reação é controlada apenas pela transferência de massa e a taxa de difusão é quase independente da temperatura, nesta etapa a geometria do combustor catalítico em conjunto com a porosidade do catalisador e seu suporte têm muito mais efeito (EGUCHI e ARAI, 1996; LEE e TRIMM, 1995; VINODKUMAR, 2011; HECK, 2001).

Na região C, ocorre um evento muito importante para combustão catalítica que é conhecido como "*light-off*" ou temperatura de ignição do catalisador. Este evento é utilizado como parâmetro para avaliação de atividade catalítica e é definido como a temperatura onde a transformação do reagente atinge 10%, 20% ou 50%. Uma menor temperatura de ignição representa uma maior atividade catalítica (LEE e TRIMM, 1995; SIMPLICIO, 2005). Na região D o processo de combustão é concluído. Nesta faixa os reagentes são totalmente convertidos.

2.3 CATALISADORES APLICADOS À COMBUSTÃO DO METANO

2.3.1 Catalisadores a base de metais nobres

Entre os catalisadores aplicados à combustão catalítica do metano, metais nobres do grupo da platina (Pd, Pt) têm grande destaque. Esses metais oferecem excelente atividade catalítica em reações de oxidação de hidrocarbonetos, mesmo a

baixas temperaturas. Muitos estudos empregando estes metais como catalisadores para combustão do metano são descritos na literatura (BRANDÂO, 2011; DALLAGO, 2005; DOMINGOS et al., 2015; MILLER e MALATPURE, 2015; ROCHA, 2001; SIMPLICIO, 2005; XU et al., 2017; ZOU, 2016).

Grande atenção está voltada aos catalisadores de paládio suportado, estes demonstram expressiva atividade frente à reação de combustão catalítica. Miller e Malatpure (2015) estudaram o efeito de diferentes suportes para catalisadores de Pd aplicados a oxidação total do metano. Neste caso foi utilizado como suporte Al_2O_3, ZrO_2–CeO_2 e CeO_2. Os resultados apontaram que catalisadores onde a alumina estava presente como suporte, o desempenho catalítico era maior. Esse efeito foi atribuído a facilidade com que o PdO podia ser reduzido a Pd^0 gerando a maior densidade relativa do par PdO/Pd na superfície do catalisador. Estas espécies, em equilíbrio dinâmico, eram responsáveis por conferir a maior atividade catalítica.

Apesar da alta eficiência dos catalisadores baseados em Pd, sua aplicação possui alguns inconvenientes, incluindo grandes efeitos de histerese, por parte atribuído à transformação do óxido de paládio em paládio metálico e a desativação em altas temperaturas devido à sinterização (ZOU et al., 2016).

Esses catalisadores, baseados em Pd também podem apresentar grande sensibilidade ao envenenamento com enxofre e alto custo. Uma alternativa para estes problemas é a introdução de outro metal nobre. Sistemas bimetálicos têm se mostrado mais eficientes, quando comparados a sistemas monometálicos constituídos de metais nobres (CHEN, et al, 2015; OKAL, 2016).

Guo e colaboradores (2011) estudaram sistemas bimetálicos constituídos por Pd-Au suportados em carbeto de silício e aplicados a combustão do metano. Nesta pesquisa observaram que os catalisadores são constituídos por partículas de Pd e Au fortemente acopladas e que quando a temperatura é superior a 520 °C o Pd têm uma queda na atividade catalítica devido à decomposição de PdO. No entanto, a introdução do Au pode retardar esse processo. Esse efeito foi atribuído à transferência de oxigénio de Pd para Au a uma temperatura inferior a 520 °C e de

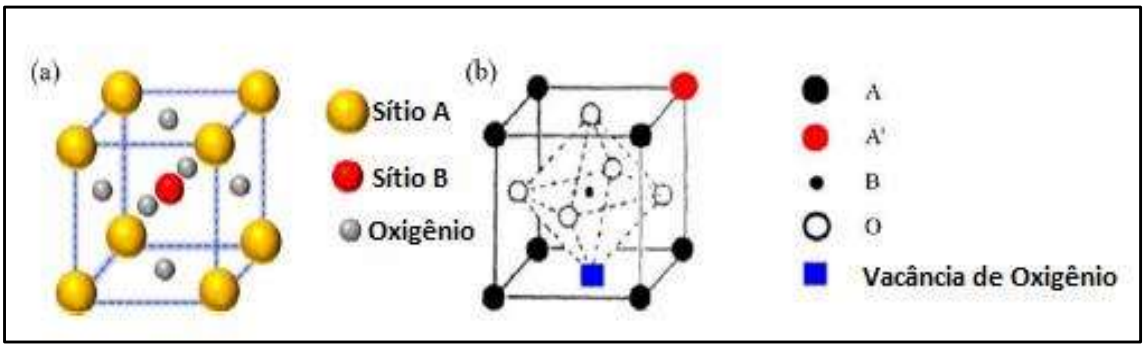
Au para Pd a temperatura mais alta. O que indica que existe uma combinação sinérgica entre Pd e Au.

2.3.2 Perovskitas

2.3.2.1 Estrutura

Perovskitas são óxidos mistos que têm uma estrutura cristalina definida representada como ABO_3, onde A e B são cátions. A estrutura pode ser observada na figura 5 a. O cátion A, de maior raio iónico, geralmente é ocupado por um metal terra rara ou um metal alcalino terroso que está em coordenação dodecaédrica com oxigênio. O cátion B, de tamanho menor é hexacoordenado com o oxigênio e geralmente representado por um metal de transição das famílias 3d, 4d ou 5d (YANG e GUO, 2018; XIANG et al., 2013).

Figura 5 - (a) Ilustração esquemática de uma célula unitária de perovskita ABO_3 ideal. (b) Modelo cristalino de perovskita ABO_3 dopada em um local com vacância de oxigênio. (adaptado YANG E GUO, 2018).



Devido à sua estrutura cristalina estável, existe a possibilidade de substituir parcialmente os sítios A e B das perovskitas. Desta maneira a estrutura desses materiais assumem a fórmula geral de $A_xA_{x-1}B_xB_{x-1}O_3$ (LABHASETWAR et al., 2015).

As substituições podem levar à diferentes propriedades, como o aumento do estado de oxidação do cátion B e defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio). As vacâncias de oxigênio estão demonstradas na figura 5b (KEAV, 2014; YANG E GUO, 2018; XIANG, 2013).

Para que seja possível a formação de perovskitas com diferentes cátions ocupando os sítios A e B, a estrutura deve estar de acordo com os requisitos do coeficiente de tolerância Goldschmidt. Este coeficiente estabelece a possibilidade da formação e estabilidade da estrutura com base na limitação dos tamanhos de íons para os cátions e ânions envolvidos. Os valores estipulados estão entre 0,75 e 1 como mostra a equação 7 (LABHASETWAR et al., 2015; SEBASTIAN, 2008; YI et al. 2019).

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \qquad (7)$$

Na qual:

r_A = raio atômico do cátion A

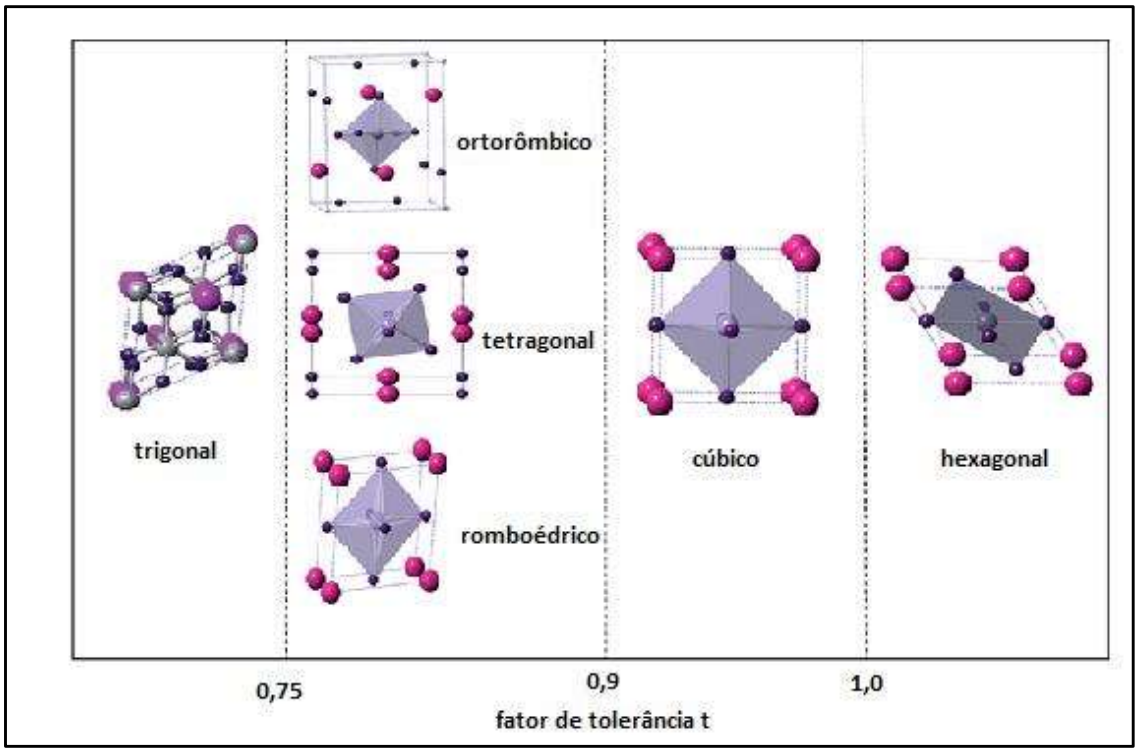
r_B = raio atômico do cátion B

r_O = raio atômico do oxigênio

Valores distintos do coeficiente de tolerância Goldschmidt induzem a formação de perovskitas com diferentes estruturas cristalinas, como observado na figura 6. Tomando como exemplo um coeficiente de tolerância de 1,0, é possível obter uma perovskita do tipo ABO_3 ideal, com estrutura cristalina cúbica. A mesma estrutura é observada se o coeficiente de tolerância estiver entre 0,9 e 1,0. No caso de um t entre 0,75 e 0,89, ocorrerá uma distorção estrutural. Esse efeito torna mais provável a formação de uma estrutura cristalina ortorrômbica, tetragonal ou romboédrica

Considerando que, se o valor de t seja menor que 0,75, então o cátion é muito pequeno para formar uma estrutura de perovskita, e será gerado preferencialmente uma estrutura alternativa como o $FeTiO_3$, do tipo ilmenita. Também para um t maior que 1, o cátion A é muito grande para formar uma estrutura de perovskita e a estrutura hexagonal será formada (YI et al. 2019).

Figura 6 - Relação entre o fator de tolerância t e a estrutura (adaptado YI et al. 2019).



2.3.2.2 Aplicações

As perovskitas têm sido estudadas como materiais de considerável importância tecnológica, particularmente no que diz respeito às propriedades físicas e elétricas. Entre essas propriedades podem-se citar os efeitos eletro ópticos lineares e não lineares, as propriedades dielétricas e supercondutoras (SEBASTIAN, 2008). Além destes aspectos as perovskitas apresentam alta estabilidade térmica, excelente atividade em reações de oxidação e preço competitivo.

Devido às diversas características, as perovskitas têm sido empregadas para uma variedade de aplicações relacionadas ao meio ambiente e à energia, incluindo a purificação de gases de exaustão de automóveis, dispositivos fotovoltaicos, células de combustível, reações de hidrogenação, decomposição de N_2O e combustão de gás natural (HUS, et al. 2019; LABHASETWAR et al, 2015; THAMPY, et al., 2018; TSAI, et al. 2018; WANG, X. et al., 2017; WANG, Y. et al., 2008; WU, Y. et al. 2018;).

Ismael e Wark (2019), estudaram a foto decomposição de Rodamina B (RhB) e 4-clorofenol (4-CP) utilizando a perovskita $LaFeO_3$. Segundo os experimentos realizados a perovskita calcinada a 700°C demonstrou melhor atividade fotocatalítica para decomposição de poluentes orgânicos, atribuída entre outros fatores a maior área superficial específica (10,6 m^2/g).

Gangurde e colaboradores (2018) pesquisaram, uma série de catalisadores perovskita $SrTiO_3$ dopados com 3, 5 e 7% de rutênio em massa. Esses materiais foram sintetizados por métodos hidrotermais e aplicados na reforma seca do metano assistida por micro-ondas. Nos seus estudos, concluíram que a amostra contendo 7% de Ru demonstrou propriedades dielétricas superiores, além de que, este catalisador demonstra melhor capacidade de produção de H_2 em comparação à catalisadores constituídos por carvão ativado, dispostos na literatura.

Muitos estudos sobre perovskitas atuando em reações de oxidação são reportados na literatura (DALLAGO, 2005; FARAMAWY et al., 2016; GIROIR-FENDLER et al., 2016; LU et al., 2012; MINIAJLUK et al., 2018; MORALES, 2014; SANTOS et al, 2017; XIANG et al., 2013; ZHAO et al., 2018). Tratando-se dos estudos relativos à oxidação do metano, de modo geral, observa-se que para perovskitas não substituídas (ABO_3), a atividade catalítica correlaciona-se com a composição do sítio B. Este está fortemente atrelado com o desempenho catalítico, devido à sua propriedade redox (SPINICCI et al., 2002; WANG, Y et al., 2008; YANG; J et al., 2018).

Por outro lado, a composição do sítio A tem se mostrado um modo eficiente para incrementar o desempenho catalítico, promovendo muitas aplicações desses

catalisadores substituídos para combustão do metano (ALIFANTI, 2003; PONCE, 2000; WU, 2009; ZHANG et al, 2012).

Liu e colaboradores, 2002 relatam em seu trabalho, que as partículas ultrafinas de $La_{1-x}Ba_xMnO_3$, obtidas pelo método de coprecipitação com Na_2CO_3-NaOH, tinham área de superfície muito maior e melhor estabilidade térmica do que o $LaMnO_3$. Além disso, demonstraram que o $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ apresentou maior atividade catalítica para a oxidação total de metano. A elevada atividade catalítica da espécie foi atribuída à incorporação de Ba^{2+}, que aumentou o estado de oxidação do Mn, promovendo a obtenção um óxido com melhor capacidade de oxidação.

Devido à alta gama de aplicações em diversas áreas de estudo, as perovskitas tem fomentado muitas pesquisas e se mostrado um material bastante promissor para uso tecnológico.

2.3.2.3 Métodos de síntese

As perovskitas são normalmente calcinadas à alta temperatura. Esta prática pode resultar na sinterização do material, grandes tamanhos de partícula e baixa área superficial. No entanto, a síntese em baixa temperatura muitas vezes leva a fases de impurezas indesejadas e baixa cristalinidade, conduzindo assim à perda de atividade catalítica (MEGARAJAN, 2015). Em vista disto, nas últimas décadas foram introduzidos métodos de síntese destinados a aumentar os valores de área superficial, tipicamente baixos obtidos pelos métodos cerâmicos tradicionais.

Kucharczyk e colaboradores (2019) estudaram o efeito da temperatura de calcinação na atividade catalítica de perovskitas $LaFeO_3$ depositadas em monólitos e aplicadas a combustão do metano. Os estudos apontaram que à medida que a temperatura de calcinação das perovskitas é aumentada, a atividade do catalisador

diminui devido a uma redução na área de superfície específica, apesar da fase perovskita homogênea $LaFeO_3$ ter sido alcançada a uma temperatura de 800°C.

As propriedades das perovskitas estão relacionadas aos tipos de metal, que as constituem e métodos de síntese, aos quais são submetidas. Dentre os diversos métodos utilizados para síntese de óxidos mistos com estrutura perovskita, os mais comuns são os métodos sol-gel, combustão e co-precipitação (LABHASETWAR et al., 2015).

O método de co-precipitação requer condições de supersaturação onde soluções com cátions de metais solúveis são misturadas com outra solução chamada agente de precipitação. Este método é adequado para manter um elevado grau de homogeneidade dos precursores. No entanto há uma grande necessidade de controlar parâmetros importantes na reação química de co-precipitação, tais como temperatura, taxa de mistura, pH e concentração. Apenas controlando estes parâmetros é possível alcançar as propriedades físicas desejadas; isto é, morfologia e distribuição de tamanho de partícula (ATHAYDE et al., 2016; LABHASETWAR et al., 2015).

No método de síntese de combustão são aproveitas as reações químicas exotérmicas rápidas e autossustentáveis entre um sal de metal e um combustível orgânico adequado. Como a maior parte do calor necessário para a síntese é fornecida pela própria reação, a mistura dos reagentes precisa apenas de aquecimento até uma temperatura significativamente inferior à temperatura real de formação das fases (LABHASETWAR et al., 2015). Essa técnica conta com a vantagem de produzir pó cristalino muito fino e homogêneo, além de eliminar a etapa de calcinação, bastante necessária nas rotas de síntese convencionais. As características (incluindo a pureza, estrutura e tamanho) dos materiais sintetizados são tipicamente determinadas pelos parâmetros sintéticos, tais como as espécies de combustível, reagentes oxidantes e a proporção combustível-oxidante (ZHU et al., 2013).

O método sol-gel é um dos processos mais conhecidos para síntese de pós. Basicamente envolve a formação de uma rede inorgânica e/ou orgânica por meio de uma reação química em solução, geralmente em baixa temperatura, seguida pela transição da solução para um sol coloidal e para um gel multifásico. De acordo com os diferentes precursores empregados, as técnicas sol-gel são classificadas: i) rota sol-gel baseada na hidrólise condensação dos alcóxidos metálicos; ii) rota quelato-gel, na qual ocorre a concentração de soluções aquosas envolvendo quelatos e metais; iii) rota do complexo polimerizável (RCP), baseada no uso de sais metálicos como precursores, ácido cítrico como quelante e etileno glicol como agente de poliesterificação. Esta última rota é também conhecida como método Pechini e tem sido muito utilizada para preparar óxidos metálicos multicomponentes com elevada homogeneidade (ATHAYDE, 2016; BRAGA, et al., 2014; KAKIHANA, 1996). Uma desvantagem observada no uso da rota Pechini é que ela pode facilitar a formação de aglomerados durante a etapa de calcinação, podendo propiciar sinterização do material e por consequência uma baixa atividade catalítica (ATHAYDE et al., 2016; LU, 2012).

Outra rota abarcada pelo método sol-gel é a citrato amorfo. Essa rota diferencia-se da Pechini pela ausência da adição do etileno glicol. A síntese por esta metodologia consiste na complexação das soluções aquosas contendo os nitratos dos metais de interesse com ácido cítrico em quantidades equimolares. Os íons metálicos são capazes de desempenhar o papel de agentes de reticulação entre polímeros. Reticulações aleatórias através das cadeias poliméricas prendem a água em crescentes redes tridimensionais, que convertem o sistema em um gel. Esta rota tem a vantagem de favorecer a obtenção de partículas homogêneas, com alta pureza, bem dispersas e de pequeno tamanho (BRAGA, et al., 2014; GIROIR-FENDLER, et. al. 2016; SILVA 2004).

As rotas envolvendo a utilização do ácido cítrico como complexante oferecem como vantagens: a possibilidade de sintetizar óxidos mistos em uma larga escala de composição, ótimo controle da estequiometria, excelente distribuição dos metais na rede cristalina do produto final e a formação de materiais com tamanho de partícula pequeno. Além disso, o emprego de nitratos metálicos como precursores (ao invés

de acetatos, cloretos ou outros), é vantajoso devido à sua ótima solubilidade, mas em contrapartida, possui o inconveniente de liberar óxidos nitrogenados durante as etapas de preparação (CIFÀ, et al., 2003).

2.3.2.4 Mecanismo da combustão do metano utilizando óxidos

Esforços significativos têm sido voltados para o esclarecimento do mecanismo de combustão do metano com diferentes tipos de catalisadores. A oxidação completa do CH_4 deve passar por, pelo menos, quatro rupturas da ligação C-H e duas etapas de acoplamento de ligação C-O para formar o CO_2. A primeira ativação da ligação C-H do CH_4 é geralmente considerada o passo mais difícil, devido alta energia de ligação C-H (435 kJ/mol) e a alta simetria do CH_4 (HU, et al., 2016; YANG e GUO, 2018).

Existem vários trabalhos na literatura com o intuito de estudar o mecanismo de combustão do metano utilizando perovskitas (AUER e THYRION, 2002; NASRI, et al., 2015; PECCHI, 2011; PENÃ e FIERRO, 2011; ZASADA, et al., 2017). De acordo com esses estudos a oxidação do metano é de ordem zero em relação ao oxigênio e de primeira ordem em relação ao metano. Tratando-se do efeito da concentração de H_2O e CO_2, os autores observaram que esses têm efeito inibidor sobre a reação, sendo que a água possui efeito inibidor muito mais significativo.

Assim, a expressão da lei de velocidade para essa reação de oxidação do metano é dada por:

$$r = k.(CH_4)^{1,0}.(O_2)^{0}.(H_2O)^{-1,0} \qquad (8)$$

Existe uma variedade de modelos cinéticos que descrevem a reação de combustão catalítica do metano. Os modelos se baseiam em processos bimoleculares de Langmuir - Hinshelwood, Eley-Rideal, Mars-Van Krevelen (MvK) ou são puramente empíricos (PRINS, 2018; WU, 2009).

Auer e Thyrion (2002), realizaram estudos cinéticos a respeito da reação de combustão do metano utilizando perovskitas $La_{1-x}Ce_xCoO_3$. Avaliaram principalmente, o efeito inibidor na reação, causado pelos principais produtos da combustão (CO_2 e H_2O). Também observaram que a reação, com os catalisadores empregados, era descrita pelo modelo de Eley Rideal (E-R). Segundo Auer e Thyrion (2002) o mecanismo E-R ocorre em três etapas descritas pelas equações 9, 10 e 11.

Na primeira etapa ocorre uma adsorção não-dissociativa de oxigênio nas vacâncias [ ], seguido de sua rápida transformação em espécies ativas de oxigênio [O]*. Na segunda etapa ocorre uma reação entre metano gasoso e o oxigênio ativo, para formar o intermediário, que será rapidamente convertido em [CO_2] adsorvido e [H_2O] adsorvida. Na última etapa ocorre a dessorção dos produtos para formação de CO_2 e H_2O moleculares. A taxa de oxidação do metano é controlada pela dessorção de moléculas dos produtos (CO_2 e H_2O).

Etapa 1 $$O_2(g) \leftrightarrow 2[O]* \quad (9)$$

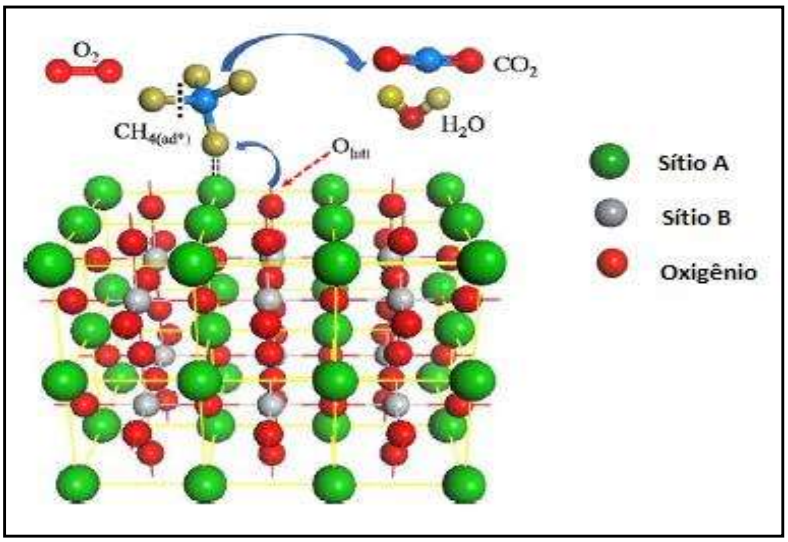
Etapa 2 $$CH_4(g) + 2[O]* \rightarrow [I] \rightarrow [CO_2]_{ad} + 2[H_2O]_{ad} \quad (10)$$

Etapa 3 $$[CO_2]_{ad} + [H_2O]_{ad} \leftrightarrow CO_2 + H_2O \quad (11)$$

Bahlawane (2006) investigou, no seu trabalho, os parâmetros cinéticos necessários para avaliar e prever a combustão catalítica do metano sobre monólitos revestidos com óxido de cobalto. Os dados experimentais obtidos no estudo se encaixam bem ao modelo Mars-Van Krevelen, indicando que o mecanismo da reação, para o sistema estudado, pode ser descrito via MvK.

O processo de oxidação através do mecanismo MvK, mostra-se dependente principalmente do oxigênio de rede, o modelo está ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Combustão do metano em perovskitas do tipo ABO_3 via mecanismo MvK. (adaptado YANG e GUO, 2018)



Inicialmente o metano na fase gasosa é adsorvido para formar $CH_{4\ (ad)}$. Posteriormente o $CH_{4\ (ad)}$ é oxidado pelo oxigênio, presente na superfície do catalisador, para formar $CO_{2\ (ad)}$ e $H_2O_{\ (ad)}$, gerando vacâncias de oxigênio. O $CO_{2\ (ad)}$ e $H_2O_{\ (ad)}$ são dessorvidos da superfície do catalisador formando CO_2 e H_2O moleculares. Finalmente o oxigênio de rede é regenerado pelo reabastecimento das vacâncias de oxigênio com oxigênio na fase gasosa (BAHLAWANE, 2006; WANG, et al., 2015; YANG e GUO, 2018).

2.3.2.5 Considerações sobre os fatores que influenciam a atividade catalítica das perovskitas

Perante as discussões realizadas percebe-se que as perovskitas têm se mostrado materiais promissores para diversas aplicações tecnológicas, entre elas a reação de combustão do metano. Por serem materiais versáteis e passíveis de

variações estruturais, possuem vários fatores que podem moldar suas propriedades catalíticas.

A atividade catalítica das perovskitas está diretamente relacionada com o número de sítios ativos presentes nesses materiais. A qualidade destes sítios ativos, por sua vez, é reflexo da composição química dos sitos A e B. Ainda que não haja uma unicidade em relação ao mecanismo de atuação das perovskitas na reação de combustão do metano, sabe-se que espécies de oxigênio desempenham papeis importantes neste processo (YANG e GUO, 2018).

Uma maneira de modificar a quantidade de sítios ativos nas perovskitas baseia-se no controle da área superficial e ou do tamanho das partículas dos materiais, sendo que estes parâmetros dependem do método de síntese empregado na construção dos óxidos e da temperatura empregada durante a etapa de calcinação.

Diversos estudos têm sido realizados com o intuito de investigar os parâmetros que influenciam no comportamento catalítico das perovskitas em reações de combustão do metano (GALLUCI, et al. 2012; KUCHARCZYK, 2019; MEGARAJAN, et al., 2015; MINIAJLUK, et al., 2018; WANG, et al., 2008, YANG, et al., 2018; ZAZA, et al., 2016; ZHANG, et al., 2012; WU, 2009).

Com base nos trabalhos supracitados, esses parâmetros refletem diretamente nas propriedades catalíticas e devem ser analisados com o intuito de desenvolver catalisadores robustos e ativos para aplicações em combustão.

Neste cenário, no presente trabalho pretende-se discutir os aspectos que influenciam a atividade catalítica dos sistemas $La_{x-1}Sr_xCoO_3$ (x= 0,0; 0,2; 0,4) e óxido de cobalto, analisando a composição química destas espécies e sua estrutura cristalina, assim como a redutibilidade e coordenação química dos metais presentes.

Capítulo 3

OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar e avaliar catalisadores compostos por óxido de cobalto e perovskitas constituídas por lantânio, cobalto e estrôncio na reação de combustão catalítica do metano.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos têm-se:

- Sintetizar as amostras de composição $La_{x-1}Sr_xCoO_3$ (x= 0,0; 0,2; 0,4) e óxido de cobalto, pelo método citrato.

- Analisar o efeito catalítico causado pela substituição parcial do lantânio no sitio A da perovskita por estrôncio.

- Caracterizar as amostras sintetizadas pelas técnicas ATG, DRX, TEM, FRX, TPR- H_2, BET e Uv-vis DRS e avaliar as propriedades catalíticas relacionando-as com a estrutura.

- Analisar o parâmetro cinético representado pela energia de ativação dos sistemas catalíticos compostos por $La_{x-1}Sr_xCoO_3$ (x= 0,0; 0,2; 0,4) e óxido de cobalto.

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

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

4.1 REAGENTES UTILIZADOS

Para a síntese dos catalisadores estudados nesse trabalho foram utilizados os reagentes dispostos na Tabela 1.

Tabela 1- Reagentes Utilizados

Reagente	Pureza (%)	Fabricante
Nitrato de Lantânio hexahidratado	99,0	Fluka
Nitrato de Cobalto hexahidratado	98,0	Vetec
Nitrato de Estrôncio	99,0	Sigma- Aldrich
Ácido Cítrico	99,5	Merck

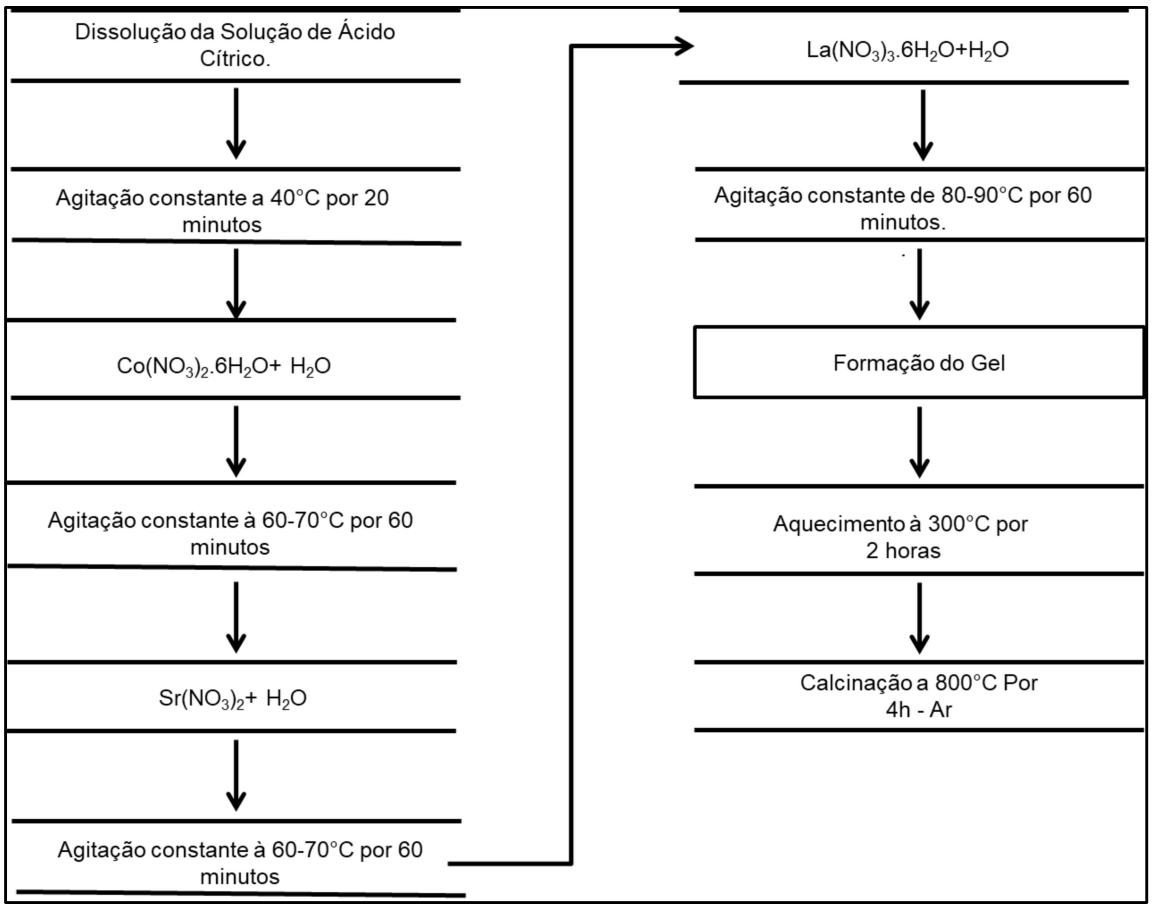
4.2 PREPARAÇÕES DOS PRECURSORES CATALÍTICOS

4.2.1 Método Citrato

As amostras de composição $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ com x = 0,0; 0,2 e 0,4, foram sintetizadas pela rota citrato. Neste método, á uma solução de ácido cítrico, mantida sob agitação constante e aquecimento a 45°C, foram adicionados os precursores, $Sr(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2.6H_2O$ e $La(NO_3)_3.6H_2O$, em uma proporção de ácido cítrico/metal de 1,5:1. Após as adições a temperatura foi elevada para 90°C e um gel foi obtido. Este material foi levado ao forno e aquecido até 300°C numa taxa de 10°C.min^{-1}, permanecendo nesta temperatura por 2h. Os passos deste procedimento

podem ser mais bem visualizados no fluxograma de síntese (Figura 8). O sólido esponjoso formado foi macerado e então calcinado a 800°C, numa taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}, por 4h sob fluxo de ar (50 mL.min^{-1}).

Figura 8 - Fluxograma de síntese pelo método citrato das amostras L1, L8S2, L6S4 e COO.



A amostra de óxido de cobalto foi sintetizada de maneira análoga, porem utilizando apenas $Co(NO_3)_2.6H_2O$ como nitrato precursor. Os valores de massa usados durante a síntese de todos os materiais podem ser vistos no apêndice 1 deste trabalho. Para a preparação de todas as amostras foi utilizado 100 mL de água deionizada. A partir deste método foram preparadas as amostras de composição $LaCoO_3$, $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$, $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$ e Co_3O_4. Estas amostras foram denominadas L1, L8S2, L6S4 e COO respectivamente.

4.3. CARACTERIZAÇÕES E EQUIPAMENTOS

4.3.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas foram conduzidas após a etapa de pré-tratamento térmico à temperatura de 300°C. A realização desta análise teve o intuito de analisar a temperatura de decomposição dos compostos utilizados nas sínteses, como nitratos e H_2O. A partir dos dados de perda de massa foi possível obter um panorama sobre a temperatura adequada para calcinação. A análise foi realizada em um equipamento TGA-50H Shimadzu, utilizando um cadinho de platina e aproximadamente 5 mg de amostra recém preparada. O fluxo empregado foi 50 $mL.min^{-1}$ de ar e a taxa de aquecimento foi de 10°C/min de 10°C até 1000°C.

4.3.2 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas foram realizados em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, equipado com câmara para teste sob atmosfera reacional e temperatura, utilizando radiação do cobre (λ = 1,5418 Å) e coletados em um intervalo de 10° a 80°, com uma velocidade de varredura de 2°. min^{-1}. As amostras em pó foram analisadas sem nenhum tratamento prévio, com e sem atmosfera reacional de uma mistura 1% CH_4, 4% O_2 e 95% N_2, aquecidas até 800° C, sob um fluxo de 50 $mL.min^{-1}$.

O objetivo desta análise foi determinar a natureza e a estrutura cristalina dos materiais e determinar possíveis modificações estruturais ao decorrer do teste catalítico. Para interpretação dos difratogramas foi utilizado como referência, além

de trabalhos descritos na literatura específica, os padrões obtidos no banco de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCDS).

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

$$T = \frac{K\lambda}{B_{HKL}cos\theta} \qquad (12)$$

Onde:

T: tamanho médio do cristalito, em nanômetro.

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

λ= comprimento de onda da radiação empregada, em angstrom. (Cu Kα = 1,5406 Å)

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

Θ: ângulo correspondente ao pico utilizado no cálculo.

4.3.3 Medida de área Superficial Específica (BET)

A área superficial dos catalisadores foi determinada pelo método B.E.T. através de um equipamento de adsorção de nitrogênio da Quanta Chrome Corporation modelo NOVA - 2000. Posteriormente a execução das análises de B.E.T. as amostras sofreram um pré-tratamento com vácuo a 100°C durante 15 min, 200°C durante 15 min e 350°C durante 30 min.

4.3.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química das amostras foi analisada através das medidas de fluorescência de raios X. Essa técnica foi conduzida em um equipamento Shimadzu, modelo XRF-1800. As amostras foram analisadas em forma de pastilhas prensadas que consistiam de uma mistura do material a ser analisado e ácido bórico utilizado como aglutinante.

4.3.5 Microscopia Eletrônica por Transmissão (TEM)

As análises de TEM foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 2100F-200 kV de alta resolução. As medidas de microscopia eletrônica foram realizadas no modo STEM e TEM em uma emissão de campo JEOL 2100F operando a 200 kV.

As grades foram preparadas com aproximadamente 1mg de amostra. Para a preparação, misturou-se 1mg da amostra com 5 mL de acetona. Essa mistura foi colocada em ultrassom por 10 min. Após esse tempo a amostra foi pipetada na grade e seca por um dia antes da realização da análise.

Essas análises foram realizadas pelo LABNANO no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

4.3.6 Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (TPR-H_2)

A capacidade de redução das espécies presentes nas perovskitas foi acompanhada através da redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H_2). O TPR foi realizado em um micro reator de quartzo contendo 100 mg de catalisador. As amostras foram aquecidas até 1000°C, sob um fluxo de 30mL.min^{-1} de uma mistura contendo 5% de hidrogênio e 95% de hélio. Durante a análise, realizada em um espectrômetro de massas quadrupolar Balzers QMS-200, esquematizado na figura 8, foram monitorados os fragmentos relativos à m/z = 2 (H_2) e m/z = 18 (H_2O).

4.3.7 Espectroscopia na região do UV- Visível (Uv-vis DRS)

Os espectros das amostras sólidas foram registrados no Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível Shimadzu, modelo UV-2450, contendo esfera de integração ISR-2200 e acessório para medida da refletância difusa, total e especular e medidas de transmitância de líquidos e sólidos.

Através das medidas de espectroscopia de refletância difusa na região do Uv-visível (DRS) há uma interação da radiação com sólidos, neste caso os óxidos do tipo perovskita. Os resultados trazem valiosas informações a respeito da coordenação química dos metais e possíveis modificações estruturais em função das substituições promovidas.

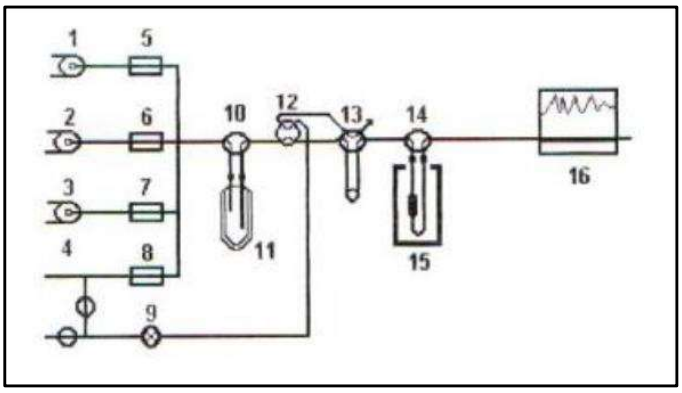
4.3.8 Avaliação Catalítica

4.3.8.1 Reação Superficial Termoprogramada (TPSR)

A avaliação catalítica dos catalisadores frente à reação de combustão catalítica foi mensurada por meio da reação superficial termoprogramada (TPSR). Esta analise foi conduzida em um micro reator de quartzo contendo 100 mg de catalisador diluídos com 100 mg de grânulos de quartzo. As amostras sem nenhum tratamento prévio foram aquecidas até 800° C, sob um fluxo de 50 $mL.min^{-1}$ de uma mistura 1% CH_4, 4% O_2 e 95% N_2. Os gases da mistura reacional foram alimentados ao reator por meio de controladores de fluxo MKS, e o reator operou a uma velocidade espacial, GHSV = 30.000 $mL.g_{cat}^{-1}\cdot h^{-1}$.Os gases oriundos da reação foram detectados utilizando-se um espectrômetro de massas quadrupolar Balzers QMS-200, esquematizado na figura 8. Durante as análises foram monitorados os seguintes fragmentos relativos aos reagentes e produtos: m/z = 15 e 16 (CH_4); m/z = 32 (O_2); m/z = 18 (H_2O); m/z =44 (CO_2) e m/z = 28 (N_2).

A unidade é constituída por um controlador de vazão com quatro canais, sendo um exclusivo para o He, gás de arraste. Os outros três canais são utilizados para controle dos fluxos dos demais gases. Cada canal tem capacidade para controlar o fluxo de dois gases.

Figura 9 - Unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas, utilizada nos experimentos de TPSR e TPR-H_2



1. Válvula de seleção de gases (canal 1)

2. Válvula de seleção de gases (canal 2)

3. Válvula de seleção de gases (canal 3)

4. Válvula de seleção de gases (canal 4, He)

5. Controlador de fluxo mássico (canal1)

6. Controlador de fluxo mássico (canal2)

7. Controlador de fluxo mássico (canal3)

8. Controlador de fluxo mássico (canal4)

9. Válvula de ajuste de fluxo para arraste dos pulsos

10. Válvula de by-pass do saturador

11. Saturador

12. Válvula de seleção (reação/pulsos)4.1.

13. Válvula de injeção de pulsos

14. Válvula de by-pass do reator

15. Forno do reator

16. Espectrômetro de massas

Capítulo 5

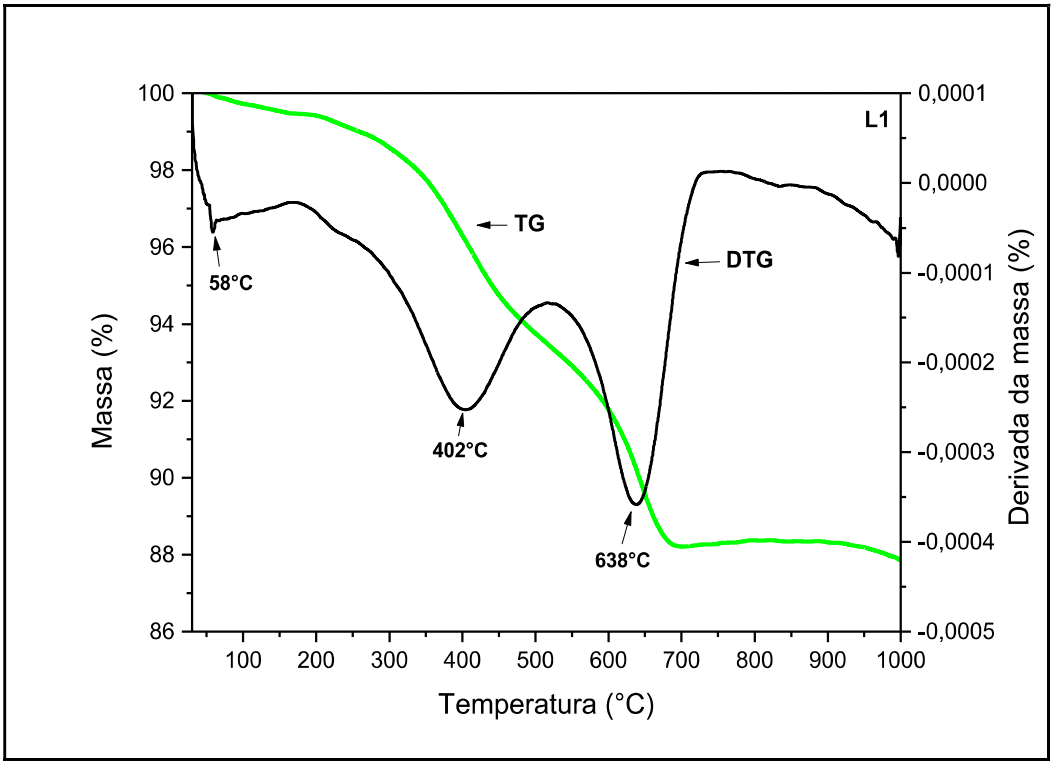
RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica foi conduzida para as amostras $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (x = 0,0; 0,2; 0,4), não calcinadas. A técnica possuiu o objetivo de investigar a decomposição térmica dos materiais e a melhor temperatura para etapa da calcinação. Os perfis apresentados mostram a porcentagem de perda de massa e sua derivada, em função da temperatura. Essas curvas representam a decomposição dos compostos percursores que levaram a formação da estrutura perovskita desejada.

Os perfis das análises termogravimétricas referentes às amostras L1, L8S2 e L6S4, podem ser observados nas figuras 10, 11 e 12 respectivamente.

Figura 10 - Perfil da análise termogravimétrica para amostra L1.



Analisando as regiões de perda de massa é possível identificar a primeira etapa de decomposição, centrada em 57°C. Essa perda de massa correspondente a menos de 1% da massa total inicial, pode ser atribuída à saída da água fisissorvida no material (POPA e KAKIHANA, 2002).

A segunda região de perda mássica, centrada em 402°C, pode ser atribuída à oxidação de compostos resultantes da decomposição de íons citrato livres provenientes dos precursores durante a síntese, resultando na liberação de CO_2 e H_2O (FJELLVÂG et. al., 1995; ROSENO et al., 2016).

Em torno de 500°C ocorre o início da terceira região de perda mássica. Este evento pode ser atribuído à decomposição dos citratos remanescentes no material, na qual há formação de CO_2. Nesta etapa também pode ocorrer à decomposição de NO_3^- residual fortemente adsorvido na superfície do sólido, resultando na liberação de NOx. Contudo, a maioria dos íons NO_3^- se decompõem durante a remoção da água no processo de secagem, outra parte importante é removida na forma de vapores de HNO_3^- (LIMA, 2008).

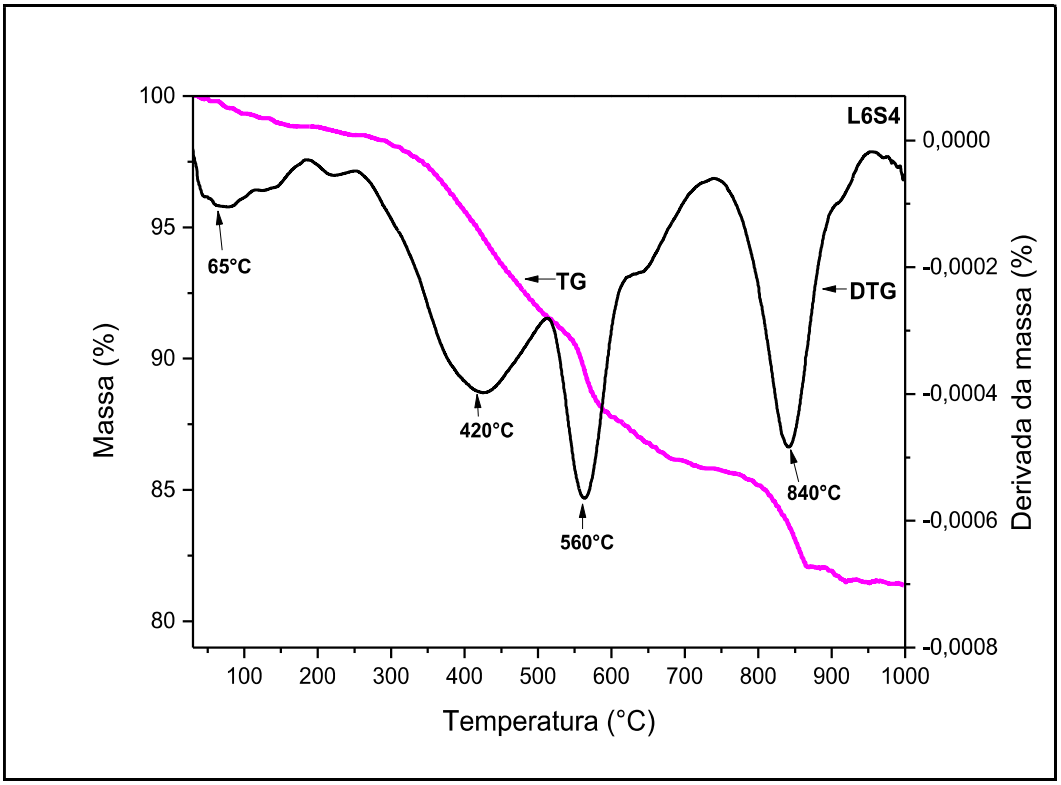
Para a amostra L1 após 700°C, ocorre um leve aumento de massa, seguido de uma perda muito sutil. Nessa etapa sugere-se a decomposição da maioria dos precursores catalíticos e a obtenção da fase perovskita.

Analisando os perfis presentes na figura 11 e 12 referentes às amostras L6S4 e L8S2, respectivamente, observa-se que as perdas de massa total foram superiores as apresentadas pela amostra L1. A amostra L6S8 indicou perda de aproximadamente 19% e uma redução em massa de 29% foi demonstrada para a amostra L8S2.

Tratando-se das regiões de perda mássica para ambas as amostras (Figura 11 e 12), observa-se que a primeira perda mássica ocorre abaixo de 100°C. Esse evento é centrado em 65°C em ambos os materiais e pode ser atribuído à saída de água fissisorvida pelos materiais.

O segundo evento, centrado a 420°C para L6S2 e a 365°C para L8S2 pode ser atribuído à oxidação de íons citrato livres provenientes dos precursores durante a síntese, resultando na liberação de CO_2 e H_2O. Esse episódio é seguido de outra perda mássica a maiores temperaturas que ocorre aproximadamente na faixa de 500°C a 650°C para L6S4 e 520°C a 680°C para L8S2. Nesses intervalos de temperatura é provável a oxidação dos citratos remanescentes no material, na qual há formação de CO_2. Assim como, a decomposição de NO_3^- residual fortemente adsorvido na superfície do sólido, resultando na liberação de NOx.

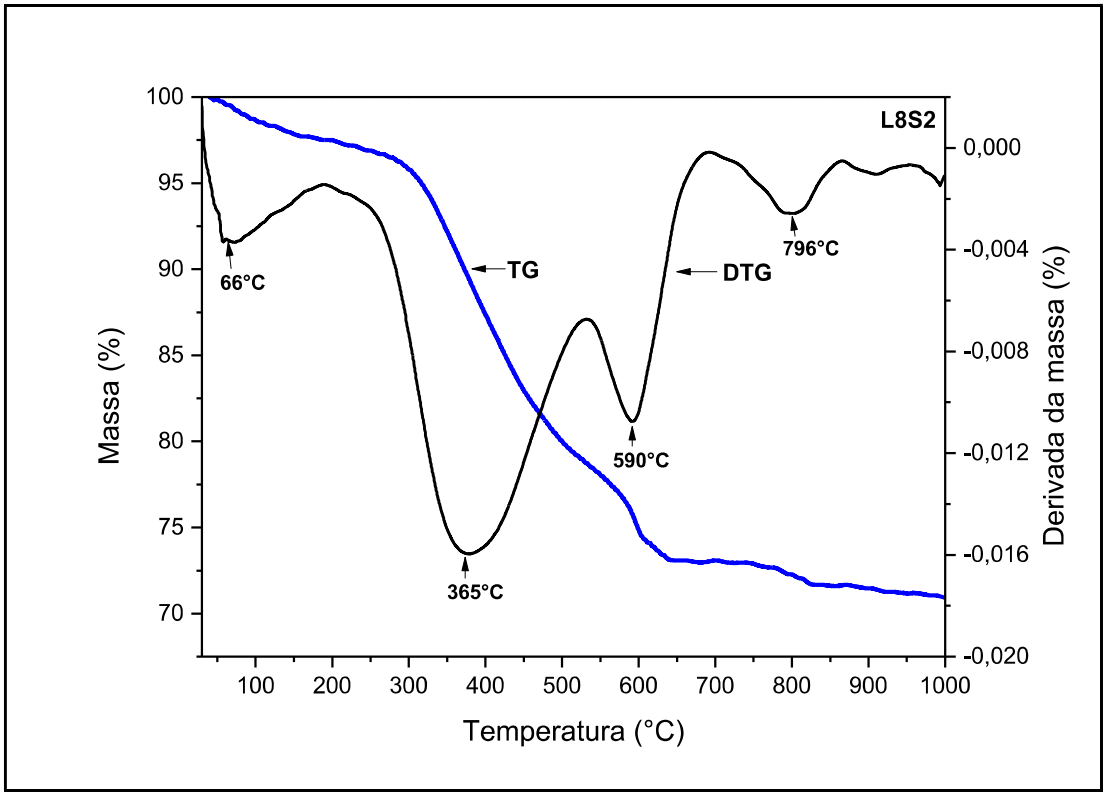
Figura 11 - Perfil da curva termogravimétrica das amostras L6S4



Para as amostras contendo estrôncio é observada uma quarta região de perda mássica a temperaturas superiores. Ocorrem na faixa de 700°C a 950°C para L6S4 e a 650°C a 840°C para L8S2. Segundo a literatura (FJELLVÂG et. al., 1995), durante a oxidação dos citratos remanescentes no material, na qual há formação de

CO_2 (produzido pela oxidação do citrato com o ar), pode haver a carbonatação da espécie La^{3+}, que é decomposta em maiores temperaturas durante a calcinação. Com base nisso, a última região de decomposição das amostras L6S4 e L8S2 correspondem à decomposição dos carbonatos provenientes da decomposição dos citratos (SILVA, 2007).

Figura 12- Perfil da curva termogravimétrica das amostras L8S2



A partir dos resultados obtidos nota-se que para as amostras L1 e L8S2 não é observado perdas mássicas significativas acima de 800°C, em geral os valores de perda para ambas as amostras representam cerca de 1% da massa inicial. Já para amostra L6S4 essa redução mássica, acima de 800°C, representou cerca de 5% em relação à massa inicial utilizada.

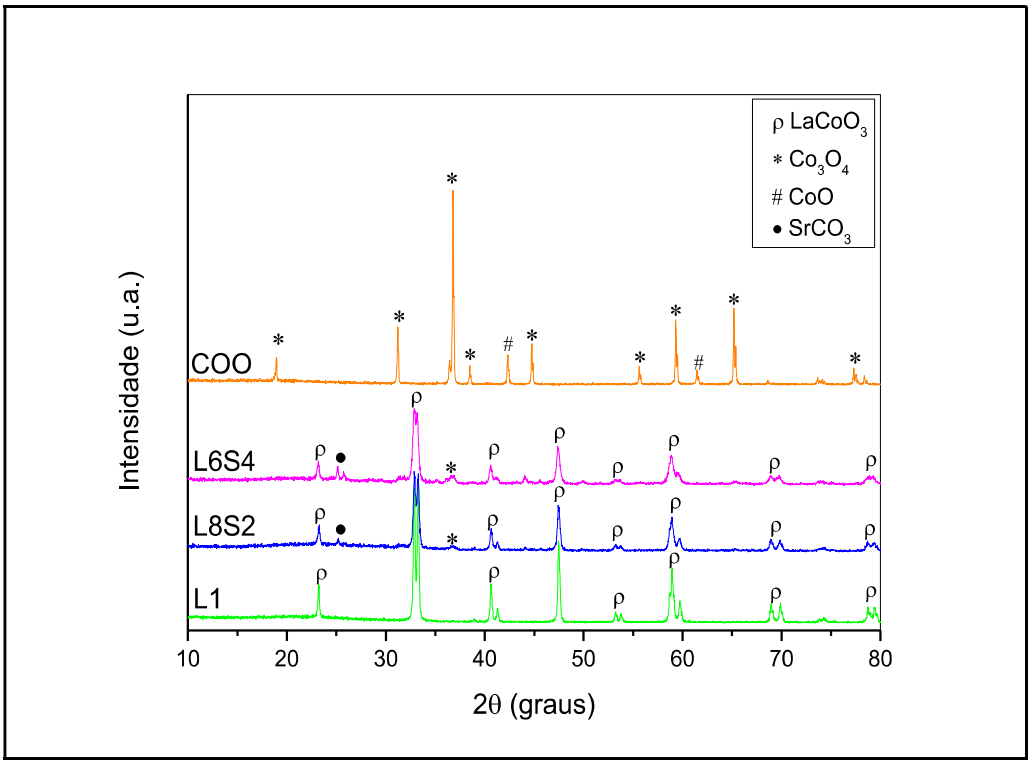
Pela necessidade de manter as condições de analise semelhantes a todas as amostras, levando em consideração o baixo decréscimo de massa para L1 e L8S2 a

temperatura de 800°C foi adotada para a calcinação de todos os sistemas estudados.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas presentes na figura 13 representam as amostras pós-calcinação e indicam que a fase perovskita foi encontrada para as amostras L1, L8S2 e L6S4. Para esses materiais percebe-se que a cristalinidade foi diminuida conforme o aumento da substituição do sitio A por estrôncio, esse fato caracteriza-se pela diminuição da intensidade dos picos com valores 2θ de 22,11; 33,06 e 47,52 característicos da estrutura perovskita.

Figura 13-Difratogramas de Raios X das amostras L1, L6S4, L8S2 e COO.



Para as amostras L1, L8S2 e L6S4 foi identificada predominantemente picos relacionados à perovskita $LaCoO_3$, com célula unitária romboédrica e grupo espacial R-3c (JCPDS 01-084-0848). Para as amostras contendo estrôncio, além da estrutura $LaCoO_3$ também foi constatada a presença de fases segregadas, referentes a Co_3O_4, de célula unitária cúbica e grupo espacial Fd-3m (JCPDS 01-073-1701). Esta mesma fase foi observada na amostra COO, onde além desta, observa-se a presença de CoO (JCPDS 01-089-7099), grupo espacial Fm-3m e célula unitária cúbica.

Nas amostras L6S4 e L8S2 foi percebido um pico com valor 2 θ = 25,01 que pode estar relacionado com a espécie $SrCO_3$ de célula unitária ortorrômbica (JCPDS 00-005-0418). Isto pode estar correlacionado à alta temperatura necessária para eliminação total de citratos iônicos, e decomposição de carbonato de estrôncio.

Tabela 2- Tamanhos de cristalitos da fase $LaCoO_3$ para as amostras L1, L8S2 e L6S4, e Co_3O_4 para amostras COO determinados pela equação de Scherrer.

Catalisador	Tamanho médio de Cristalito (nm)
COO	169
L1	41
L8S2	28
L6S4	22

O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir dos difratogramas obtidos para cada catalisador. Para o COO foi utilizado o pico mais intenso da fase Co_3O_4, porem para as perovskitas foi empregado o segundo pico de maior intensidade da fase $LaCoO_3$ com 2θ= 47,4. A escolha deste pico, para a fase $LaCoO_3$, ocorre devido ao fato do pico mais intenso ser duplo, o que dificulta o cálculo necessário para aplicação da equação de Scherrer. Os valores estão dispostos na tabela 2.

Com os resultados observa-se que as perovskitas contendo estrôncio demonstram menor tamanho de cristalito em relação à amostra L1. Além disso, todas as perovskitas apresentam tamanho médio de cristalito menor do que o óxido de cobalto, apesar de que para este óxido a fase analisada seja distinta.

Prassad e colaboradores (2012), observaram em perovskitas $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (x= 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) preparadas pelo método de complexação com EDTA que o aumento do teor de estrôncio levou a um aumento no tamanho de cristalito de 30 nm para 42 nm. Segundo o estudo o aumento é atribuído ao maior raio iônico de Sr^{2+} (131 pm) em relação ao La^{3+} (121 pm).

Em outro trabalho, realizado por Žvátora e colaboradores (2013) foi observado o comportamento oposto. Nesta pesquisa foi estudado em perovskitas $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$, preparadas pelo método sol-gel utilizando etilenoglicol, a composição química, incluindo o tamanho das partículas e como estas características influenciavam as propriedades estruturais e magnéticas dos materiais. No referido trabalho os autores atribuem a redução no tamanho de cristalito ao aumento do teor de estrôncio, pelo fato do raio maior do Sr^{2+} em relação ao La^{3+} dificultar os processos de aglutinação de partículas durante a calcinação.

O trabalho de Prassad difere dos resultados encontrados nesta pesquisa. A amostra L6S4 apresenta tamanho de cristalito menor do que L8S2 e por sua vez menor que L1. Essa tendência aponta que com o aumento do teor de estrôncio ocorre uma redução no tamanho de cristalito. Essa observação está coerente com os resultados apontados por Žvátora e colaboradores, embora a rota de síntese utilizada seja distinta.

Também foi investigado para as perovskitas a estabilidade térmica por meio da difração de DRX, esses testes foram conduzidos com as amostras pós calcinação e com as condições semelhantes ao teste catalítico, como mesma atmosfera e taxa de temperatura. Analisando os resultados dispostos no anexo deste trabalho (Anexo 3) observa-se que todas as perovskitas são estáveis termicamente, pois não apresentam modificações estruturais durante o teste. Não foi observada nenhuma fase distinta durante as análises em diferentes temperaturas.

5.3 MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Os dados dispostos na Tabela 3 indicam valores referentes à análise de área superficial específica das amostras pelo método BET. O aumento do teor de estrôncio na estrutura das perovskitas favoreceu um discreto aumento da área superficial específica das amostras L8S2 e L6S4. Por outro lado, para o catalisador COO, onde não há a estrutura perovskita, é observado um valor muito menor de área superficial específica.

Ainda que a área superficial específica das perovskitas seja baixa, já eram esperadas, pois esses materiais tendem a ter baixa porosidade (MEGARAJAN et al., 2015). Além disso, são obtidas sob elevada temperatura, necessária para a formação dos materiais cristalinos, o que resulta em um processo de sinterização e consequente redução da área superficial.

Tabela 3 Medidas de área superficial pelo método B.E.T.

Amostra	**Área superficial específica (m^2/g)**
COO	0,7
L1	5,6
L8S2	7,3
L6S4	8,3

Para amostra de óxido simples, COO, onde a estrutura perovskita é inexistente o processo de sinterização mostrou-se ainda mais significativo. Este material tende a sofrer com intensa sinterização das partículas em temperaturas superiores a 550°C (CHEN, 2015).

5.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Através da análise de fluorescência de raios X, os teores de lantânio, cobalto e estrôncio nas amostras foram avaliados e os resultados obtidos por esta técnica podem ser observados na Tabela 4.

Com base nos valores apresentados e considerando que estes foram obtidos qualitativamente, verifica-se que os teores reais estão em concordância com os teores nominais, admitindo um erro experimental de 5%. Este fato evidencia um comportamento esperado, pois segundo a literatura no método de decomposição de precursores citrato os cátions metálicos são incorporados quantitativamente ao precursor sem que perdas consideráveis sejam observadas, levando a constituição de materiais com teor de metais esperado (ARAÚJO et al, 2005).

Dentre as perovskitas analisadas a amostra L8S2 apresentou o maior teor de cobalto na estrutura, seguido por L6S4 e L1.

Tabela 4 -Valores mássicos reais e nominais das perovskitas sintetizadas.

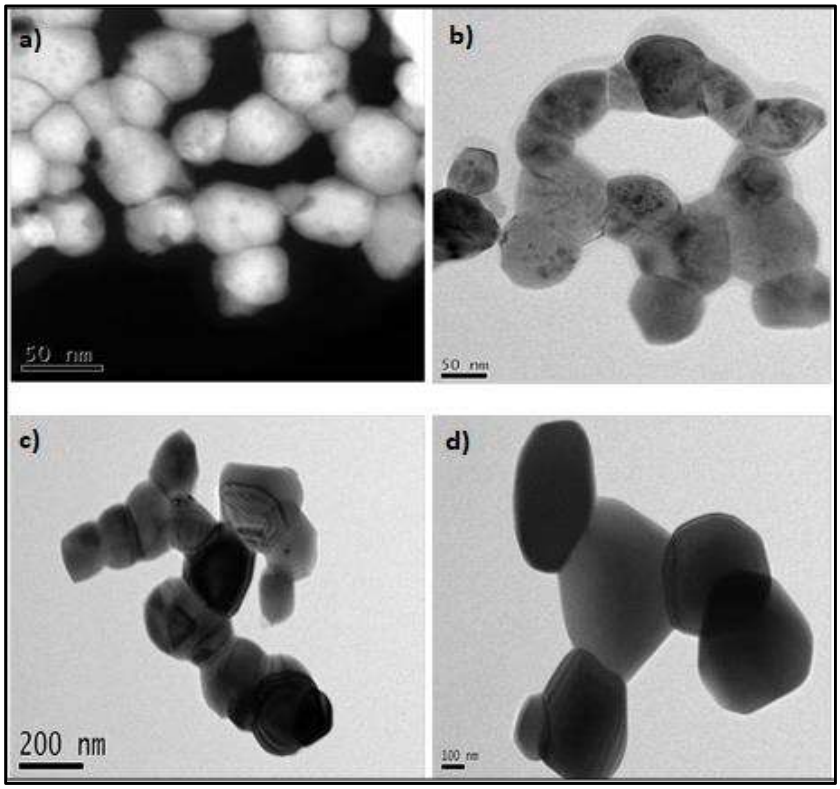
Perovskita	**Teor Nominal (%)**			**Teor Experimental (%)**		
	La	Sr	Co	La	Sr	Co
L1	56,97	---	23,35	56,27	---	24,05
L8S2	47,58	7,50	24,37	48,72	8,65	26,13
L6S4	37,32	15,69	25,49	37,68	16,03	24,79

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR TRANSMISÃO

Através das análises de microscopia eletrônica por transmissão tornou-se possível observar a estrutura morfológica dos catalisadores estudados.

As imagens dispostas na figura 14 indicam que todos os catalisadores preparados apresentam morfologia que se assemelha uma semi-esfera. Esse efeito pode ser reflexo do método de síntese, citrato amorfo, que foi semelhante para todas as amostras.

Figura 14- Imagens obtidas por microscopia eletrônica por transmissão das amostras a) L8S2, b)L6S4, c)L1 e d)COO



A figura 15 apresenta a distribuição de tamanho de partículas, obtida a partir do método de interceptação linear em diversas imagens de TEM. Vale a pena notar nos histogramas presentes na figura 15, que as distribuições são assimétricas e, portanto, é possível considerar uma distribuição log normal (CHECCA, et al.,2017). Os cálculos relativos à distribuição de tamanho de partículas estão dispostos no Anexo 1 deste trabalho. Os valores obtidos em relação aos diâmetros de partículas e encontram-se dispostos na tabela 5.

Figura 15- Distribuição de tamanho das partículas dos catalisadores produzidos a) L1; b) L8S2; c) L6S4 e d) COO.

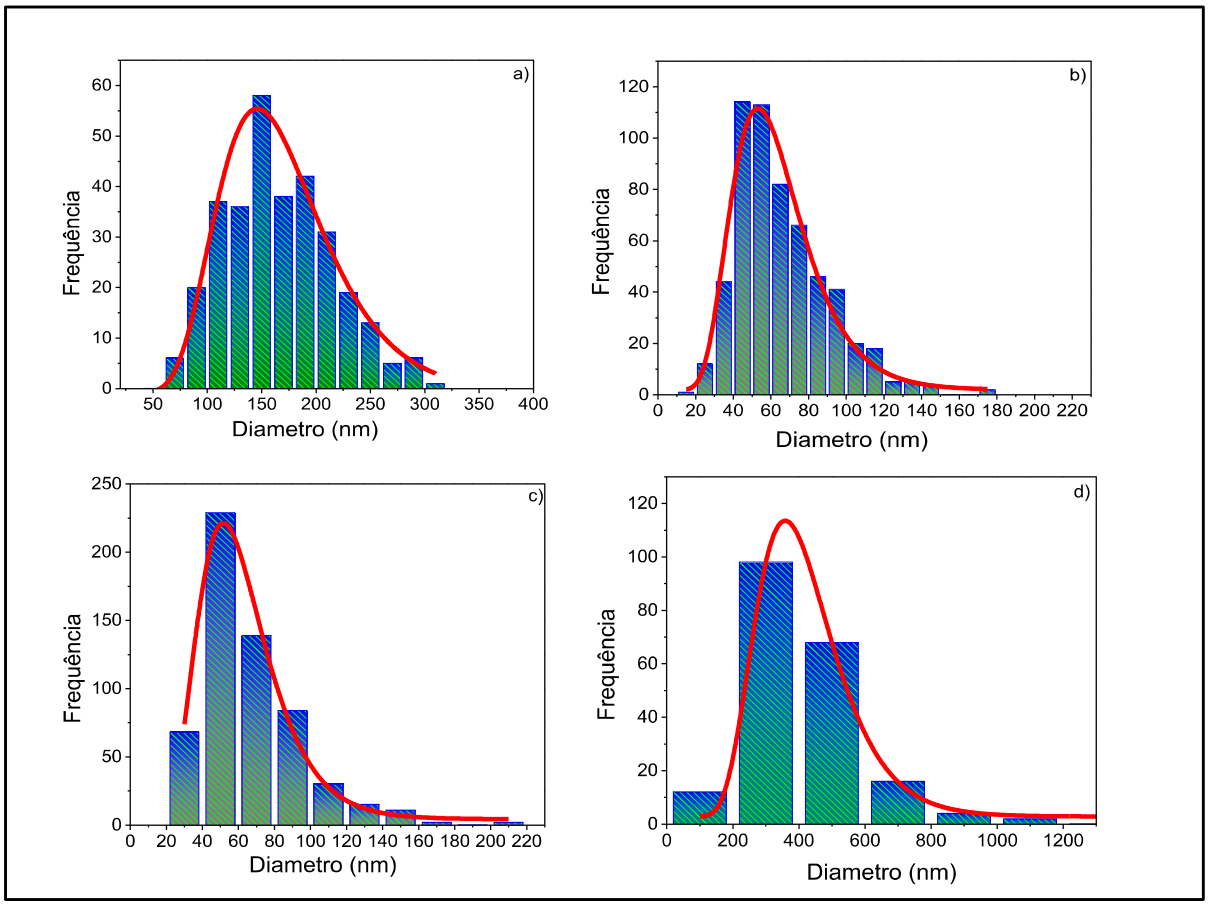


Tabela 5-Valores de tamanho de partícula <D> e diâmetro médio Dm, extraídos do ajuste log normal para os histogramas dispostos na figura 14.

Amostra	**<D> (nm)**	**D_m (nm)**
L1	171	154
L8S2	64	56
L6S4	63	55
COO	419	378

Analisando os resultados referentes à distribuição do tamanho de partículas, dispostos na tabela acima, nota-se que o sistema COO, composto por óxido de cobalto, sem estrutura perovskita representa os valores mais altos de tamanho

médio de partículas. Esse resultado pode justificar a baixa área superficial específica observada para esse catalisador, abaixo de $1m^2/g$. Essas propriedades estruturais podem ser atribuídas à tendência da espécie Co_3O_4 em sofrer sinterização severa sob temperaturas superiores a 550°C, pois a temperatura de calcinação empregada nesse material foi de 800°C (CHEN et al, 2015).

Para as perovskitas nota-se valores bem menores de tamanho médio de partículas, se relacionado com COO. Entretanto, para amostra L1, sem adição de estrôncio, esse parâmetro admite valor médio mais alto de 154 nm. Os catalisadores L8S2 seguido por L6S4 apresentam os menores tamanhos médios de partícula 56 nm e 55 nm, respectivamente.

A tendência observada para o diâmetro médio de partícula segue a mesma sequencia do valor calculado para tamanho médio de cristalito nas perovskitas. L1 indicou tamanho de cristalito de 41nm, seguido por L8S2 e L6S4, com tamanhos de 28nm e 22nm respectivamente. Isto demonstra que a adição do estrôncio na estrutura refletiu em um menor tamanho médio de partícula, assim como em menores tamanhos de cristalito.

5.6 REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO A TEMPERATURA PROGRAMADA

Os perfis de TPR-H_2 das perovskitas são apresentados na Figura 16. Baseando-se nesses resultados é possível ter informações sobre a redutibilidade do Co^{n+} nos catalisadores estudados.

É possível identificar picos característicos de redução nas perovskitas. Os localizados em menores temperaturas são denominados picos α e outros, em temperaturas mais elevadas são denominados picos β.

Os picos α, segundo a literatura (ONRUBIA-CALVO, et al., 2019; KIM, 2010 WU, 2009), se relacionam com a adsorção do oxigênio na superfície do catalisador, permitindo fazer inferências sobre a intensidade da interação do Co^{n+} com essa espécie. Outro aspecto relacionado a esse pico é a redução parcial de Co^{+3}, da seguinte maneira:

$$2Co^{+3} + O^{2-} + H_2 \rightarrow 2Co^{2+} + H_2O \qquad (13)$$

O pico β, a maiores temperaturas, pode ser atribuído à redução de Co^{+2} para Co^0, o que leva ao colapso da estrutura perovskita (WU, 2009).

Analisando os valores de temperatura, relativos às reduções em cada uma das amostras tem-se que, COO apresenta perfil diferente das perovskitas, porém atribuído às mesmas espécies químicas. Observa-se um pico de redução centrado em 437°C, atribuído à redução de Co^{3+} a Co^{2+}. Esse evento foi seguido de um ombro a 678°C, que pode ser relacionado com a redução de Co^{2+} a Co^0, pois segundo a literatura este evento ocorre em temperaturas entre 510°C a 690°C (EOM, 2011).

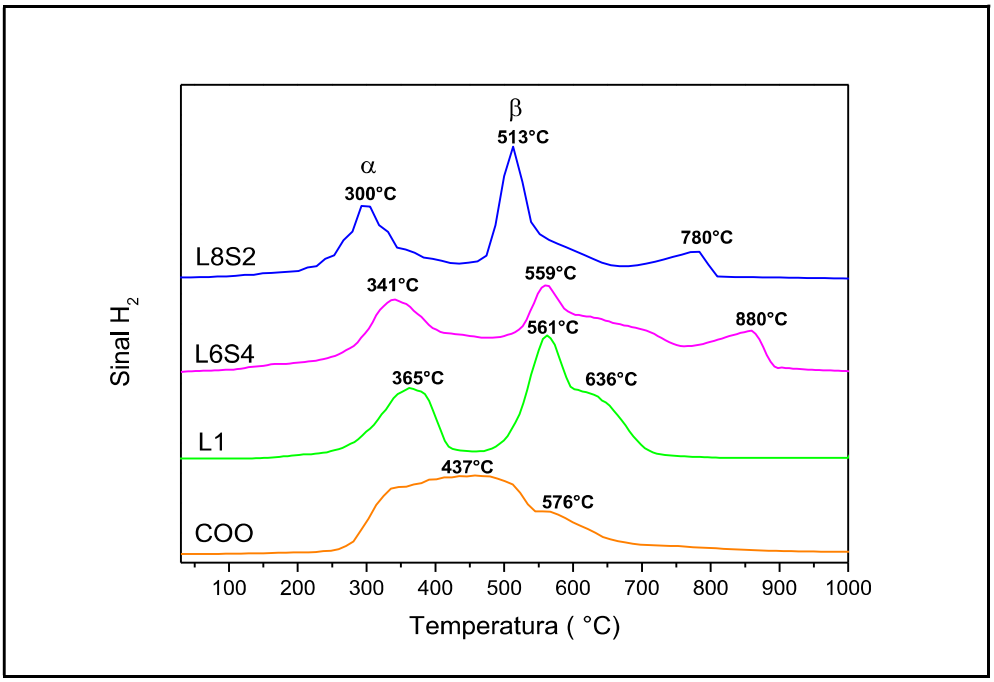
Observando a curva referente ao catalisador L1 nota-se que o pico α foi evidenciado a 365 °C, atribuído à redução da espécie Co^{3+} para Co^{2+}. Na mesma curva é possível observar o pico β a 561 °C e um ombro centrado a 636 °C, estes são relacionados à redução de Co^{2+} para Co^0 provenientes de espécies intermediárias.

As espécies intermediárias foram relatadas por Radovic e colaboradores (2008). Neste estudo foi investigada a expansão térmica da perovskita $LaCoO_3$ em atmosfera redutora utilizando técnicas termomecânicas (TMA). Diferentes estágios de redução em temperaturas distintas foram acompanhados por analises de DRX in situ e o mecanismo para a redução foi relatado. Os estudos apontam a formação de diferentes espécies intermediárias como $La_3Co_3O_8$, La_2CoO_4, $La_4Co_3O_{10}$, La_2O_3 e CoO, comprovando que esta perovskita não se reduz diretamente a Co^0 e La_2O_3, mas através da formação de intermediários com deficiência de oxigênio na estrutura. Esses eventos levam a sugerir porque um ombro foi observado na região do pico β.

Os mesmos picos de redução relativos ao cobalto foram evidenciados para as amostras L8S2 e L6S4 porem em temperaturas mais baixas, sendo que para a perovskita contendo 20% de estrôncio, essa redução na temperatura é ainda mais pronunciada.

Já que a menor temperatura do pico α pode ser relacionada com a intensidade da interação com O_2, traz indícios de que nos sistemas L8S2 e L6S4 o cobalto estabelece uma relação menos intensa como o oxigênio. Essa menor interação cobalto - oxigênio propicia que o oxigênio de rede superficial, acomodado na rede da perovskita, apresente maior mobilidade e fácil ativação. Esse aspecto é positivo para atuação de catalisadores em reações de combustão do metano (YANG e GUO, 2018).

Figura 16- Perfis TPR-H_2 das amostras L1, L6S4, L8S2 e COO.



Diante dessa análise nota-se que a amostra COO possui menor mobilidade de oxigênio, seguido de L1, pois ambas indicam maiores valores de temperatura nos primeiros estágios de redução.

Um aspecto interessante nas amostras substituídas foi que com incremento de Sr, alguns picos de redução Co^{3+} e Co^{2+} ficaram menos intensos. Esse evento ocorre devido à presença de fases segregadas nas amostras, evidenciadas pelo DRX (EOM, 2011).

Outro ponto relevante sobre os perfis de TPR-H_2 é que nos catalisadores contendo estrôncio o perfil de redução foi modificado a temperaturas mais altas, evidenciado por picos acima de 700°C. Este pico pode ser atribuído à redução de carbonato de estrôncio presente nestes precursores, o qual também foi identificado nos difratogramas de Raios X (MAGALHÃES, 2010, RYNKOWSKI, 2004).

5.7 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV- VISÍVEL COM REFLETÂNCIA DIFUSA

A técnica de DRS na região do UV-VIS (Figura 17) foi utilizada para fornecer informações a respeito da coordenação do cobalto através de transições d-d e de transferência de carga oxigênio-metal. A partir dessas informações, é possível fazer inferência sobre a geometria das espécies de cobalto na rede da perovskita e como as substituições afetam a coordenação deste metal.

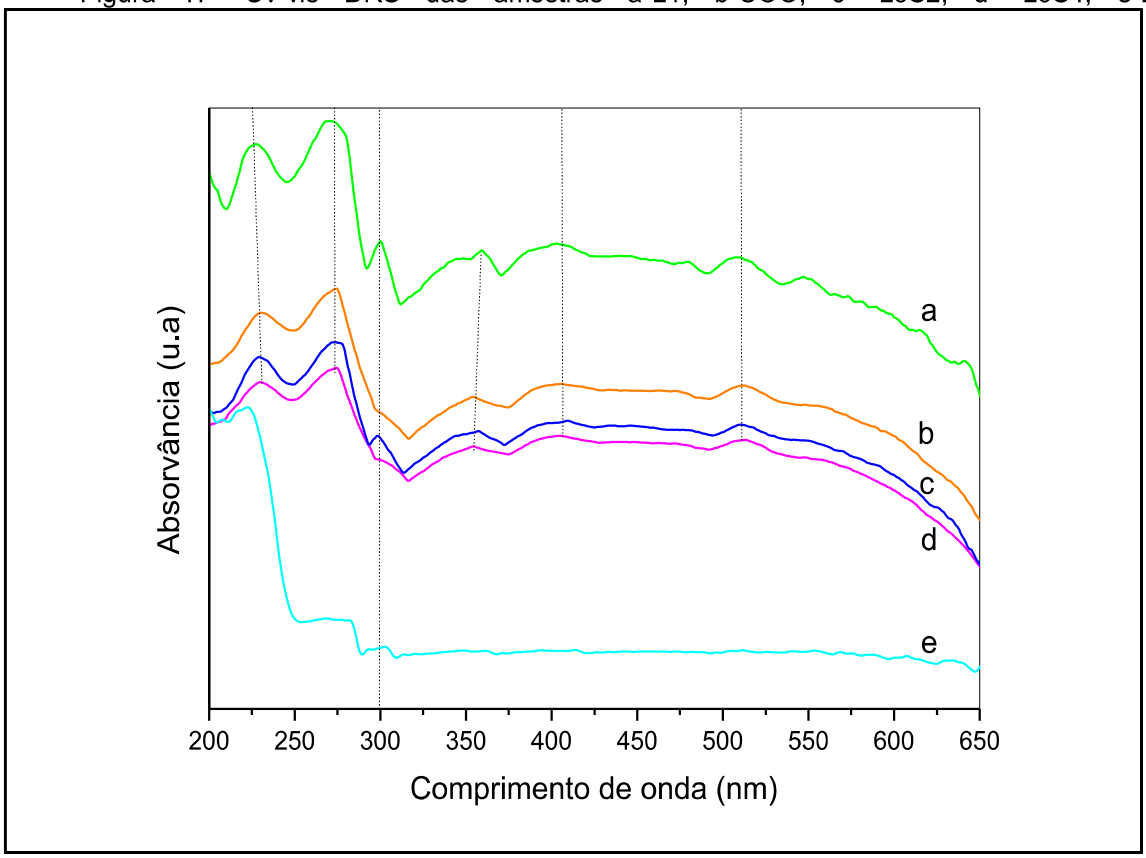
Através da análise, percebe-se que nos referidos óxidos há transições eletrônicas centradas no metal designadas como banda d-d. Ainda é possível identificar a bandas de transferência de carga do oxigênio para o cobalto, como 2p(O)→3d(Co) (WANG, et al., 2015).

Os espectros na região do ultravioleta e visível das perovskitas são apresentados na figura 17. Os resultados revelaram que as perovskitas absorveram intensamente radiação na região do ultravioleta e esta se caracteriza pela existência de bandas intensas abaixo de 300nm.

O perfil da curva para o catalisador COO e para as perovskitas L1, L8S2 e L6S4 é similar. As bandas de absorção ilustradas na região de maior energia Uv, 274 nm e 231 nm, em analogia aos estudos descritos na literatura, são atribuídas a transições eletrônicas 2p(O)→3d(Co) com o cobalto em um ambiente octaédrico (MARKSHINA, et al., 2008; MARKSHINA, et al., 2010; SURENDAR, et al., 2016).

É possível observar uma diferença significativa nas intensidades de absorbância o que se deve a interferência do La^{+3} nas perovskitas. Essa afirmação é sustentada ao comparar a curva ao redor de 300 nm em que para L8S2 e L1, onde há maior proporção de lantânio na estrutura, ocorre uma banda ilustrando um ombro no referido comprimento de onda.

Figura 17- Uv-vis DRS das amostras a-L1, b-COO, c- L8S2, d- L6S4, e-La_2O_3.



O espectro de refletância para La_2O_3, utilizado para fins comparativos, indica bandas em 300, 282, 271 e 222 nm, com intensidades de absorção menores do que

o óxido de cobalto. Na região do visível, para o catalisador COO são ilustradas bandas em 350, 400, 472, 510 e 556 nm atribuídas à transição d-d. Essa transição se refere à transferência de elétrons de orbitais d do Co^{+3}, do subnível $t_{2g} \rightarrow e_g$ característicos do cobalto em uma configuração de Co^{III} (Co^{3+} em baixo spin) e cobalto Co^{III} (Co^{3+} em alto spin),em ambiente octaédrico (MARKSHINA, et al., 2008; MARKSHINA, et al., 2010; SURENDAR, et al., 2016; WANG, et al., 2015).

Não foram observadas mudanças no ambiente químico das perovskitas, que pudessem ser atribuídas à presença de Sr^{2+}. No entanto, a presença do Co^{3+}, evidenciado pela análise, demonstra ter efeito importante na atividade catalítica das espécies, na reação de combustão do CH_4.

Wang e colaboradores (2015) desenvolveram estudos sobre uma série de catalisadores de Co_3O_4 / γ-Al_2O_3 preparados por impregnação de umidade incipiente e uma combinação de impregnação e subsequente síntese por combustão. Esses materiais foram testados para combustão catalítica de CH_4. No estudo desenvolvido observou-se que a abundância de Co^{3+} na superfície dos catalisadores, assim como sua fácil redução em Co^{2+} e Co^{3+} a baixas temperaturas, foram os fatores determinantes para o excelente desempenho catalítico dos catalisadores na combustão de CH_4.

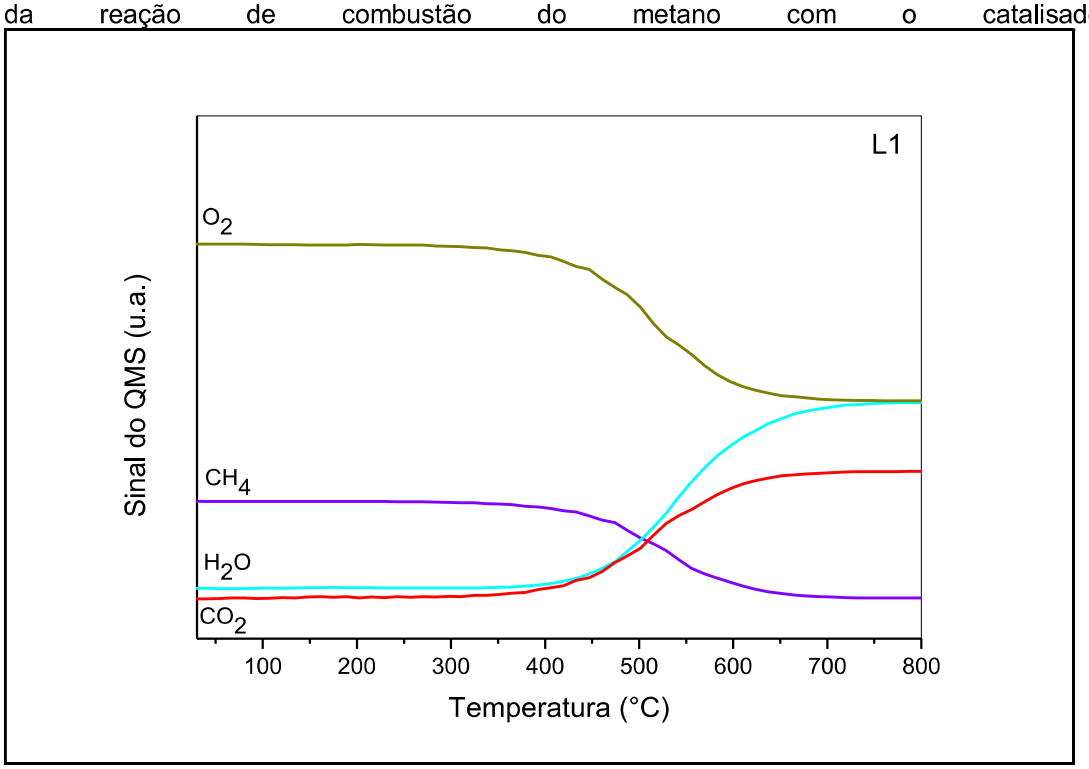
Segundo estudos presentes na literatura (BAHLAWANE, 2006) a combustão do CH_4 segue um mecanismo de Mars-van Krevelen, que envolve dois passos irreversíveis. Primeiramente, o CH_4 reage com o oxigênio da superfície do catalisador resultando em sua oxidação e a formação de vacância de oxigênio no catalisador de cobalto. O segundo passo, consiste na regeneração da vacância de oxigênio, pelo oxigênio presente na fase gasosa. O mecanismo de Mars-van Krevelen indica a importância de um dissipador de elétrons efetivo, isto é, em termos de redução de Co^{3+} para Co^{2+} na estrutura, para abrigar o excesso de elétrons na formação de CO_2, até ser reoxidado por O_2.

5.8 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

5.8.1 Reação Superficial Termoprogramada

A Figura 18 abaixo ilustra as curvas que representam os perfis dos fragmentos de massa m/z = 15, 18, 32 e 44, correspondentes ao CH_4, H_2O, O_2 e CO_2 ao longo da reação de combustão do metano com o catalisador L1. Esses perfis foram obtidos através da reação superficial termoprogramada (TPSR) e mostram claramente o consumo de CH_4 e O_2 dando origem a H_2O e CO_2. Os perfis obtidos com os catalisadores L8S2, L6S4 e COO são bastante semelhantes e estão ilustrados em anexo.

Figura 18- Perfis dos fragmentos de massa, correspondentes ao CH_4, H_2O, O_2 e CO_2 ao longo da reação de combustão do metano com o catalisador L1.



A conversão do metano foi calculada por meio da equação 14, na qual X_A representa o sinal do fragmento de massa m/z = 15 registrado no espectrômetro de massas (proporcional à concentração do metano), X_{Ao} representa o sinal inicial, registrado na alimentação, para o mesmo fragmento de massa e X a conversão do metano.

$$X = \frac{X_{Ao} - X_A}{X_{Ao}} = 1 - \frac{X_A}{X_{Ao}} \qquad (14)$$

Figura 19- Curvas de conversão do metano em função do aumento da temperatura obtidas com os catalisadores L6S4, L1, L8S2 e COO.

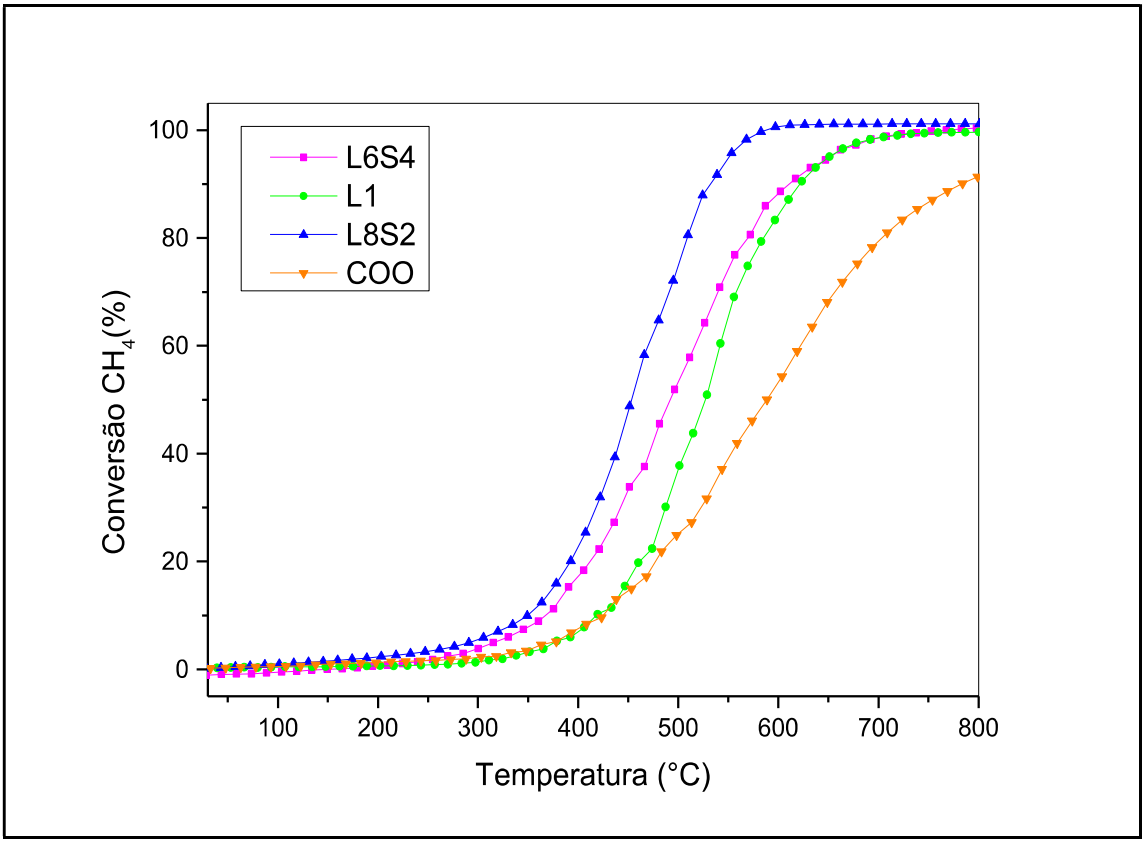


Tabela 6-Temperatura de ignição e energia de ativação da reação de combustão do metano, obtidos através dos catalisadores COO, L1, L8S2 e L6S4.

AMOSTRA	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{40\%}$ (°C)	Ea (Kj)
L1	418	505	77
COO	416	553	52
L6S4	368	470	46
L8S2	348	437	40

T-temperatura de isoconversão, Ea - energia de ativação.

De acordo com os perfis dispostos (Figura 19), observa-se que todos os catalisadores são ativos para a reação de combustão do metano. Além disso, percebe-se que o estrôncio na estrutura exerceu uma forte influência sobre o comportamento catalítico dos sistemas obtidos. A Tabela 6 mostra as temperaturas de isoconverção da reação a 10% e a 40% para cada um dos catalisadores. Os resultados obtidos indicaram que a temperatura de ignição mostrou-se distinta a depender do catalisador utilizado.

A temperatura de ignição é considerada como uma medida da atividade catalítica. O catalisador que apresenta a menor temperatura de ignição é considerado como o mais ativo. Dessa maneira pode-se concluir que a atividade catalítica, no que diz respeito à conversão, aumentou na seguinte sequência: COO < L1 < L6S4< L8S2.

Estes resultados ilustram que as perovskitas que apresentaram estrôncio na estrutura são mais ativas frente à reação de combustão do metano. Além de que, a área superficial para estas espécies, não reflete diretamente no desempenho catalítico, uma vez que ambas as amostras têm baixas áreas superficiais. A atividade catalítica nesses sistemas pode estar relacionada com a maior mobilidade de oxigênio superficial apresentado pelos catalisadores, o que foi sugerido pela maior redutibilidade demonstrada pela análise de TPR-H_2. Outro aspecto que pode ter influenciado o desempenho catalítico desses materiais é o tamanho médio de partículas e o tamanho médio de cristalito que mostrou-se menor para ambas amostras.

Valores de energia de ativação foram obtidos a partir do cálculo das constantes cinéticas em cada temperatura, seguido da aplicação desses valores na região de linearidade da equação de Arrhenius, considerando valores de conversão de até 20% Os cálculos realizados são mostrados a abaixo e os gráficos obtidos podem ser vistos na figura 20.

Considerando que a reação de combustão é de primeira ordem em relação ao metano, a expressão para a constante cinética é dada por:

$$K = -\frac{F}{PW}\ln(1 - X) \quad (15)$$

Na qual:

F = fluxo molar do metano ($3{,}66.10^{-7}$ $mol.s^{-1}$)

P = pressão (1 atm)

W = massa do catalisador (0,10g)

X = conversão do metano

Em posse dos dados de constante cinética em cada temperatura, estas foram aplicadas na Equação de Arrhenius construindo-se curvas lnk vs 1/T (Figura 20), a partir das quais foram obtidos os valores de energia de ativação para cada sistema catalítico. Esses valores estão dispostos na tabela 5.

$$lnk = \ln A - \frac{Ea}{RT} \qquad (16)$$

Na qual:

k = constante cinética numa dada temperatura (s^{-1});

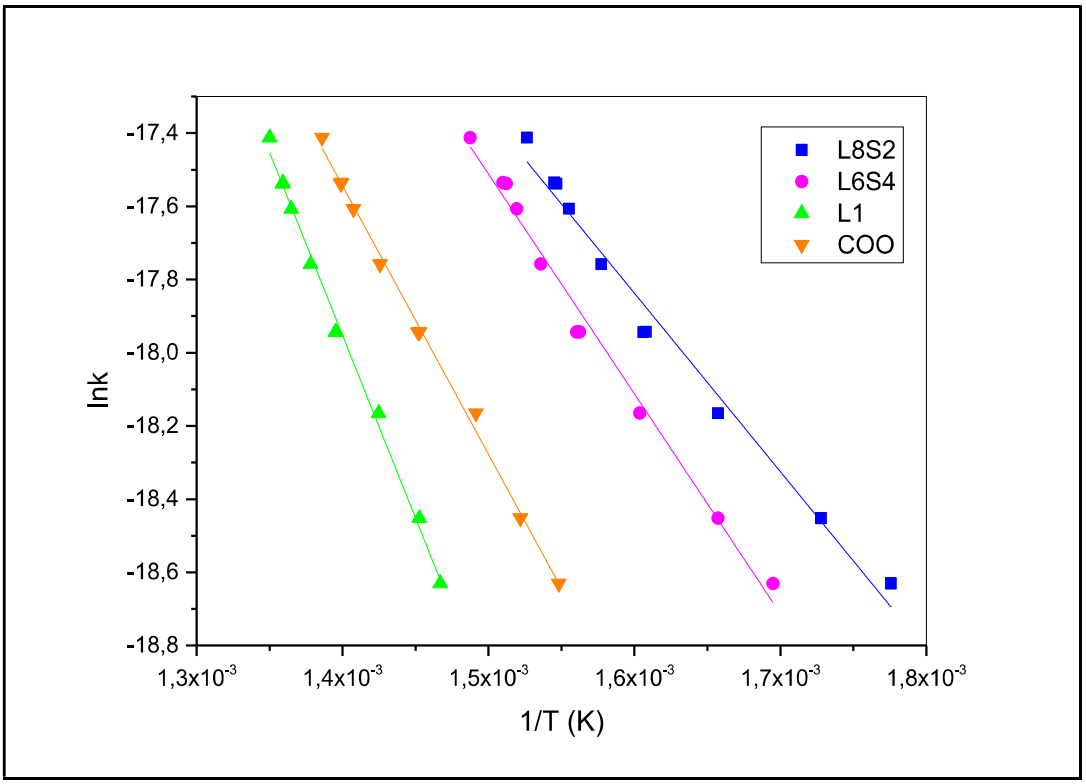
A = fator pré-exponencial (s^{-1});

Ea = energia de ativação ($J.mol^{-1}$);

R = constante real dos gases (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$);

T = temperatura (K).

Figura 20 Gráficos de Arrhenius da constante k para cada um dos catalisadores.



Com os valores de energia de ativação para cada um dos sistemas estudados foi possível obter mais informações sobre o desempenho catalítico dos materiais. Nota-se que as amostras L6S4 e L8S2 indicam os menores valores de Ea, apoiando os resultados demostrados pela temperatura de ignição, porem as amostras L1 e COO divergem desses resultados.

Para os sistemas L1 e COO abaixo de 20% de conversão, onde o regime controlado pela cinética, os parâmetros de temperatura e conversão são

semelhantes, o que pode ter levado a obtenção de uma energia de ativação maior para o catalisador COO. Esse aspecto demostra que se considerado apenas os parâmetros cinéticos, o catalisador COO tem atividade semelhante à perovskita.

Observando o valor de área superficial específica da amostra COO, 0,7 $g.m^3$ e tamanho médio de partículas de 419 nm percebe-se que esses parâmetros foram relevantes, assim como a presença da estrutura perovskita, para determinação do desempenho na reação de combustão. Esses aspectos aparentemente limitaram o desempenho catalítico, mesmo essa amostra apresentando a espécie Co^{3+}, relacionada com a maior atividade nos catalisadores de cobalto.

A afirmação supracitada pode ser sustentada pelo fato de que para valores maiores de conversão o sistema catalítico passa a ser controlado, também, pela transferência de massa. Nesta etapa as características texturais do catalisador tem muito mais efeito (MEGARAJAN, et al., 2015).

Os valores de Energia de ativação apenas, não revelam o real desempenho dessas amostras. L1 se mostrou mais adequada para atuação na combustão catalítica, principalmente devido a menores temperaturas em maiores conversões, ilustrado por $T_{40\%}$ de 505°C se comparado com COO que indicou temperatura em $T_{40\%}$ de 553°C.

Analisando um panorama geral percebe-se que amostras com menores diâmetros médios de partículas e tamanhos de cristalitos, representam melhores desempenhos catalíticos na reação de combustão catalítica do metano. A maior redutibilidade das espécies de cobalto na superfície catalítica também demostram efeitos relevantes. Esses aspectos positivos a atividade catalítica foram observados predominantemente nas perovskitas substituídas por estrôncio, sendo que a perovskita com 20% de substituição indica os menores valores de temperatura de isocoversção e energia de ativação.

Capítulo 6

CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados pelos sistemas catalíticos aplicados à combustão catalítica do metano é possível concluir que:

- ✓ O método de preparo via rota citrato proporcionou a obtenção de perovskitas com o teor de metais adequado, porém foram observadas fases segregadas nas amostras L8S2 e L6S4.
- ✓ As perovskitas preparadas neste trabalho demonstram boa estabilidade térmica, uma vez que não demonstram modificações na estrutura cristalina quando submetidas à temperatura e atmosfera reacional.
- ✓ Todos catalisadores estudados se mostraram ativos a reação de combustão catalítica do metano.
- ✓ Foi constatada a presença do Co^{3+}, evidenciado pela análise de Uv-vis DRS e a fácil redutibilidade desses íons, ilustrada pelo TPR-H_2, demonstram influencias ao desempenho catalítico dos materiais. Deste modo, a amostra L8S2 apresenta a melhor atividade, seguido de L6S2 e L1, COO indica menor desempenho.
- ✓ A redutibilidade dos catalisadores, expressa pelo TPR-H_2, tem relação com uma maior disponibilidade de oxigênio de rede, logo esta análise pode ser utilizada para avaliar qualitativamente a atividade catalítica dos catalisadores aplicados neste trabalho.
- ✓ Para amostra COO composta apenas por óxido de cobalto, a conversão foi menor, se comparado com os demais catalisadores, possivelmente devido à baixíssima área superficial específica, ao maior tamanho de partícula e cristalito, assim como a ausência da estrutura perovskita.
- ✓ A presença do estrôncio na rede perovskita mostrou-se positiva à atividade catalítica das espécies. A dopagem mostrou-se mais efetiva na proporção de 20%.

Perspectivas Futuras

Futuramente espera-se executar a técnica de Espectroscopia fotoeletrônica por Raios X (XPS) a 400-500°C, apos reação catalítica feita “in situ”. Essa análise apresentará a finalidade de quantificar com precisão a proporção de cada elemento na superfície dos catalisadores. Desta maneira será possível compreender melhor o motivo que levou a amostra L8S2, com menor teor de estrôncio ser mais ativa do que a amostra L6S4.

Espera-se também aplicar essas amostras em testes catalíticos, realizados em uma planta piloto em escala de bancada, com a montagem de um combustor catalítico.

REFERÊNCIAS

Alifanti, M; Kirchnerova, J.; Delmon, B., Effect of substitution by cerium on the activity of $LaMnO_3$ perovskite in methane combustion, **Applied Catalysis A: General,** v. 245, p. 231-244, Jun. 2003.

Araújo, G.C et al. Characterization of precursors and reactivity of LaNi1-xCoxO3 for the partial oxidation of methane. **Catalysis Today**, v. 107-108, p.906-912, Oct. 2005.

Athayde, D.D. et al., Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods, **Ceramics International**, v. 42, p. 6555-6571, May 2016.

Auer, R; Thyrion, F.C., Kinetics of the Total Oxidation of Methane over a $La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_3$ Perovskite Catalyst, **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 41, p. 680-690, Jan. 2002.

Bahlawane, N., Kinetics of methane combustion over CVD-made cobalt oxide catalysts, **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 67, p. 168–176, Jun.2006.

Balanço Energético Nacional 2018: Ano base 2017, **Empresa de Pesquisa Energética**. – Rio de Janeiro: EPE, 2018.

Boletim Mensal De Acompanhamento Da Indústria De Gás Natural, **Ministério de Minas e Energia** - MME, edição n° 143, Jan. 2019.

Braga, A.N.S. et al., Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60–73, Jul. 2014.

Brandão, S. T; Simplício, L.M.; D. Domingos. Catalytic combustion of methane: The effect of cerium on palladium alumina catalysts. Chia Laguna, Cagliari, Sardinia, p 11-15, Sept. 2011.

CELSE, Centrais Elétrica de Sergipe. Disponível em <https://celse.com.br/apresentacao> Acesso em 04 de abril de 2019.

Checca, N.R. et al., Phase composition and growth mechanisms of half-metal Heusler alloy produced by Pulsed Laser Deposition: From core-shell nanoparticles to amorphous randomic clusters, **Materials Chemistry and Physics**, v. 196 , p. 103-108, Apr. 2017.

Chen, J. et al, Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion, **Catal. Surv. Asia**, v. 19, p. 140-171, Aug. 2015. Disponível em <DOI 10.1007/s10563-015-9191-5> Acesso em 15/02/2019.

CIfà, F.,et al., Catalysts based on $BaZrO_3$ with different elements incorporated in the structure I: $BaZr_{(1-x)}Pd_xO_3$ systems for total oxidation, **Applied Catalysis B**, v. 46, p. 463–471, 2003.

Dallago. R.M.; Baibich, I.M.; Gigola, C. Catalisador Pd/ γ-Al2O3: Efeito do tamanho de partícula na atividade catalítica para combustão do CH4. **Química Nova**, São Paulo, n. 6, v. 28, p. 952-956, Ago. 2005.

Domingos, D. et al., Catalisadores suportados por paládio na combustão de metano. Comparação de suportes de alumina e zircônia, Quím. Nova, v.35, n. 6, p. 1118-1122, Mai. 2012.

Eguchi, K; Arai, H., Recent advances in high temperature catalytic combustion, **Catalysis Today**, v. 29, p. 379-386, 1996.

Eom. H-J., Catalytic combustion of hydrogen over $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ + Co_3O_4 and $LaMn_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ under simulated MCFC anode off-gas conditions. Journal of **Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 343, p. 48-51. Ago. 2011.

Faramawy, S. et al., Natural gas origin, composition, and processing: A review, **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 34, p. 34-54, Jun. 2016.

Farhanga, Y.; Taheri-Nassaja E.; Rezaei M., Pd doped $LaSrCuO_4$ perovskite nano-catalysts synthesized by a novel solid state method for CO oxidation and Methane combustion, **Ceramics International**, v.44, p. 21499–21506, Aug. 2018.

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

Gallucci, K. et al., Catalytic combustion of methane on BaZr(1−x)MexO_3 perovskites synthesized by a modified citrate method. **Catalysis Today**, v. 197, p. 236-242, 2012.

Gangurde, L.S. et al., Synthesis, characterization, and application of ruthenium-doped $SrTiO_3$ perovskite catalysts for microwave-assisted methane dry reforming, **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification,** v. 127, p. 178-190, May 2018.

Giroir-Fendler, et. al.,Synthesis of oxide supported $LaMnO_3$ perovskites to enhance yields in toluene combustion. **Applied Catalysis B: Environmental.** V. 180, p. 29-37, Jun.2016.

Guo, X. et al, Synergistic Combination of Plasma Sputtered Pd-Au Bimetallic Nanoparticles for Catalytic Methane Combustion. **Journal of Physical Chemistry C**, v.115, p.11240-11246, Aug. 2011.

Heck, R.M.; Gulati, S.; Farrauto, R.J.; The application of monoliths for gas phase catalytic reactions, **Chemical Engineering Journal**, v. 82, p. 149–156, 2001.

http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.cfm acesso em 04 de abril de 2019.

Hu, W. et al., Origin of Efficient Catalytic Combustion of Methane over Co_3O_4 (110): Active Low-Coordination Lattice Oxygen and Cooperation of Multiple Active Sites, **ACS Catalysis,** v. 6, p. 5508-5519, Jul. 2016.

Hus, M. et al., Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol: Synergistic Effect of Bifunctional Cu/Perovskite Catalysts, **ACS Catalysis,** v. 9, p. 105-116, 2019.

Ismael, M; Wark, M. Perovskite-type $LaFeO_3$: Photoelectrochemical Properties and Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light Irradiation, **Catalysts**, v. 9, 342, Apr. 2019.

Jiamprasertboon, A. et al., Thermoelectric properties of Sr and Mg double-substituted $LaCoO_3$ at room temperature, **Ceramics International,** v. 40, p. 12729-12735 Sep. 2014.

Kakihana, M. Invited Review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 6, p. 7-55, 1996.

Keav, S.; Matam, S. K.; Ferri, D.; Weidenkaff, A. Structured Perovskite-Based Catalysts and Their Application as Three-Way Catalytic Converters—A Review. **Catalysts,** v. 4; p. 226-255, Jul. 2014.

Kim, C.H. et al., Strontium-Doped Perovskites Rival Platinum Catalysts for Treating NOx in Simulated Diesel Exhaust, **Science**, v. 327, p. 1624-1627, Mar. 2010.

Kucharczyk, B. et al, The effect of the calcination temperature of $LaFeO_3$ precursors on the properties and catalytic activity of perovskite in methane oxidation, **Ceramics International**, v. 45, p. 2779–2788, 2019.

Labhasetwar, N. et al, Perovskite-type catalytic materials for environmental applications, **Science and Technology of Advanced Materials,** v. 16, 2015, disponivel em <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1468-6996/16/3/036002/pdf> acesso em 16 de Agosto de 2018.

Lambinger, J. A.; Bercaw, J. E. Understanding and exploiting C-H bond activation. **Nature**, London, n. 688, v. 417, p. 507-514, May 2002.

Landi, G. et al,Transient behavior of structured LaMnO3 catalyst during methane combustion at high pressure, **Chemical Engineering Science**, v. 116, p. 350-358, 2014.

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

Li, J. et al, Influence of preparation methods of La_2CoMnO_6/CeO_2 on the methane catalytic combustion, Fuel, v. 178, p. 148–154, Aug. 2016.

Li, Z.; Hound, G. B., A Review on Complete Oxidation of Methane at Low Temperatures. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 12, p. 153-160, 2003.

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

Liu, Y. et al. Preparation of high surface area $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A=Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles used for CH_4 oxidation, **Chemical Engineering Journal**, v. 89, p. 213-221. Oct. 2002.

Lu, Y et al., Influence of the synthesis method on the structure of Pd-substituted perovskite catalysts for methane oxidation, **Catalysis Today.** v. 208, p. 42-47, Dec. 2012.

Magalhães, R. N. S. H. **Emprego de óxidos do tipo perovskita $La_{1-x}M_xCoO_3$ (M = Ce, Sr) na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (SELOX).** Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

MAKSHINA, E.V.et al. Methanol oxidation on LaCo mixed oxide supported onto MCM-41, **Catalysis Today**, v. 131,p. 427–430, 2008.

MAKSHINA, E.V.et al. Nanostructured lanthanum cobaltate: oxidation and coordination states of Co atoms, **Journal of Experimental Nanoscience,** v. 5, p. 427-437, 2010.

Megarajan, S.K. et al. Improved catalytic activity of $PrMO_3$ (M = Co and Fe) perovskites: synthesis of thermally stable nanoparticles by a novel hydrothermal method. **New J.Chem.** v. 39, p. 2342—2348, Jan. 2015.

Miller, J.; Malatpure, M. Pd catalysts for total oxidation of methane: Support effects, Applied Catalysis A: General, v. 495, p. 54–62, Feb. 2015.

Miniajluk, N. et al., $LaMnO_3$ ($La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$) Perovskites for Lean Methane Combustion: Effect of Synthesis Method. Advances in Materials Physics and Chemistry, n.12, v. 8, p. 93-215, Apr. 2018.

Morales, M; Espiell, F; Segarra, M. Performance and stability of La0.5Sr0.5CoO3-δ perovskite as catalyst precursor for syngas production by partial oxidation of methane**. International journal of hydrogen energy**, v. 39, p. 6454-6461, Mar. 2014.

Nasri, N.S. et al., Kinetic Rate Comparison of Methane Catalytic Combustion of Palladium Catalysts Impregnated onto γ-Alumina and Bio-Char, **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v.9, p. 563-569, 2015.

Okal, J.; Zawadzki, M.; Baranowska, K. Methane combustion over bimetallic Ru-Re/γ-Al_2O_3 catalysts: Effect of Re and pretreatments. Applied Catalysis B: Environmental. v.194, p. 22–31, Oct. 2016.

Onrubia-Calvo, J.A. et al. Strontium doping and impregnation onto alumina improve the NOx storage and reduction capacity of $LaCoO_3$ perovskites, **Catalysis Today,** v. 333, p. 208-218, 2019.

Pascoli, S.Di; Femi, A.; Luzzati, T., Natural gas, cars and the environment. A (relatively) 'clean' and cheap fuel looking for users, **Ecological Economics**, v. 38, p. 179-189, Aug. 2001.

Pecchi, G.; JIliberto, M.G.; Delgado, E.J.; Reaction kinetics of methane combustion over La_{1-x} Ca FeO_3 perovskites, **J. Chil. Chem. Soc**, v. 56, p. 895-900, 2011.

Penã, M.A.; Fierro, J.L.G., Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, **Chem. Rev**, v. 101, p.1981-2018, May 2001.

Ponce, S.; Peña, M.A.; Fierro, J.L.G., Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 24, p. 193–205, 2000.

Popa, M.; Kakihana, M., Synthesis of lanthanum cobaltite ($LaCoO_3$) by the polymerizable complex route, **Solid State Ionics**, v. 151, p. 251-257, Nov. 2002.

Prasad, H. D. et al., Synthesis of nano-crystalline La1–xSrxCoO3–δ perovskite oxides by EDTA–citrate complexing process and its catalytic activity for soot oxidation**, Applied Catalysis A: General**, v. 447–448, p. 100-106, Dec. 2012.

Prins, R., Eley–Rideal, the Other Mechanism, **Topics in Catalysis**, v. 61, p. 714–721, 2018.

Radovic. et al. Thermal, mechanical and phase stability of LaCoO3 in reducing and oxidizing environments. **Journal of Power Sources**, v. 184, n. 1, p. 77-83, Sept. 2008.

Rida, K; Peña, M. A.; Sastre, E.; Martínez-Arias, A. Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of $LaNiO_3$ perovskite prepared by Pechini method. **Journal of Rare Earths**, v. 30, p. 210-216, 2012.

Rocha, M. da G.; Frety, R; Lanteri, P. A Combustão Catalítica do Metano: Estudo Estatístico do Efeito das Variáveis de Preparação e Pré-Tratamento de Catalisadores de Paládio Suportado sobre a Atividade Catalítica. **Quím. Nova**, v. 24, n.2, p. 167-171, São Paulo, Mar./Apr. 2001.

Roseno, K.T.C. et al., Investigation of $LaCoO_3$, $LaFeO_3$ and $LaCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ perovskites as catalyst precursors for syngas production by partial oxidation of

methane. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 41, p. 18178-18192, Oct. 2016.

Rynkowski, J. et al., Catalytic performance of reduced la2−xsrxnio4 perovskite-like oxides for CO_2 reforming of CH_4, **Applied Catalysis** A, v. 263, p. 1–9, 2004.

Santos, H.; Silva, L. P. C.; Passos, F. B. Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano. **Revista Virtual de Química**, n. 4, v. 7, p. 1441-1468. Mar. 2015. Disponível em <http://rvq.sbq.org.br/index.php/rvq/article/viewArticle/1040> . Acesso em 01 mar. 2019

Santos, V.P.G. et al. Síntese e caracterização de perovskitas LaMnO3 e γ-alumina como catalisadores para a reação de combustão do metano. Matéria, Rio de Janeiro, [online], vol.22, suppl.1, e11913, Out, 2017. Disponível em < http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0249.>. Acesso em 23 Jan 2019.

Sebastian, M.T., ABO_3 type perovskites, **Dielectric Materials for Wireless Communication,** c. 6, p. 161-203, Jul. 2008.

Silva, P. R. N., Emprego de Óxidos tipo Perovskita nas Oxidações do Propano e CO. **Química Nova**, São Paulo, n. 1, v. 27, p. 35-41, Jan./Feb. 2004.

Silva, W.J. et al. Síntese de Manganita de Lantânio com Substituição Parcial do La por Sr pelo Método Citrato. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, p. 65 – 71, 2007.

Simplício, L. M. T., **Aplicação de catalisadores de paládio suportado em alumina na combustão catalítica do metano.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2005.

Spinicci, R. et al., Catalytic behaviour of stoichiometric and non-stoichiometric $LaMnO_3$ perovskite towards methane combustion, **Materials Chemistry and Physics,** v. 78, p. 393–399, Mar. 2002.

SURENDAR, et al. Pt doped $LaCoO_3$ perovskite: A precursor for a highly efficient catalyst for hydrogen production from glycerol**, International Journal of Hydrogen Energy,** v. 41, p. 2285-2297 Jan. 2016.

Terracciano, A.C. et al, LaCoO3 catalytically enhanced MgO partially stabilized ZrO2 in heterogeneous methane combustion, **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 90, p. 330–335, 2018.

Thampy, S. Superior catalytic performance of Mn-Mullite over Mn-Perovskite for NO oxidation, **Catalysis Today**, v. 310, p. 195-201, Jul. 2018.

Thiruvengadam, A. el al, Natural gas vehicles in heavy-duty transportation-A review, **Energy Policy**,v.122, p. 253-259, Nov. 2018.

TSAI, H. et al, Light-induced lattice expansion leads to high-efficiency perovskite solar cells, **Science**, v. 360, p. 67-70, Apr. 2018.

Vinodkumar, T.; Reddy, B.M., Catalytic Combustion over Cheaper Metal Oxides, **Nova Science Publishers**, Inc., Mar. 2011. Disponível em https://www.researchgate.net/publication/286179231> acesso em 10 de abril de 2019.

Wang, Q. et al., Synthesis, characterization, and catalytic evaluation of Co_3O_4/γ-Al_2O_3 as methane combustion catalysts: Significance of Co species and the redox cycle, **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 168–169, p. 42-50, Jun. 2015.

Wang, X. et al., Enhanced CO catalytic oxidation by Sr reconstruction on the surface of $La_xSr_{1-x}CoO_{3-\delta}$. **Science Bulletin**, v. 62, p. 658–664, Mar 2017.

Wang, Y. et al., Nanocasted synthesis of mesoporous $LaCoO_3$ perovskite with extremely high surface area and excellent activity in methane combustion, **Journal Physics Chemistry,** v. 112, p. 5293–15298, Jul. 2008.

Wang, Y. et al., The controlled disassembly of mesostructured perovskites as an avenue to fabricating high performance nanohybrid catalysts, **Nature**, n. 15553, v. 8, May. 2017. Disponível em < DOI: 10.1038/ncomms15553> Acesso em 07 Feb. 2019.

Wu, Y. et al., Catalytic reduction of NO by CO over B-site partially substituted $LaM_{0.25}Co_{0.75}O_3$ (M = Cu, Mn, Fe) perovskite oxide catalysts: The correlation between physicochemical properties and catalytic performance, **Applied Catalysis A: General,** v. 568, p. 43-53. Nov. 2018.

Wu, Y.; Luo, L.; Liu, W. Effect of stoichiometric ratio of organic fuel to oxidizer on performance of $La0_{.8}Sr_{0.2}CoO_3$ catalysts for CH4 combustion, **Reaction Kinetics and Catalysis Letters,** v. 97, p. 59-67. Jun. 2009.

Xiang, X-P. et al. Catalytic combustion of methane on $La_{1-x}Ce_xFeO_3$ oxides. **Applied Surface Science,** v. 276, p. 328-332, Mar. 2013.

XU, P. et al., Catalytic performance enhancement by alloying Pd with Pt on ordered mesoporous manganese oxide for methane combustion, Chinese Journal of Catalysis, n. 1, v. 38, p 92-105, Jan. 2017.

Yang, J.; Guo, Y. Nanostructured perovskite oxides as promising substitutes of noble metals catalysts for catalytic combustion of methane, Chinese Chemical Letters, n. 2, v. 29, p. 252-260, Feb. 2018.

Yang, X. et al, Surface tuning of noble metal doped perovskite oxide by synergistic effect of thermal treatment and acid etching: A new path to high-performance catalysts for methane combustion, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 239, p. 373–382, Aug. 2018.

YI, Z. et al., Will organic–inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications, **Nanoscale Adv.,** v. 1, p. 1276–1289, Jan. 2019.

Zasada, F. et al., Total Oxidation of Lean Methane over Cobalt Spinel Nanocubes Controlled by the Self-Adjusted Redox State of the Catalyst: Experimental and Theoretical Account for Interplay between the Langmuir-Hinshelwood and Mars–Van Krevelen Mechanisms, **ACS Catalysis**, v. 7, p. 2853-2867, Mar. 2017.

Zaza, F. et al, Catalytic combustion of methane by perovskite-type oxide nanoparticles as pollution prevention strategy, **AIP Conference Proceedings**, v. 1749, 2016. Disponível em <doi: 10.1063/1.4954486> Acesso em 01/02/2019.

Zhang, X. et al., Structural Properties and Catalytic Activity of Sr-Substituted $LaFeO_3$ Perovskite, **Chinese Journal of Catalysis,** v. 33, p. 1109-1114, Jul.–Aug. 2012.

Zhao. X. et al, In-situ reduction-derived Pd/ 3DOM $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$: Good catalytic stability in methane combustion, **Applied Catalysis A**, v. 568 p. 202–212, 2018.

Zhu, C. et al, Solution combustion synthesis of $LaMO_3$ (M [Fe, Co, Mn) perovskite nanoparticles and the measurement of their electrocatalytic properties for air cathode, **International Journal of hydrogen energy**, v. 38, p. 13238 – 13248, Aug. 2013.

Zhu, J. et al. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis, ACS Catalysis, (9), p. 2917-2940, Jul. 2014.

Zou, X. et al. Enhanced methane combustion performance over $NiAl_2O_4$-interface-promoted Pd/ γ-Al_2O_3. **Journal of Catalysis**. v. 338; p. 192–201, Jun. 2016.

Žvátora, P. et al. Influence of surface and finite size effects on the structural and magnetic properties of nanocrystalline lanthanum strontium perovskite manganites, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 204, p. 373-379, Aug. 2013.

ANEXO

1 CÁLCULOS RELATIVOS À DISTRIBUIÇÃO LOG NORMAL:

$$f(D) = \frac{A}{\sigma D\sqrt{2\pi}} \exp\{-\frac{[\ln(D)-\mu]^2}{2\sigma^2}\} \qquad (1)$$

onde D é o tamanho das nanopartículas, A é a amplitude e os parâmetros μ (localização) e σ (escala) definem o tamanho médio das nanopartículas:

$$\langle D \rangle = e^{u+\sigma^2/2}$$

O mais provável valor para nanopartícula:

$$Dm = e^{u-\sigma^2}$$

APÊNDICE

1 VALORES DE MASSA E VOLUME UTILIZADOS PARA SINTESE DE TODOS OS CATALISADORES, ATRAVÉS DO MÉTODO CITRATO

Tabela A1- Valores de massa dos precursores utilizados para síntese dos catalisadores

Amostra	Massa dos precursores (g)			
	Sr	Co	La	Ácido Cítrico
L1	------	11,9350	17,7585	12,9636
L8S2	1,8120	12,4595	14,8304	13,4909
L6S4	3,7906	13,0315	11,6339	14,1214
COO	------	12,2642	------	12,1498

Para todas as sínteses foram utilizados 100 mL de água destilada.

2 PERFIS DOS FRAGMENTOS DE MASSA, CORRESPONDENTES AO CH_4, H_2O, O_2 E CO_2 AO LONGO DA REAÇÃO DE COMBUSTÃO PARA OS CATALISADORES COO, L2S8 E L6S4

Figura A21 Perfis dos fragmentos de massa, correspondentes ao CH_4, H_2O, O_2 e CO_2 ao longo da reação de combustão do metano com o catalisador COO.

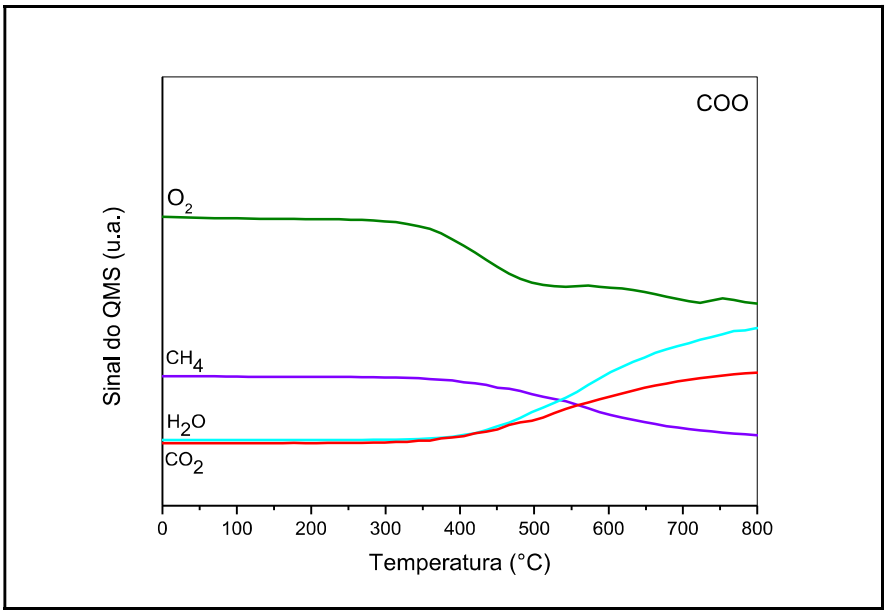


Figura A 22 Perfis dos fragmentos de massa, correspondentes ao CH_4, H_2O, O_2 e CO_2 ao longo da reação de combustão do metano com o catalisador L8S2.

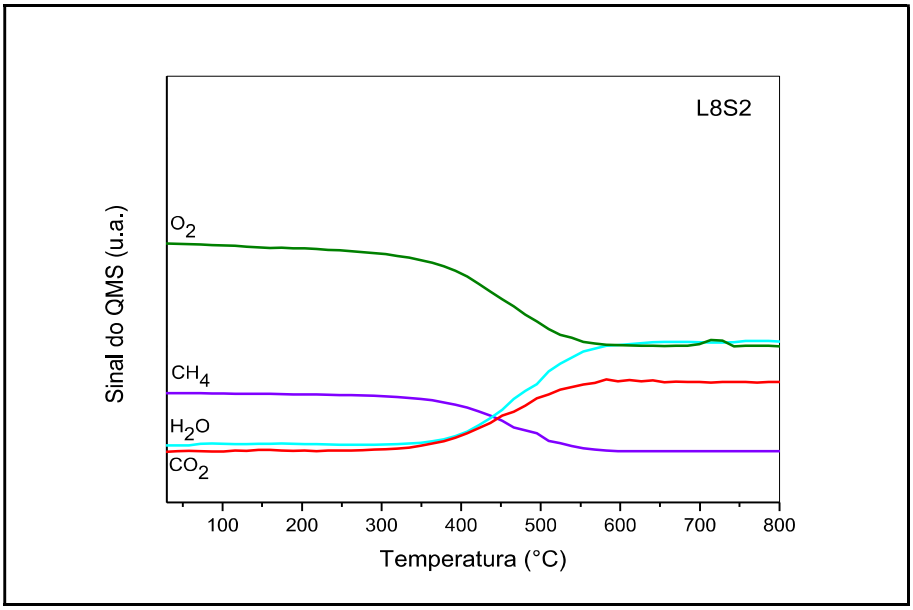
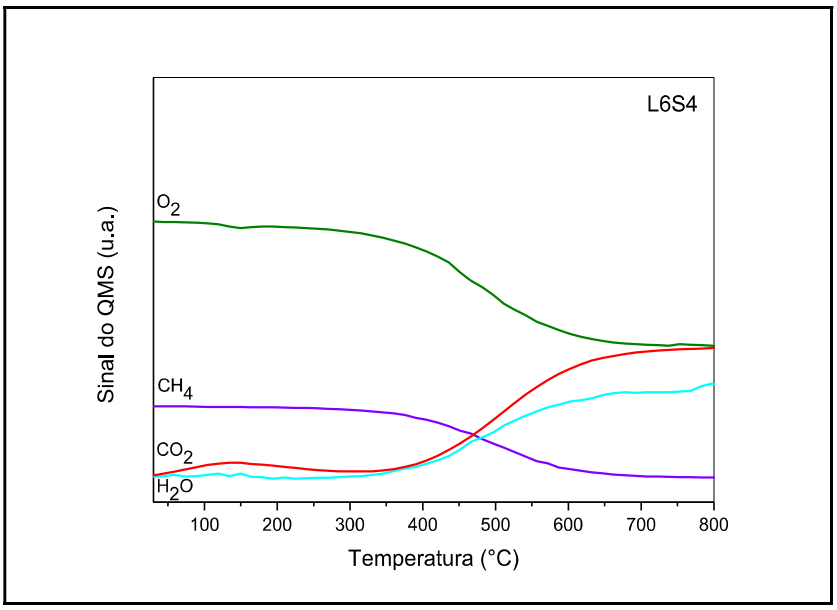


Figura A 23 Perfis dos fragmentos de massa, correspondentes ao CH_4, H_2O, O2 e CO_2 ao longo da reação de combustão do metano com o catalisador L6S4.



3 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS PEROVSKITAS OBTIDAS SOB TEMPERATURA E ATMOSFERA DE N_2 95%,O_2 4% E CH_4 1%,

Figura 24 Difratograma com temperatura da amostra L1.

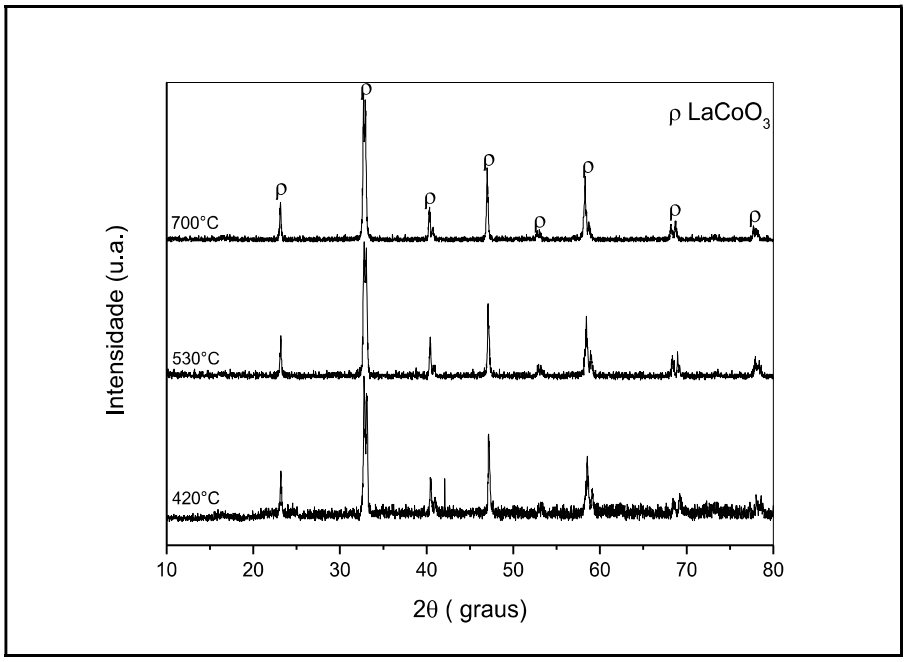


Figura A3.2 Difratograma com temperatura da amostra L8S2.

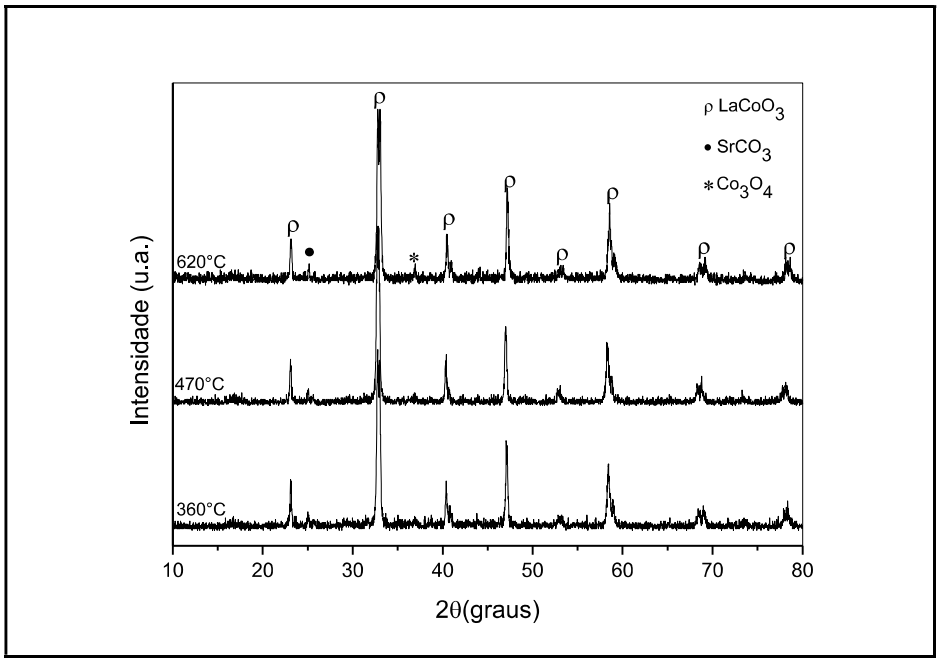
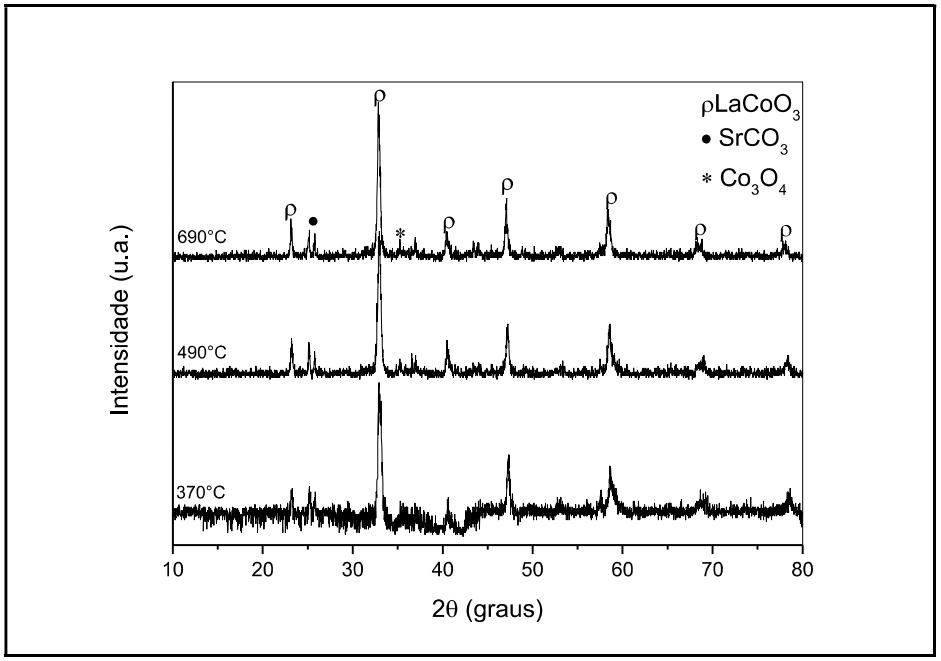



Figura A3.3 Difratograma com temperatura da amostra L6S4