

EMPREGO DE ÓXIDOS TIPO PEROVSKITA LaBO_3 (B= Co, Mn, Ni, Fe) VISANDO A CONVERSÃO TOTAL DE PROPANO, CO E ETANOL

ANA BRÍGIDA SOARES

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE-UENF

**CAMPOS DOS GOYTACAZES- RJ
JANEIRO – 2005**

EMPREGO DE ÓXIDOS TIPO PEROVSKITA $LABO_3$ (B= CO, MN, NI, FE) VISANDO A CONVERSÃO TOTAL DE PROPANO, CO E ETANOL

ANA BRÍGIDA SOARES

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre (MSc) em Ciências Naturais.”

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Nagipe da Silva

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE-UENF

**CAMPOS DOS GOYTACAZES- RJ
JANEIRO – 2005**

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

02/2005

Soares, Ana Brígida

Emprego de óxidos tipo perovskita LaBO_3 (B=Co, Mn, Ni, Fe) visando a conversão total de propano, CO e etanol / Ana Brígida Soares. – Campos dos Goytacazes, 2005.

x, 82 f. : il.

Orientador: Paulo Roberto Nagipe da Silva

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas. Campos dos Goytacazes, 2005.

Área de concentração: Catálise Heterogênea

Bibliografia: f. 69-82

1. Perovskita 2. Oxidação 3. Metal de Transição 4. Catalisadores 5. Emissões Gasosas I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e

EMPREGO DE ÓXIDOS TIPO PEROVSKITA LaBO_3 (B= Co, Mn, Ni, Fe) VISANDO A CONVERSÃO TOTAL DE PROPANO, CO E ETANOL

ANA BRÍGIDA SOARES

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre (MSc) em Ciências Naturais.”

Aprovada em 19 de janeiro de 2005.

Comissão Examinadora:

Prof. Alexandre Moura Stumbo, D. Sc- LCQUI/CCT- UENF

Prof. Herval Ramos Paes Jr., D. Sc – LAMAV/CCT- UENF

Prof. Milton Koiti Morigaki, D. Sc- CCE-UFES

Prof. Paulo Roberto Nagipe da Silva, D. Sc- LCQUI/CCT/ UENF
Orientador

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos por todo apoio, incentivo e confiança em todos os momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e força para prosseguir.

Aos meus pais, que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões.

Meus irmãos, Vivian e Leonardo pelo incentivo e confiança.

Ao meu namorado, Jorge André, sempre disposto a me ouvir e ajudar em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Nagipe, pela orientação deste trabalho, compreensão, confiança, atenção e amizade.

Ao Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo, pelos conhecimentos compartilhados e pela dedicação dispensada.

À secretária Tânia, pela gentileza e atenção.

À Rita e Josiane pela ajuda e compreensão no laboratório.

Aos seguranças Jorge e Robson pelo auxílio no LAMAV.

Aos técnicos: Martha, Maristela e Robson pelas análises de BET.

À Prof. Dr. Denise Ribeiro dos Santos por todo apoio e confiança.

Ao prof. Dr. Jair C. C. Freitas (UFES), pelas análises termogravimétricas (ATG-DTG).

À Rosane da Silva Toledo, pelas difrações de raios-X.

Ao Prof. Dr. Marcelo Gomes (UENF) e Clara Muniz (PUC-Rio), pelas análises de XPS.

Ao Prof. Dr. Milton Koiti Morigaki, pela atenção, confiança e gentileza.

As grandes amigas: Graziela, Wenitha e Jalilli pela amizade e convívio.

Aos colegas de laboratório.

Ao Marquisson pelo grande auxílio no laboratório.

As minhas amigas, Karine, Elaine, Carol, Lorena e Thais pelo incentivo.

À Patrícia, Jailse e Denise pela paciência e compreensão.

Ao Bruno e Fabielle pelo auxílio gráfico.

A UENF pelo apoio financeiro.

Aos familiares e amigos que torceram por mim nesta caminhada.

RESUMO

Os óxidos tipo perovskita de metais de transição apresentam um potencial promissor como catalisadores em reações de oxidação total. O presente trabalho verificou através da síntese pelo método da coprecipitação-oxidante desenvolvido por Barnard et al (1990) a atividade catalítica específica dos óxidos tipo perovskita LaBO_3 (B= Mn, Co, Ni, Fe) para a oxidação total de propano, CO e etanol. Os óxidos tipo perovskita foram caracterizados por difração de raios-X, área específica (BET), análise térmica (TGA-DTA), redução a temperatura programada (TPR) e análise de superfície por espectrometria de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS). Pelo método da coprecipitação-oxidante foi possível a obtenção de catalisadores com diferentes áreas específicas (BET) que variaram de 12 a $51\text{m}^2/\text{g}$, de acordo com o sal de metal empregado. Os resultados das caracterizações comprovaram que os catalisadores apresentaram a fase referente a perovskita e a fase referente ao óxido de lantânio, exceto o LaMnO_3 , indicando um excesso catiônico. Os catalisadores LaCoO_3 , LaMnO_3 e LaNiO_3 apresentaram uma maior facilidade de redução que o LaFeO_3 . Os resultados obtidos pelo teste catalítico comprovaram que todos os óxidos em questão apresentam atividade catalítica específica para a oxidação do propano, etanol e CO, porém as temperaturas para a conversão total variaram para cada tipo de metal de transição e substância a ser oxidada.

ABSTRACT

The perovskite-type oxides using transition metals present a promising potential as catalysts in total oxidation reaction. The present work investigated the effect of synthesis coprecipitation-oxidant in the catalytic activity of perovskite-type oxides LaBO_3 (B= Mn, Co, Ni, Fe) for total oxidation of propane, CO and ethanol. The perovskite-type oxides were characterized by means of X-ray diffraction, nitrogen adsorption (BET method), thermogravimetric analysis (TGA-DTA) and superficial analysis (XPS). Through method involving the coprecipitation-oxidant was possible obtained catalysts with different BET surface areas, of 12-51 m^2/g , according with salts of metal used. The characterization results comproved that catalysts have a perovskite phase and lanthanum oxide too, except LaMnO_3 , that prove a cationic excess. The catalysts LaCoO_3 , LaMnO_3 e LaNiO_3 have a bigger facility to reduce than LaFeO_3 . The results of catalitic test comproved that all oxides investigated in this work, have a specific catalitic activity for total oxidation of propane, CO and ethanol, even though the temperatures for total conversion variates for each transition metal and substance to be oxidated.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	ABO ₃ , estrutura cristalina da perovskita cúbica ideal (a) cátion B centro do octaedro na origem (b) cátion A na origem.	7
Figura 2	Estrutura cristalina da perovskita (a) romboédrica; a célula pseudocúbica também é mostrada (azul) (b) ortorrômbica.	8
Figura 3	Quantidade de oxigênio adsorvido pelos OTPs LaMO ₃ (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni)	14
Figura 4	Taxa de reação para o propileno (símbolos vazios) e isobutano (símbolos cheios) usando LaBO ₃ a 573K (Kremenec et al, 1985)	21
Figura 5	Conversão de etanol(●) em acetaldeído(•), etileno(■) CO ₂ (■) e H ₂ O(▲) de acordo com o aumento da temperatura (Ling et al, 1996).	24
Figura 6	Emissões gasosas automotivas nos anos de 1985 a 2010 (Marcilli, 2002).	27
Figura 7	Esquema do meio reacional de preparo dos precursores para os OTP.	30
Figura 8	Rota de preparo dos catalisadores LaBO ₃ , sendo B= Ni, Co, Fe, Mn.	31
Figura 9	Foto ilustrativa do teste catalítico acoplado ao cromatógrafo.	38

Figura 10	Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ gasoso do catalisador LaCoO ₃ .	41
Figura 11	Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ gasoso do catalisador LaMnO ₃ .	41
Figura 12	Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ gasoso do catalisador LaNiO ₃ .	42
Figura 13	Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ gasoso do catalisador LaFeO ₃ .	42
Figura 14	Curva de distribuição de poros para o catalisador LaMnO ₃ .	43
Figura 15	Termograma do catalisador LaCoO ₃ .	44
Figura 16	Termograma do catalisador LaMnO ₃ .	44
Figura 17	Termograma do catalisador LaNiO ₃ .	45
Figura 18	Termograma do catalisador LaFeO ₃ .	45
Figura 19	Difratograma dos óxidos tipo perovskita LaBO ₃ (B= Co, Mn, Fe e Ni).	47
Figura 20	Espectro XPS de O1s do catalisador LaCoO ₃ .	49
Figura 21	Espectro XPS de O1s do catalisador LaMnO ₃ .	49
Figura 22	Espectro de XPS de O1s do LaNiO ₃ .	51
Figura 23	Espectro de XPS de O1s do LaFeO ₃ .	52

Figura 24	Análise de TPR do catalisador LaCoO_3 - A.	54
Figura 25	Análise de TPR do catalisador LaCoO_3 - B.	55
Figura 26	Análise de TPR do catalisador LaCoO_3 - C.	56
Figura 27	Análise de TPR do catalisador LaMnO_3 .	57
Figura 28	Análise de TPR do catalisador LaNiO_3 .	58
Figura 29	Análise de TPR do catalisador LaFeO_3 .	59
Figura 30	Espécies formadas pela redução dos OTPs. (Tejuca et al, 1989)	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01	Sal do metal usado no preparo do respectivo óxido tipo perovskita.	30
Tabela 2	Área específica e volume de poros dos catalisadores.	40
Tabela 3	Identificação da estrutura cristalina para os OTPs usando o arquivo padrão JCPDS.	46
Tabela 4	Resultado de XPS para as perovskitas.	48
Tabela 5	Conversão do CO a CO ₂ em função da temperatura.	61
Tabela 6	Variação da temperatura em função da conversão do CO a CO ₂ .	62
Tabela 7	Conversão do propano a CO ₂ em função da temperatura.	63
Tabela 8	Conversão do propano a CO ₂ em função da temperatura.	64
Tabela 9	Conversão do etanol a CO ₂ em função da temperatura.	65

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	01
1.1- Considerações Iniciais.....	01
1.2- Objetivos e justificativas.....	03
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2.1- Generalidades dos OTPs.....	05
2.2- Estrutura da Perovskita.....	06
2.2.1- Estrutura cristalina.....	07
2.3- Não- estequiometria nas Perovskitas.....	09
2.3.1- Não- estequiometria de Oxigênio.....	10
2.3.2- Não- estequiometria Catiônica.....	11
2.4- Propriedades de Adsorção.....	11
2.4.1- Adsorção de CO e NO.....	12
2.4.2- adsorção de Oxigênio.....	13
2.5- Mobilidade dos Íons.....	14
2.5.1- Transporte de Oxigênio.....	14
2.5.2- Transporte de Cátions.....	15
2.6- Métodos de preparação.....	15
2.7- Coprecipitação Oxidante.....	17
2.8- Processos de Oxi-redução.....	18
2.9- Reações de Oxidação.....	19
2.9.1- Oxidação do CO.....	19
2.9.2- Oxidação de Hidrocarbonetos.....	20
2.9.2.1- Combustão do Metano.....	21
2.9.3- Oxidação do Etanol.....	23
2.9.4- Outras Reações de Oxidação.....	24
2.10- Tratamento de Gases de Exaustão.....	25
2.11- Relação entre Estrutura e Atividade.....	27

CAPÍTULO 3 – REAGENTES E MÉTODOS DE ANÁLISE	29
3.1- Reagentes Sólidos.....	29
3.1.1- Reagentes Sólidos.....	29
3.1.2- Reagentes Líquidos.....	29
3.1.3- Reagentes Gasosos.....	29
3.2- Preparação dos Catalizadores.....	29
3.3- Caracterização.....	32
3.3.1- Caracterização Física.....	32
3.3.1.1- Difração de Raios-X.....	32
3.3.1.2- Análise Térmica.....	32
3.3.1.3- Medida de Área específica.....	33
3.3.1.4- Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X.....	35
3.3.1.5- Redução a Temperatura programada.....	36
3.3.2- Caracterização Catalítica.....	37
3.3.2.1- Teste Catalítico.....	37
3.3.2.2- Oxidação do Propano e CO.....	38
3.3.2.3- Oxidação do Etanol.....	38
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO	67
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
APÊNDICE 1	

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1- Considerações Iniciais

Há uma crescente necessidade em aprimorar os processos de produção industrial, de racionalizar as formas de utilização de energia e desenvolver métodos de obtenção de produtos com menor impacto ao meio ambiente, levando desta forma a inovações tecnológicas que passam obrigatoriamente pelo desenvolvimento de catalisadores (Zaramaev, 1996). Essa necessidade deve-se ao fato de que cerca de 90% dos produtos de transformação da indústria química utilizam catalisadores em alguma etapa de sua produção (Cardoso, 1987); Emprego este sendo superior quando se consideram as reações de controle ambiental (Rangel, 2003; Zamaraev, 1996).

A utilização de catalisadores em veículos automotores é um importante exemplo do emprego de processos catalíticos no controle da emissão de poluentes (Rangel, 2003).

A catálise heterogênea, mais especificamente a catálise de oxidação, tem se apresentado como uma importante ferramenta na conversão de biomassa em energia (células a combustível) e na transformação de moléculas de baixo valor agregado (metano, metanol, etanol, hidrocarbonetos leves, etc.) em intermediários de grande interesse industrial (ésteres, aldeídos e ácidos carboxílicos) (Cardoso, 1987) e ainda na oxidação total de compostos orgânicos e inorgânicos (Tejuca et al, 1992). Nesta última classe se enquadram os catalisadores tipo perovskita.

Os óxidos tipo perovskitas (OTPs) têm a fórmula geral ABO_3 , sendo A um cátion grande tal como os metais alcalinos, os alcalinos terrosos e as terras raras, e B um cátion menor, tal como um metal de transição. Os mais comuns são aqueles em que A é um cátion de um elemento terra rara com estado de oxidação +3 e B um metal de transição no mesmo estado de valência. Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo a perovskita ideal a do tipo cúbico. Entretanto, essas estruturas aparecem freqüentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas (Tejuca et al, 1992). É possível realizar substituições parciais dos cátions A e B sem alterar a estrutura fundamental da perovskita. Muita atenção tem sido dada as perovskitas a base de lantânio ($LaBO_3$), B = Co, Fe, Ni ou Mn, devido a sua alta atividade e estabilidade térmica em reações de oxidação de

hidrocarbonetos (Kremenec et al, 1985). Essas perovskitas chegam a ter atividades comparáveis a dos metais nobres (Tejuca et al, 1989), principalmente os OTPs de manganês e o de cobalto (Inaba et al, 2001).

O efeito da substituição parcial dos cátions A, geralmente um metal terra rara, por elementos que apresentam estados de valência diferente de +3, tem sido freqüentemente estudado (Douvartzides & Tsiakaras, 2000; Mizusaki et al, 2000; Kivana et al, 1997), enquanto que o efeito da substituição de cátions do tipo B, associado à aplicação na combustão catalítica tem despertado menos interesse dos pesquisadores (Isuprova, 2001; Inaba, 2001).

O interesse inicial pelo estudo das perovskitas foi motivado por suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas. Comercialmente, as perovskitas de elementos terras raras têm sido muito aplicadas na fabricação de eletrodos. Na catálise, vários trabalhos na área ambiental têm demonstrado a versatilidade das perovskitas contendo metais de transição. Assim, as perovskitas têm sido aplicadas na redução seletiva de óxido nítrico com propano (Hansen et al, 2001), na oxidação de CO e hidrocarbonetos (Cimino et al, 2002; Song et al, 2001), na redução de NO com CO ou hidrogênio para produzir CO₂ e N₂ (Ward et al, 1993). Outras aplicações tais como: combustão do metano (Nguyen et al, 2002; Saracco et al, 1999), acoplamento oxidativo de alcanos, hidrogenação e hidrogenólise de hidrocarbonetos (Libby, 1971; Pederson, 1972 citados por Tejuca, 1989) e oxidação da amônia (Wu et al, 1989) evidenciam a importância dos óxidos do tipo perovskitas.

1.2- Objetivos e Justificativas

O presente trabalho é voltado para a síntese, caracterização e avaliação catalítica das perovskitas preparadas pelo método desenvolvido por Barnard et al (1990) na oxidação dos compostos orgânicos tais o propano e etanol e o composto inorgânico CO. Serão utilizadas perovskitas de lantânio à base de vários metais de transição, tais como: ferro, cobalto, níquel e manganês, comparando-se a seletividade das perovskitas de acordo com o metal empregado em sua síntese.

A importância deste trabalho deve-se à busca de novos materiais a serem empregados em catálise. O desenvolvimento das perovskitas com elementos terras-raras vem despertando interesse, que é decorrente da possibilidade dos efeitos benéficos que esses elementos podem acarretar, devido à sua alta atividade e estabilidade térmica em reações de oxidação de hidrocarbonetos (Imai et al, 1984).

As indústrias automobilísticas apresentam um grande interesse no desenvolvimento de novos catalisadores a serem empregados nos veículos automotores, para desta forma diminuir a quantidade de poluentes nocivos emitidos por estes na atmosfera. O interesse na prevenção das emissões atmosféricas de compostos orgânicos tem aumentado nas últimas décadas, devido à legislação mais severa: Uma grande variedade de catalisadores permite a oxidação total destes compostos. Neste contexto, óxidos de metais de transição são usados para esta mesma finalidade, em particular, os óxidos tipo perovskita, que apresentam um grande potencial nesta área. Estes materiais são baratos, mostrando estabilidade térmica em atmosfera contendo oxigênio e vapor a altas temperaturas (Zsabo et al, 2003). Assim, surgiu o interesse pela síntese de catalisadores que possam estar reduzindo este impacto ambiental, diminuindo a emissão de COVs (compostos orgânicos voláteis), óxidos de nitrogênio entre outros na atmosfera.

A combustão catalítica constitui a alternativa mais conveniente para eliminar compostos orgânicos, a baixas concentrações, em fase de vapor. As principais vantagens desse processo, comparadas com outras formas de descontaminação, são a alta eficiência em baixas concentrações de poluentes, pouco consumo de energia, uso de unidade de depuração de pequeno porte e baixa emissão de poluentes secundários, principalmente óxidos de nitrogênio. Ao lado dessas vantagens, a conscientização dos problemas causados pela poluição do ar e a diminuição das reservas de combustíveis fósseis resultaram num maior interesse por

processos de combustão, que permitam reduzir os níveis de emissão de poluentes e ao mesmo tempo aumentar a eficiência do próprio processo (Rangel, 2003).

Por fim, na indústria petroquímica esses catalisadores também podem ser empregados na oxidação de precursores como olefinas e aromáticos (Shreve & Jr, 1997).

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Generalidades dos OTPs

As perovskitas, cujo nome deriva do titanato de cálcio CaTiO_3 , são estruturas com fórmula ABX_3 ; em geral são materiais cerâmicos que combinam elementos metálicos com não-metálicos, usualmente oxigênio (Perez, 2000). Os mais numerosos e mais interessantes compostos com a estrutura da perovskita são os óxidos, porém alguns carbetos, nitretos, haletos e hidretos também cristalizam com esta estrutura. Os óxidos com esta estrutura apresentam a fórmula geral ABO_3 (sendo o cátion A maior que B) e demonstram alta atividade catalítica e boa estabilidade térmica até temperaturas da ordem de 1000°C (Tejuca et al, 1989).

As propriedades catalíticas dos OTPs são estudadas desde a década de 50, e estes materiais têm sido empregados em reações de oxidação total de hidrocarbonetos (Szabo, 2003; Civera et al, 2003), CO (Silva, 2003; Spinicci et al, 2003), COVs (Douvartzides & Tsiakaras, 2000; Silva, 2001; Blasin-Aubé et al, 2003) e COVC (compostos orgânicos voláteis clorados) (de la Rosa & Barresi, 2002). Vários óxidos mistos contendo metais, como os óxidos tipo perovskita, ainda permanecem proeminentes.

A larga diversidade das propriedades que estes compostos exibem, deve-se à possibilidade de síntese dos OTPs pela substituição parcial de cátions na posição A e B, originando compostos substituídos que seguem a fórmula $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$ (Peña & Fierro, 2001). Estas características são responsáveis pela grande variedade de reações nas quais são usados como catalisadores. Outro aspecto importante das perovskitas, está relacionado à estabilidade do estado de oxidação ou estado de oxidação pouco comum na estrutura cristalina, que pôde ser percebido pela descoberta do Cu^{+2} e Cu^{+3} na estrutura La-Ba-Cu, que favoreceu o desenvolvimento de perovskitas mostrando a supercondutividade a altas temperaturas (Bednorz & Müller, 1987).

As propriedades dos OTPs dependem do método de síntese, pois podem ser preparados de acordo com as necessidades catalíticas específicas.

2.2- Estrutura da Perovskita

A estabilidade das estruturas tipo perovskita ABO_3 é principalmente derivada da energia eletrostática (Madelung) atingida se os cátions ocupam as posições de octaedros unidos pelos vértices. Assim, o primeiro pré-requisito para uma perovskita ABO_3 estável é a existência de blocos estruturais estáveis em sítios octaedrais, isto, por sua vez, requer que o cátion B tenha uma preferência pela coordenação octaédrica. Como qualquer cátion A deve ocupar o interstício catiônico relativamente grande criado pelos octaedros de vértices compartilhados, um segundo pré-requisito é que o cátion A tenha o tamanho adequado. Quando este é grande demais, o comprimento de ligação B-O não pode ser otimizado e um empilhamento hexagonal com octaedros de faces compartilhadas aparece como arranjo competitivo. Quando o cátion A é muito pequeno, a ligação A-O estabiliza em estruturas com coordenação aniônica menor ao redor do cátion A. Ainda que se tenha um grande número de perovskitas simples, ABO_3 , o número de compostos é multiplicado quando um ou mais íons originais são substituídos por outros íons. Na maioria dos casos, esta substituição acontece nos sítios dos cátions e gera um grupo numeroso de compostos conhecidos como perovskitas duplas ou compostas, $AA'BB'O_6$. Quando tais substituições acontecem, os íons podem ocupar o sítio do íon original da estrutura simples numa maneira ordenada ou aleatória. Se eles adotam um arranjo ordenado, a simetria (e em muitos casos, o tamanho da célula) muda (Woodward, 1997).

2.2.1- Estrutura Cristalina

No óxido tipo perovskita ABO_3 , A é o cátion maior que B. Na estrutura, o cátion B está hexacoordenado e o cátion A é dodecacoordenado com os ânions oxigênio. Na figura 1 tem-se o esqueleto da estrutura, onde em (a) o cátion B ocupa a posição central no cubo, e o cátion A no centro do octaedro.

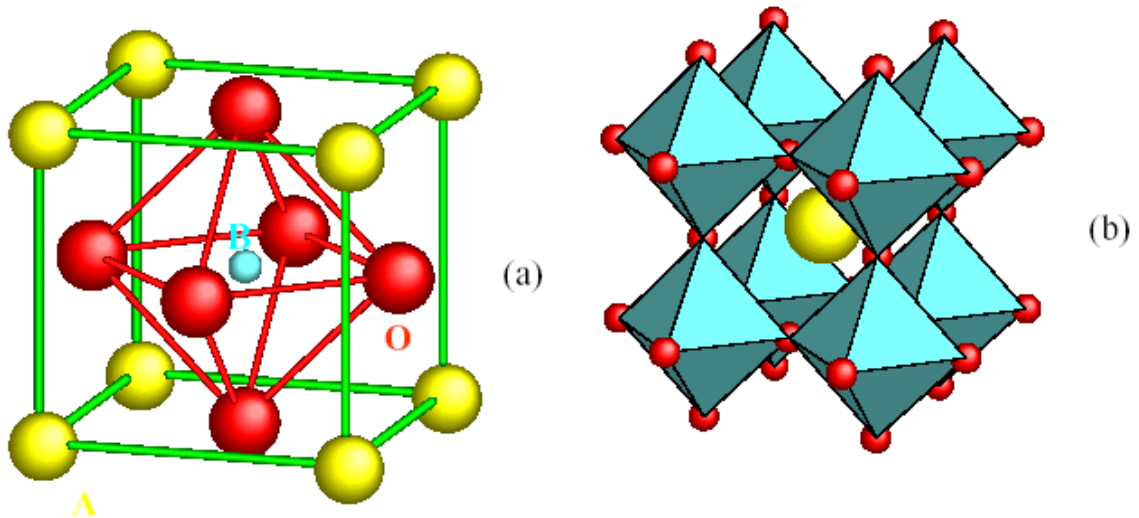


Figura 1: ABO_3 , estrutura cristalina da perovskita cúbica ideal (a) cátion B no centro do octaedro (b) cátion A no centro. Sendo (A) em amarelo, (B) em azul e (O) em vermelho.

Na estrutura ideal a distância B-O é igual a $a/2$ (a é o parâmetro da célula unitária) enquanto a distância A-O é $a/\sqrt{2}$ e deve obedecer à relação entre os raios iônicos pela seguinte equação: $r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$. Porém, a estrutura cúbica é ainda mantida nos compostos ABO_3 , mesmo não sendo obedecida esta equação. Como um desvio de medida da situação ideal, Goldschmidt (1926, citado por Tejuca et al, 1989), introduziu o fator de tolerância (t), definido pela equação:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (01)$$

Que é aplicável à temperatura ambiente para raios iônicos empíricos, e r_A , r_B e r_O são os raios iônicos de A, B e O respectivamente. Sabe-se que para a perovskita cúbica ideal t é igual a 1. Esta estrutura também pode ser encontrada para valores de t entre 0,75 e 1,0. A perovskita cúbica ideal aparece em poucos casos para valores de t muito perto de 1 e altas temperaturas. Para $t > 1$ a estrutura predominante é da calcita e aragonita, enquanto que para $t < 0,75$ a estrutura estável é ilmenita (Tejuca et al, 1989).

Desvios da estrutura cúbica ideal como ortorrômbico, romboédrica, tetragonal, monoclínica e triclínica são conhecidos, mas os três últimos casos são mais raros de ocorrer. As estruturas ortorrômbica e romboédrica (figura 2) são mais comuns (Peña e Fierro, 2001). De acordo com a literatura, sabe-se que poucos óxidos tipo perovskita apresentam estrutura cúbica simples à temperatura ambiente, apesar de muitos assumirem esta estrutura a temperaturas mais elevadas (Glazer, 1975; 1972).

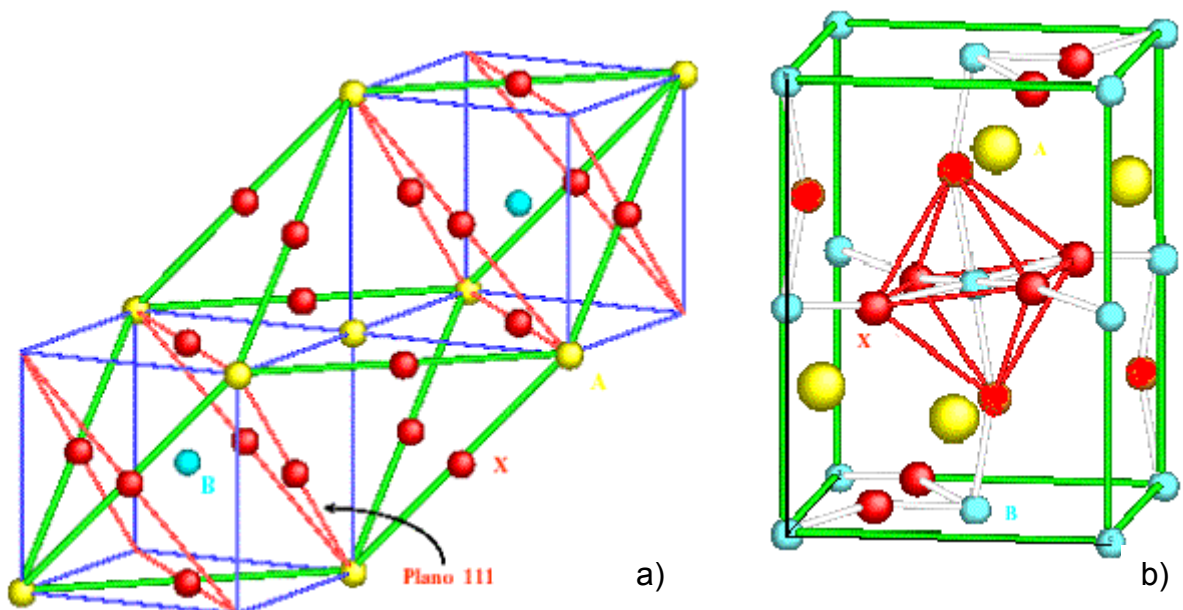


Figura 2: Estrutura cristalina da perovskita (a) romboédrica; a célula pseudocúbica também é mostrada (azul); (b) ortorrômbica.

A estrutura perovskita simples pode ser modificada pela incorporação de dois tipos de íons B com tamanho e carga apropriada. A substituição mais freqüente é com proporções atômicas iguais de dois íons no sítio B, tendo como fórmula geral $A_2BB'O_6$ (ou $AB_{0,5}B'_{0,5}O_3$). O resultado desta célula unitária pode ser vista como uma dupla ao longo dos três eixos, lembrando a célula unitária ABO_3 . Se a carga de B e

B' são diferentes, na estrutura ordenada os oxigênios serão trocados ligeiramente por cátions mais carregados sendo a simetria do octaedro preservada (Peña & Fierro, 2001).

2.3- Não-estequiometria nas Perovskitas

Além da necessidade do raio iônico, outra condição deve ser satisfeita, que é a eletroneutralidade; a soma das cargas de A e B deve ser igual à soma das cargas dos ânions oxigênios. Isto é alcançado pela distribuição apropriada das cargas na forma $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ ou $A^{3+}B^{3+}O_3$. A substituição parcial de íons A e B é permitida, preservando a estrutura da perovskita. Entretanto, a deficiência de cátions no sítio A ou B ou de ânions oxigênios são freqüentes, o que resulta em defeitos na estrutura. A não estequiometria nas perovskitas tem sido largamente discutida em vários trabalhos (Galasso, 1969; Spinicci et al, 2002; Kato et al, 2004; Dai et al, 2004).

A boa atividade catalítica destes materiais se deve à presença de grande número de defeitos estruturais, como as vacâncias catiônicas e aniônicas, por haver excesso ou deficiência de oxigênio. Outra razão para a boa performance catalítica é devido às propriedades redox originadas pela coexistência de no mínimo dois tipos de estado de oxidação do íon metal de transição (Dai et al, 2004).

As vacâncias aniônicas são mais comuns que as vacâncias catiônicas. O exemplo mais conhecido dos óxidos tipo perovskita com vacâncias aniônicas ordenadas é exibida pelo $Ca_2Fe_2O_5$ (Smyth, 1985) e $La_2Ni_2O_5$ (Sayagués et al, 1994). Por sua composição, pode ser considerada como uma perovskita ânion - deficiente com um sexto dos íons oxigênios sendo vacâncias. Até agora, poucos exemplos de compostos com excesso aparente de oxigênio são conhecidos. Porém, isto pode ocorrer pela introdução de vacâncias catiônicas como no sítio A e/ou B (Smyth, 1985; Smyth, 1992).

2.3.1- Não-estequiometria de Oxigênio

O excesso de oxigênio não-estequiométrico nos óxidos tipo perovskita não é tão comum como a deficiência aniônica, pois provavelmente a introdução de oxigênio intersticial na estrutura da perovskita é desfavorável termodinamicamente. Poucos sistemas apresentam excesso de oxigênio, incluindo $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$, $\text{Ba}_{1-\lambda}\text{La}_\lambda\text{TiO}_{3+\lambda/2}$ e $\text{EuTiO}_{3+\lambda}$. A perovskita melhor caracterizada que apresenta não-estequiometria oxidativa é a $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$. Esta amostra foi preparada pela calcinação individual dos óxidos em presença de ar a 1473K, comprovando apresentar a composição do $\text{LaMnO}_{3,12}$ (Tofield & Scott, 1974 citados por Peña & Fierro, 2001). Valores similares de λ para manganita de lantânio foram encontrados por Kamegashira et al (1984). Estudos da difração de nêutrons revelam que o excesso de oxigênio em $\text{LaMnO}_{3,12}$ é acomodado pelas vacâncias nos sítios A- e B- com eliminação parcial de La (como La_2O_3), sendo a composição da perovskita $\text{La}_{0,94} \text{Mn}_{0,98} \text{O}_{3,12}$ (os espaços em branco são vacâncias catiônicas). A não estequiometria em $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ pode também ser modificada pela substituição parcial de cátions A ou B (Mizusaki,1991; Van Roosmalen et al, 1994; Misuzaki et al, 2000).

O $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ é o catalisador que acomoda o excesso de oxigênio na rede, desde que os sítios não intersticiais estejam disponíveis para o excesso de íon oxigênio (Tejuca et al, 1992).

A não-estequiometria nas perovskitas decorre da deficiência de íons ou excesso dos mesmos. Devido à estabilidade do grupo BO_3 , os cátions A podem estar em menor quantidade causando um colapso na rede. Em função da carga formal de B e seu pequeno tamanho, onde os buracos neste sítio são favoravelmente energéticos (Kato et al, 2004).

Os óxidos com A ou B, nos sítios parcialmente substituídos com falta ou excesso de oxigênio podem apresentar natureza e reatividades muito diferentes, dependendo da forma como o mesmo se encontra, pois o oxigênio adsorvido se comporta diferentemente do situado na rede cristalina, sendo assim o oxigênio adsorvido é mais fracamente ligado ao cátion metálico que o situado na rede. Cada ligação fraca do oxigênio é considerada mais efetiva na combustão total (Tejuca et al, 1989).

2.3.2- Não-estequiometria Catiônica

A não-estequiometria catiônica pode ser facilmente encontrada, acarretando um excesso de oxigênio em compostos que são estruturalmente deficientes do mesmo. Sendo assim, este aumento da quantidade de oxigênio irá compensar esta não-estequiometria (Kato et al, 2004).

Algumas perovskitas exibem vacâncias no sítio A, a que se deve à rede estável formada pelo arranjo BO_3 na estrutura da perovskita. O cátion A coordenado a doze sítios pode ser parcialmente perdido. Silva (2003) verificou a não estequiometria no OTP LaCoO_3 , sendo a quantidade de lantânio maior que a quantidade de cobalto, que foi comprovada pela análise superficial de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS). Outros autores também observaram este comportamento (O'Connell et al, 1999). Este excesso catiônico favorece a formação de vacância aniônica para compensar o excesso de carga catiônica por parte do lantânio, sendo estas vacâncias sítios de adsorção de espécies de oxigênio, aumentando, desta forma, a capacidade de oxidação do material (Peña & Fierro, 2001).

Na perovskita de LaFeO_3 foi observado um estado de oxidação que varia entre +3 e +2, favorecendo a inserção de íons O^- na rede originário do O_2 ou de radicais O, para manter a eletroneutralidade do material (Spinicci et al, 2002).

São poucos os exemplos de OTPs com vacâncias no sítio B, pois estas vacâncias não são termodinamicamente favoráveis, devido à carga e ao pequeno raio iônico destes cátions (Tejuca et al, 1989).

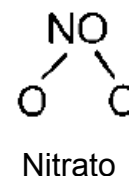
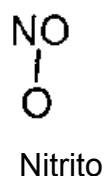
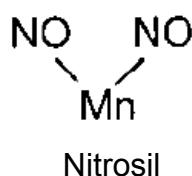
2.4- Propriedades de Adsorção

A natureza e a estrutura dos sítios expostos na superfície da perovskita são muito importantes, visto que são responsáveis pelas reações catalíticas. Frequentemente são estudados pela adsorção de moléculas apropriadas, em que o equilíbrio e a cinética de adsorção e em alguns casos de dessorção de moléculas na superfície, também recebem atenção (Peña & Fierro, 2001).

2.4.1- Adsorção de CO e NO

O aumento da adsorção de CO em OTPs LaMO_3 (M= metal de transição) a 298K foi descrita como dependente dos elétrons da configuração do cátion B^{3+} . Esta situação foi alcançada ao máximo para o Fe^{3+} (Tascon et al, 1985a), onde o mesmo comportamento foi observado para adsorção do buteno para a mesma série de OTPs. Em geral, a adsorção é rápida e a cinética pode ser satisfatoriamente determinada. Adsorções sucessivas de CO_2 -CO em LaCrO_3 permitem aos autores concluir que o CO_2 e CO se adsorvem sobre o sítio no centro da superfície (Tejuca et al, 1992).

A adsorção de NO a 298K na série de OTPs LaBO_3 foi máxima para Mn e Co (Tascon et al, 1985 a). O aumento do NO adsorvido foi dito independente da temperatura para a LaFeO_3 e LaNiO_3 (Olivan et al, 1988), para um largo intervalo de temperatura (273-637K). Esta observação sugere que a natureza da adsorção não se altera com a temperatura neste caso. No espectro de infravermelho do NO adsorvido na manganita de lantânio (LaMnO_3) foram observadas bandas de nitrosil e espécies de nitrito e nitrato (Tascon et al, 1986). Isto indica que a molécula de NO interage também através dos íons Mn^{3+} (nitrosil) ou através do íon O^{2-} (nitrito e nitrato) como ilustrado no esquema abaixo:



As sucessivas adsorções de NO-CO e CO-NO em LaBO_3 a 298K mostraram uma inibição do efeito do NO e subsequente adsorção de CO, sendo maior que a inibição do efeito do CO e adsorção de NO (Tascon et al, 1985 a). De acordo com Yao & Shelef (1974) o NO adsorve mais fortemente que o CO. A quase constância da quantidade de NO adsorvido com a temperatura, assim como a força da ligação NO-superfície são argumentos em favor do uso de NO em vez do CO para determinação dos sítios metálicos (Tascon et al, 1985 a; Peña et al, 1987; Tejuca et al, 1989; Tascon et al, 1986). Por outro lado, o complexo do espectro de infravermelho do NO quimissorvido (Tascon et al, 1985 a; Peña et al, 1987) indica que não existe especificidade para a adsorção do mesmo sobre o metal ou sítios

catiônicos. Todavia, a suposição de estequiometria 1:1 entre o NO e os sítios B^{3+} pode não dar a estimativa apropriada da densidade da superfície e sítio do metal de transição. A interação das moléculas de CO com os íons B^{3+} é mais fraca que a de NO a temperaturas próximas à ambiente. Portanto, recomendável para a avaliação de cátions B^{3+} em óxidos tipo perovskita (Tejuca et al, 1989).

2.4.2- Adsorção de Oxigênio

A adsorção de oxigênio sobre as perovskitas tem sido estudada principalmente devido à importância destes compostos como catalisadores de oxidação-redução. O perfil de adsorção de oxigênio sobre $LaMO_3$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) foi reportado por Kremenic et al (1985). Este perfil mostrou um máximo para Mn e Co (figura 3), que coincide com observado por Iwamoto et al (1982, citado por Tejuca 1989) para o respectivo óxido de metal de transição (M_2O_3) e também para a atividade catalítica de oxidação desta série de perovskitas.

Como regra geral, a adsorção de oxigênio na superfície das perovskitas é um processo complexo. Recentemente, Au et al (1998) relataram que a adsorção de oxigênio é dominada pela forma molecular, na qual é iniciada com uma etapa rápida seguida por uma muito lenta, ativada pela cinética de adsorção, associada com a formação da espécie oxigênio – carregado ($O_2 \rightarrow 2O^{2-}$).

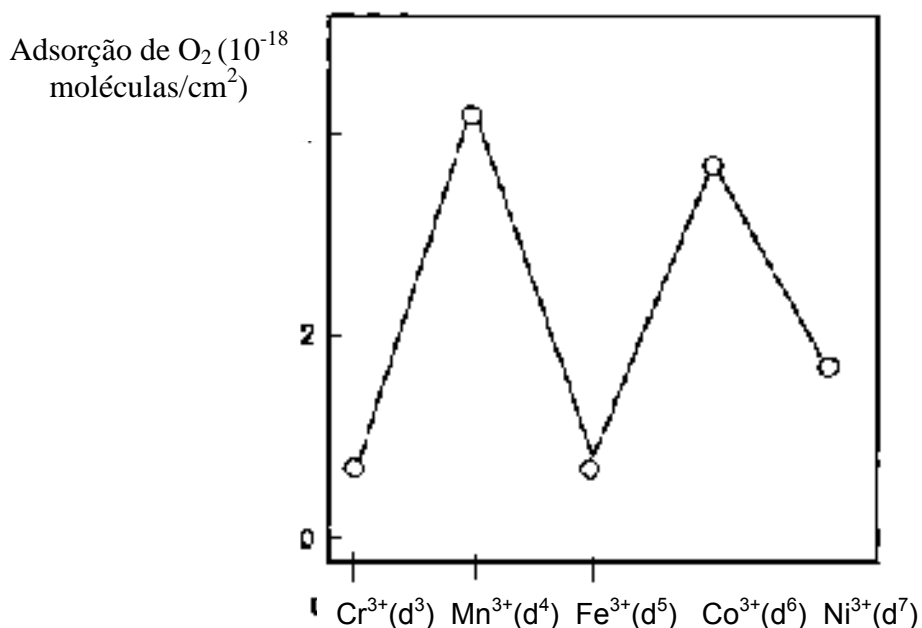


Figura 3: Quantidade de oxigênio adsorvido pelos OTPs $LaMO_3$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) (Kremenic et al, 1985).

2.5- Mobilidade dos Íons

2.5.1- Transporte de Oxigênio

Alguns óxidos tipo perovskita são bons condutores, devido à sua alta condutividade iônica e eletrônica. Eles podem ser usados como membranas semipermeáveis de oxigênio com eletrodos ou circuitos externos (Lee, 2004). Teraoka et al (1991) foram os primeiros a demonstrar a permeabilidade do fluxo de oxigênio através das membranas de perovskitas baseadas em LaCoO_3 .

O tamanho dos cátions A e B na estrutura da perovskita ABO_3 é um fator importante para alta condutividade iônica, pois para um mínimo valor de t , corresponde a um balanço mais efetivo da relaxação dos cátions A e B na rede cristalina. Em outras palavras, a distribuição de relaxação entre os cátions é um fator importante para baixas barreiras de energia para a migração do íon oxigênio. Informações fundamentais sobre as características mecanísticas e energias de ativação de migração são limitadas. Isto é geralmente aceito que a difusão do oxigênio é baseada sobre o rápido transporte de vacâncias, do qual migra por um mecanismo de buraco convencional. Porém, não há uma evidencia experimental para explicar este comportamento. Estes fatores foram analisados pela energia potencial de superfície (Cherry et al, 1995 citado por Peña & Fierro, 2001). Sabe-se que a migração do íon ao longo do caminho de difusão permite a relaxação da rede em cada posição.

Estudos confirmam a migração das vacâncias do íon oxigênio por um caminho de mais baixa energia. Desta forma a energia de ativação de migração para LaMnO_3 foi 0,86eV, em acordo com o valor de 0,73eV reportado por Belzner et al (1992). Similarmente, a energia de ativação para o LaCoO_3 foi 0,61eV, na qual entra de acordo com o valor experimental obtido por Carter et al (1992). A localização dos íons e o espaço disponível na rede da perovskita sugerem que a difusão intersticial é improvável. Na qual é corroborado pela barreira de alta energia (>1,5eV) calculado pela migração intersticial. Aonde a difusão do íon na estrutura tipo perovskita LaBO_3 vem da mobilidade das vacâncias do íon oxigênio.

2.5.2- Transporte de Cátions

Apesar do extenso trabalho na investigação do transporte de oxigênio, pequenos esforços têm sido empregados na investigação da difusão dos cátions na perovskita. A mobilidade dos cátions é uma importante regra não somente nos passos do processo, mas também na sua operação e degradação. Acredita-se que a mobilidade dos cátions nas membranas de perovskita ocorre quando a alta pressão de oxigênio é favorecida com o preenchimento e rápido movimento dos cátions (Bouwnmeester & Burgraff, 1996).

2.6- Métodos de Preparação

A conversão de um determinado reagente ocorre em lugares específicos da superfície dos catalisadores heterogêneos, chamados sítios ativos. Deste modo, a atividade e seletividade do sistema catalítico estão diretamente relacionados com o número destes sítios, suas características físico-químicas, bem como a acessibilidade do reagente a eles e a saída do produto (Ciola, 1981).

Muitos métodos diferentes têm sido usados na preparação dos óxidos tipo perovskitas. A escolha de um desses depende do respectivo uso do óxido. A aplicação dos OTPs no campo da catálise heterogênea requer um material com boa porosidade. Os óxidos tipo perovskita com estrutura tipo colméia e filmes finos altamente ordenados são também aplicados (Peña & Fierro, 2001).

Na preparação dos OTPs são envolvidos métodos físicos e químicos, mediante reações envolvendo sólido-sólido e líquido-sólido. As reações sólido-sólido são usadas principalmente quando a área específica não constitui um parâmetro importante, sendo empregada em materiais cerâmicos (método cerâmico). Os métodos líquido-sólido requerem aparelhagens simples e podem originar áreas específicas maiores que $40\text{m}^2/\text{g}$. Entre os métodos químicos podemos citar: cristalização, co-precipitação e complexação (Tejuca et al, 1992).

Métodos clássicos de preparação das perovskitas incluem: (i) síntese de mistura equimolar dos óxidos e (ii) síntese de decomposição. O método tipo i requer alta temperatura de calcinação (1300-1500K) para ocorrer a reação no estado sólido e geralmente resulta na formação de um sólido grosseiro. O tamanho do grão do pó obtido por este método é relativamente grande, com área específica muito pequena,

tornando-o inconveniente para aplicações catalíticas. Um outro inconveniente deste método é que não se obtém compostos com alta pureza. O tipo ii requer síntese a baixas temperaturas, usualmente abaixo de 1100K; entretanto, a alta pureza e a homogeneidade do produto são alcançadas (Peña & Fierro, 2001).

Alguns métodos de preparação a baixa temperatura incluem carbonato (Wu et al, 2004), hidróxido (Teraoka, et al, 1991), cianeto e decomposição da mistura de nitratos (Leontiou et al, 2004; Spinicci et al, 2002), assim como o processo sol-gel usando ácido acético (Niu et al, 2004), ácido poliacrílico (Tagushi et al, 1994), polietileno glicol (Li et al, 1993), álcool polivinílico (Imai et al, 1984; Li et al, 1994), ácido málico (Berger et al, 2004) e ácido esteárico (Xiong et al, 1997) como meios para proteger as partículas coloidais. Todavia, o pó preparado por muitos destes métodos ainda possui baixa área específica, abaixo de $10\text{m}^2/\text{g}$; não obstante, o método sol-gel rende amostras bem cristalinas e com boas áreas específicas ($11\text{-}20\text{m}^2/\text{g}$), principalmente devido à baixas temperaturas de calcinação, em torno de $823\text{-}923\text{K}$. Em vários processos sol-gel, o uso do ácido esteárico no preparo oferece a possibilidade de sintetizar um produto altamente puro, nanocompósito homogêneo e com área específica relativamente alta, isto se processa em temperaturas razoavelmente baixas (Wang et al, 1996). Seguindo este método de preparação do LaCoO_3 , a condição da síntese pode ser facilmente controlada e estruturas cristalinas são obtidas a temperaturas tão baixas quanto $773\text{-}873\text{K}$. As partículas de perovskita ultrafinas ($20\text{-}70\text{nm}$) são esféricas, uniformes e com áreas específicas maiores que $30\text{m}^2/\text{g}$, substancialmente alta quando comparada com as obtidas pelos métodos convencionais. Todavia superfícies planas de perovskitas podem ser obtidas pelo crescimento de filme fino epitaxial, em substratos bem definidos (Tanaka et al, 1999). De interesse particular, o SrTiO_3 serve como substrato para o crescimento de filmes de óxidos supercondutores (Terashima et al, 1990). A deposição química a vapor também é empregada para a preparação de filmes densos de perovskitas com baixa porosidade (Akizuki et al, 1998).

Um outro método de preparação que tem sido muito usado ultimamente é o da síntese mecanoquímica, usado para o preparo de materiais nanocristalinos. Na catálise a maior parte destes métodos de síntese visa um aumento da área superficial e conseqüentemente da atividade catalítica, e esta técnica de síntese se desenvolveu para este fim. A moagem permite a formação da fase cristalina da perovskita a baixas temperaturas, isto pode ser explicado pela alta energia das bolas

do moinho. Várias perovskitas do tipo ABO_3 podem ser preparadas via síntese mecanoquímica usando óxidos dos cátions A e B como reagentes. (Kaliaguine, 2001). Aditivos podem ser usados a fim de aumentar a área superficial podendo chegar a uma área específica de $100\text{m}^2/\text{g}$ (Nguyen, 2002).

2.7- Coprecipitação Oxidante

A coprecipitação é muito usada quando se deseja a obtenção de sólidos muito finos, com a fase perovskita a baixa temperatura (Mori et al, 2000). A coprecipitação oxidativa é um método que envolve simultaneamente a oxidação e coprecipitação. Este método foi desenvolvido por Barnard et al (1990) para o preparo de LaCoO_3 , usando-se uma mistura equimolar de nitrato La (III) e Co (II), que posteriormente fornece um hidróxido-gel. A conversão a LaCoO_3 ocorre após a calcinação a 600°C . Este método tem sido também usado na síntese de perovskita por Silva (2003) para o preparo de LaMnO_3 , além do LaCoO_3 .

Usando este método obtém-se OTP com áreas elevadas, visto que é uma reação que ocorre a baixa temperatura quando comparada com os métodos convencionais.

O hidróxido-gel que é formado deve ser cuidadosamente lavado com uma determinada quantidade de água deionizada e posteriormente com um solvente não aquoso para a remoção de toda a água restante no produto; o solvente empregado é a acetona. Neste procedimento ocorre a oxidação do Co(II) a Co(III) pela co-adição de agentes oxidantes, como a mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e hipoclorito de sódio (NaClO), formando um sólido homogêneo de coloração característica, que no caso do cobalto é verde oliva. Este catalisador depois de sintetizado foi testado para a oxidação de propano e CO e demonstrou uma dependência linear com a área superficial para atividade catalítica (Barnard et al, 1990).

2.8- Processos de Oxi-redução

A redução e a adsorção de oxigênio como propriedades das várias perovskitas LaBO_3 (B – Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) (Kremenec et al, 1985; Seiyama, 1992), demonstraram, conclusivamente, que estes parâmetros são diretamente envolvidos na atividade catalítica destes óxidos para reações de

oxidação. Foi observado que são facilmente reduzidas (LaNiO_3 , LaCoO_3 e LaMnO_3) resultando em ótimos catalisadores para oxidação. A capacidade de redução e oxidação de um OTP é determinada pela quantidade de oxigênio não-estequiométrico, que é regulada pela substituição parcial de íons no sítio A e/ou B. Sendo estas propriedades físico-químicas importantes para o estudo de reações catalíticas específicas (Daí et al, 2004), na qual não só as propriedades redox e disponibilidade de oxigênio fracamente ligados à superfície, mas também a presença de defeitos, são responsáveis pela atividade catalítica de determinado OTP (Spinicci, 2003).

2.9- Reações de Oxidação

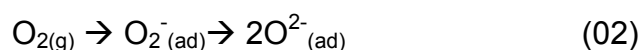
2.9.1- Oxidação do CO

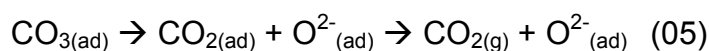
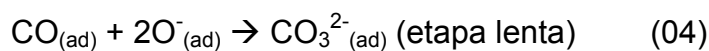
Vários óxidos tipo perovskita oxidam o CO a CO_2 , na qual estes apresentaram uma correlação da atividade e o estado eletrônico do íon metal de transição ou dos defeitos químicos dos compostos (Tejuca et al, 1989).

No LnBO_3 (Ln = lantanídeos), os íons Ln^{3+} são essencialmente inativos como catalisadores e o íon metal de transição B^{3+} ativo. O metal está localizado a uma distância relativamente grande um do outro (cerca de 0,4nm), do qual se torna um excelente modelo catalítico para o estudo de reações de interação do CO e O_2 no sítio da superfície.

O primeiro estudo da oxidação de CO usando óxidos tipo perovskita foi relatado por Parravano nos anos 50 (Parravano, 1953 citado por Tejuca, 1992). Até o atual momento, outros óxidos tipo perovskita têm sido propostos e usados para a oxidação do CO. E nestes estudos, constatou-se que para a série de perovskitas LaBO_3 (B são elementos de transição desde o V até o Ni), em que o LaCoO_3 mostrou ser o mais ativo (Voorhoeve, 1977; Shu & Kalianguine, 1998) e LaCrO_3 o menos ativo para oxidação de CO.

Com base na cinética e nos dados de espectroscopia, Tascon et al (1981, citado por Tejuca et al, 1989) propuseram o simples mecanismo de reação sobre o LaCoO_3 :





O oxigênio é adsorvido como espécie de O^{2-} sobre o íon Co^{2+} , que conseqüentemente se dissocia a oxigênio atômico “O”, adsorvido no mesmo sítio. O CO é adsorvido nas superfícies dos íons de oxigênio formando uma espécie lábil que adsorve o oxigênio atômico, produzindo carbonato que então se decompõe, formando CO_2 e oxigênio adsorvido (Tejuca et al, 1989).

2.9.2- Oxidação de Hidrocarbonetos

Libby (1975) e Pedersen (1972) (citados por Tejuca et al, 1992) deram início nos anos 70 ao uso dos OTPs para a oxidação de hidrocarbonetos. Estes autores tentavam explicar a performance catalítica destes materiais em termos da facilidade com que as espécies de oxigênio podem escapar da superfície. A oxidação de parafinas (Baiker et al, 1994; Saracco et al, 1996; Stojanovic et al, 1997; Kivana et al, 1997; Marchetti & Forni, 1998; O’Connell et al, 1999; Song et al, 1997; Zwinkels et al, 1999; Saracco et al, 1999) olefinas (Kremenec et al, 1985), aromáticos (De & Balasubramanian, 1983) e compostos oxigenados (De & Balasubramanian, 1983; Arakawa et al, 1985; Sumathi et al, 1998) são os exemplos mais representativos.

A combustão de metano usando OTP tem sido extensivamente investigada, particularmente nos anos mais recentes. Kremenec et al (1985) estudaram a combustão do propileno e isobutano a 573K em LaBO_3 (B= Cr, Mn, Fe, Co, Ni) e encontraram uma maior taxa de combustão para o isobutano do que para o propileno. Em ambos os casos, foram observados uma maior atividade para o Mn e Co (figura 4), devido à boa adsorção de oxigênio. Finalmente, concluíram pelos oxigênios adsorvidos (O_2) e pela atividade catalítica de combustão do propileno e isobuteno que estas reações sugerem ocorrer através do mecanismo suprafacial, do qual o oxigênio é o participante dominante na reação.

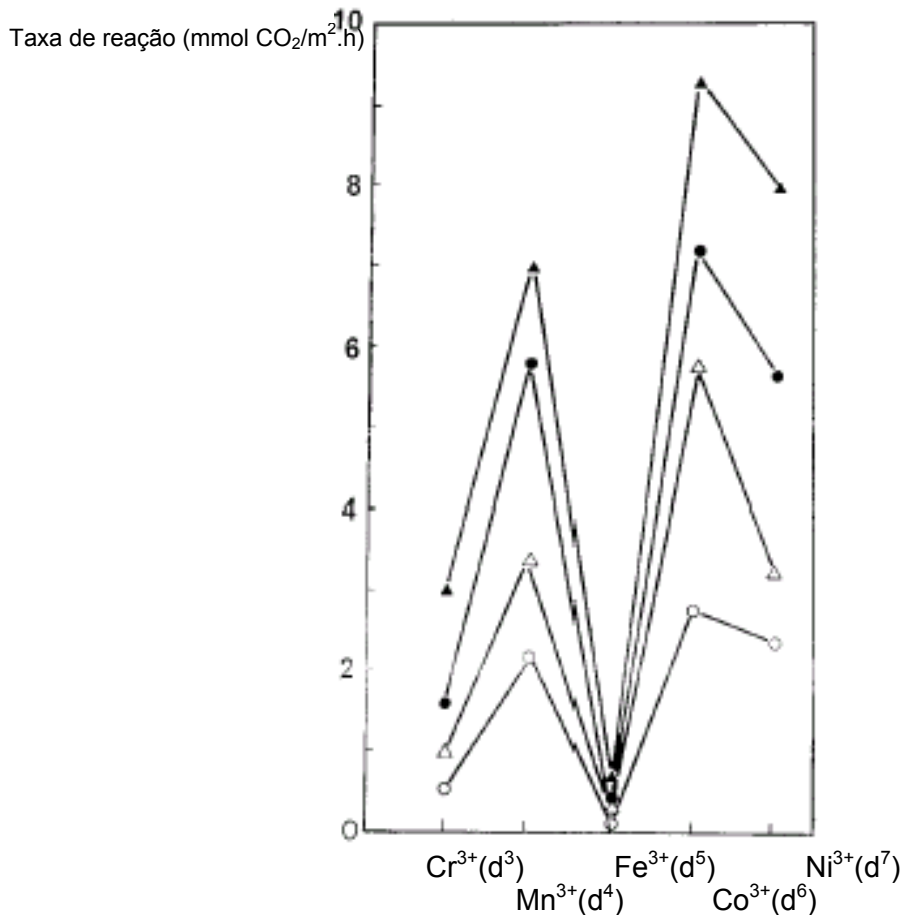


Figura 4: Taxa de reação para o propileno (símbolos vazios) e isobutano (símbolos cheios) usando LaBO₃ a 573K (Kremenec et al, 1985).

Seiyama (1985, citado por Tejuca et al, 1992) também estudou a oxidação de propileno usando LaBO₃ (B= Co, Mn, Fe e Ni) e observou que a atividade do catalisador é determinada principalmente pelo tipo de cátion no sítio B, sendo para esta reação o Mn e Co mais ativos. Constatou também que a atividade destes catalisadores na oxidação total do propileno é semelhante à atividade da platina suportada em alumina.

2.9.2.1- Combustão do Metano

Os OTPs mostraram-se particularmente promissores para a combustão do metano (gás natural), devido à sua boa estabilidade térmica e alta atividade catalítica. Kivana et al (1997) estudaram a atividade catalítica de combustão do metano sobre LaBO₃ (B=elementos de transição) e Sr-substituído La_{1-x}Sr_xBO₃.

Peculiarmente a manganita Sr-substituída, cobaltita, e ferritas exibem alta atividade de oxidação, comparável com a atividade do catalisador de combustão Pt/Al₂O₃ (Kivana et al, 1997; Seiyama (1992). Uma atividade catalítica elevada para a combustão do metano usando OTP foi também relatada por McCarty & Wise (1990). Entretanto, a substituição parcial no sítio A pode afetar fortemente a atividade catalítica devido à estabilização com um estado de oxidação pouco comum do componente B com simultânea formação de defeitos na estrutura. Os defeitos estruturais são responsáveis não apenas por parte da atividade catalítica, mas também pela mobilidade de oxigênio na rede cristalina, dada a não estequiometria criada pela substituição no sítio A (Tejuca & Fierro, 1993; Tejuca et al, 1989).

Uma contribuição recente de Ferni & Forni (1998) demonstrou que a substituição no sítio A na família dos óxidos La_{1-x}A'_xBO₃ (B= Co, Fe, Ni) apresenta uma enorme influência na combustão do metano. Esta substituição com cátion bivalente (A'= Sr, Eu) ou um cátion tetravalente leva a uma diminuição ou aumento, respectivamente, na atividade de combustão do metano. O Eu- ou Sr-substituído leva a oxidação do Co, e então um aumento da quantidade de Sr seguido do aumento da concentração de Co⁴⁺. O Co⁴⁺ é instável, ocorre a liberação de oxigênio formando e por fim a sua vacância. De fato, a baixas temperaturas, a taxa de combustão do metano é de ordem zero e ocorre uma rápida incorporação de oxigênio gasoso na rede.

$$r = k_1 P_{CH_4} \quad (06)$$

O k_1 é a constante da reação e P_{CH_4} é a pressão parcial do metano. Entretanto, a altas temperaturas o metano reage com o oxigênio fornecido pelo catalisador e proveniente do bulk (mecanismo intrafacial) (Fierro, 1990; citado por Peña & Fierro, 2001) com base nessas considerações a combustão total do metano pode ser descrita pela soma das duas reações paralelas.

$$r = \frac{k_2 P_{CH_4} \sqrt{k_{O_2} P_{O_2}} + k_1 P_{CH_4}}{1 + \sqrt{k_{O_2} P_{O_2}}} \quad (07)$$

Onde P_{O_2} e K_{O_2} são a pressão parcial e a constante de adsorção do oxigênio respectivamente. A altas temperaturas a taxa de reação pode ser expressa

simplesmente por $r = k_a P_{CH_4} \sqrt{k_{O_2} P_{O_2}}$, se a cobertura de oxigênio é pequena ($1 \gg \sqrt{k_{O_2} P_{O_2}}$) a equação então será:

$$r = k_a P_{CH_4} \sqrt{k_{O_2} P_{O_2}} + k_1 P_{CH_4} \quad (08)$$

Estas considerações são consistentes com a participação simultânea dos processos intrafacial e suprafacial, que ocorrem durante a oxidação dos hidrocarbonetos dando lugar a baixas e altas temperaturas, respectivamente nos óxidos tipo perovskita (Tejuca et al, 1989; Voorhoeve et al, 1976).

2.9.3- Oxidação do Etanol

Os OTPs são ativos para a oxidação total de compostos oxigenados, porém, segundo Silva (2001) a oxidação de etanol em presença dos catalisadores $LaCoO_3$ e $La_{1-x}Mg_xCoO_3$ sob fluxo de ar sintético, gerou como produtos: etileno, butadieno, acetona, CO e CO_2 . Por outro lado, Shimizu (1992, citado por Tejuca 1992) trabalhando com $LaMO_3$ (M= Mn, Fe, Co, Ni), sob fluxo de oxigênio puro, constatou que estes materiais são ativos para a produção de acetaldeído na faixa de temperatura entre 200 a 450°C e que a oxidação total só ocorre a temperaturas superiores a 350°C. Portanto, a pressão parcial de oxigênio empregada é muito importante para a reação desejada. Entretanto, as conversões podem variar em função da natureza das perovskitas empregadas.

Conforme Ling et al (1996) a reação de oxidação do etanol usando o catalisador $LaNiO_3$, foi acompanhada pela transferência de carga, ou seja, pela perda de oxigênio da superfície do catalisador. A taxa de oxidação foi seguida pela cinética:

$$r = k[O_2][EtOH]^1 \quad (08)$$

Sabendo que $[EtOH]$ é a concentração do etanol.

Com o aumento da temperatura observaram que houve uma mudança no estado de oxidação do oxigênio da superfície, O^- ou O^{2-} . Os produtos da oxidação do etanol sobre a perovskita $LaNiO_3$ são dependes da temperatura e podem ser

observados na figura 5, indicando que o acetaldeído alcança um máximo entre 200 e 300°C, enquanto o etileno é obtido somente entre 400 e 500°C, observando-se a oxidação parcial do etanol. A água e o CO₂ são produtos finais da oxidação completa. A quantidade de ambos produtos é encontrada com o rápido aumento da temperatura (Ling et al, 1996).

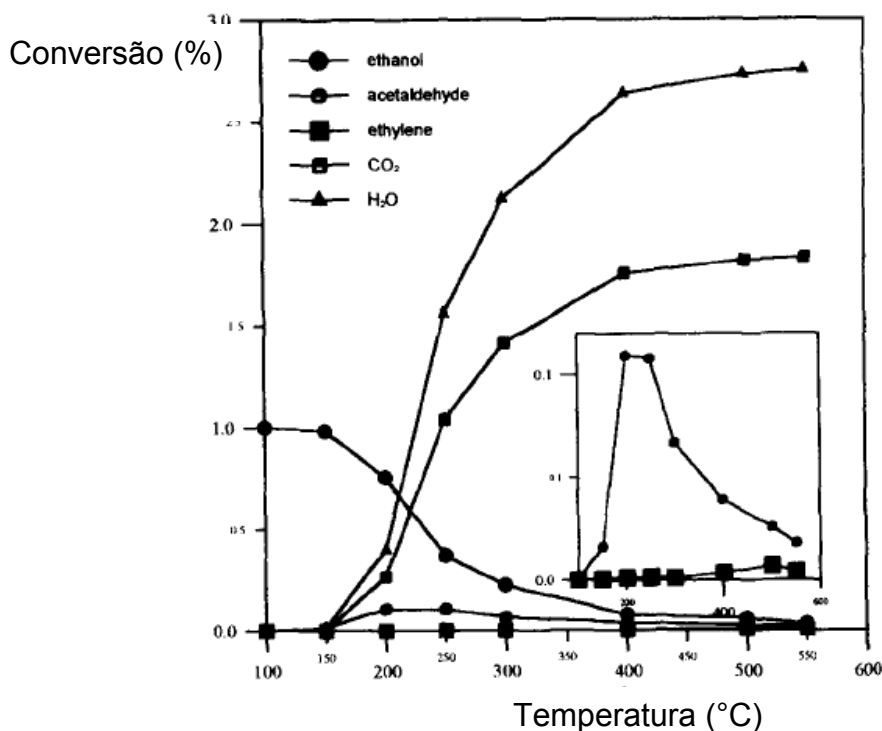


Figura 5: Conversão de etanol (●) em acetaldeído (•), etileno (■) CO₂ (■) e H₂O (▲) de acordo com o aumento da temperatura (Ling et al, 1996).

2.9.4- Outras Reações de Oxidação

As perovskitas também têm sido estudadas como compostos modelo para outras reações de oxidação (Trikalitis & Pomonis, 1995; Sumathi et al, 1998). Trikalitis & Pomonis (1995) relataram a atividade proveniente da decomposição do álcool isopropílico em perovskitas de $La_{1-x}Sr_xVO_{3-\delta}$ a temperaturas entre 473 e 573K. Os produtos de reação foram a acetona e propileno, a seletividade das reações para $x=0$ foi 15% para acetona e aumentou linearmente com a substituição de La por Sr, alcançando o valor de 40% com $x=1,0$.

A estabilidade química e térmica da perovskita tem sido explorada para oxidação de halocompostos (Kißsling et al, 1988; Schneider et al, 1999). Kißsling et al (1988) relataram a oxidação completa do CH₃Cl, CH₂Cl₂ e 1,2-C₂H₄Cl₂ em ar

usando LaBO_3 (B=Mn, Co) a temperaturas superiores a 800K. Dependendo da temperatura de reação, do tempo de residência e do tipo de reagente halocomposto, ocorre a desativação reversível do catalisador, considerando a formação de espécies de clorados na superfície e no “bulk” durante a reação.

2.10- Tratamento de Gases de Exaustão

Os OTPs são excelentes candidatos como catalisadores particularmente usados para processos de redução de emissões automotivas. Eles podem ser um valioso catalisador alternativo para metais nobres suportados, pois são facilmente sintetizados a baixo custo e apresentam boa estabilidade térmica acima de altas temperaturas (Peña & Fierro, 2001).

Muitos trabalhos na redução de NO usando OTP têm como foco o uso de CO como gás redutor, uma vez que é preciso um controle das emissões de CO e NO, especialmente nos motores dos veículos (Hansen et al, 2001).

Diferentes sistemas de perovskitas têm sido investigados como catalisador para a reação de CO + NO nos anos 90, como: $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ (Belessi et al, 1999), LaCoO_3 (Simonot et al, 1997), LaMnO_3 e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Pt}_{0,05}\text{O}_3$ (Labhsetwar et al, 2001), LaMO_3 e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ (M= Fe, Co, Mn, Cr, Ni) (Lindstedt et al, 1994).

A redução efetiva do NO foi também alcançada usando como agentes redutores o etileno (Harada et al, 1997) e hidrogênio (Ferri et al, 1998). Harada et al (1997, citado por Peña & Fierro, 2001) estudaram a performance para a redução seletiva do NO com C_2H_4 sobre perovskitas contendo Co, Mn, Fe, Cr, Al, Sr e Ti como substituintes do sitio B na estrutura ABO_3 . Porém, apenas sistemas com função não redox (Al, Sn e Ti) mostraram uma redução catalítica seletiva do NO. As perovskitas contendo cátions com propriedade redox consumiram o C_2H_4 com O_2 preferencialmente. Ferri et al (1998) usaram o $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{BO}_3$ (B= Mn, Fe, Co, Ni) para a redução de NO e observaram que quando M=Co a reação é mais efetiva. A alta atividade do cobalto pode ser atribuída a presença de vacâncias de oxigênio apropriado para a adsorção de NO.

Em meados da década de 70, o uso de catalisadores nos veículos automotivos iniciou uma nova área para a aplicação de catalisadores para o controle das emissões gasosas de fontes móveis e estacionárias. O uso de catalisadores se tornou necessário devido ao desenvolvimento dos catalisadores de três vias (CTV)

para a conversão de HC, NO_x e CO simultaneamente (Ward et al, 1993). O sistema usado com esta finalidade são pequenas partículas de Pt, Pd e Rh depositadas num substrato cerâmico de cério-alumina, apresentando numerosas propriedades desejáveis como a alta atividade, estabilidade e resistência ao envenenamento por enxofre. Entretanto, a escassez de recursos de metais nobres e os altos preços limitaram o seu uso. Em adição, a presença de vapor de água e dióxido de carbono no fluxo dos gases de exaustão a alta temperatura tornaram as perovskitas um excelente candidato a CTV. Estes sistemas oferecem atividade comparável à dos catalisadores de metais nobres (Tejuca et al, 1989; Peter et al, 2000).

A incorporação de metais nobres (Pt, Pd, Rh) na estrutura da perovskita resultou na estabilização do metal contra a sinterização, volatilização ou reação no estado sólido com o substrato. Um aumento na atividade da perovskita simples pode ser alcançado quando pequena quantidade de metais nobres é incorporada. Sonreson et al (1974) adotaram este enfoque usando uma certa quantidade de metal nobre na perovskita para simultânea redução do NO, oxidação de CO e HC. Estes autores descobriram que o uso de multicomponentes na cobaltita (La_{0,6}Sr_{0,4})(Co_{0,94}Pt_{0,03}Ru_{0,03})O₃ aumentou a atividade e seletividade para o tratamento de gases de exaustão. A redução seletiva do NO_x (>90%) foi alcançada com excesso de CO, enquanto que uma oxidação eficiente do CO e HC foi observada com uma proporção estequiométrica de O₂: combustível

As perovskitas de metais alcalinos e alcalinos terrosos são também muito ativas para a combustão de fuligem particulada oriunda de motores a diesel (Teraoka et al, 1995; Hong et al, 1999). Nas perovskitas ABO₃, a substituição parcial do metal alcalino ou alcalino terroso no sítio A aumenta a atividade catalítica na combustão da fuligem particulada. A remoção desta fuligem é também favorecida pela presença de NO_x na alimentação do fluxo e a reação na interface do ponto em que a fuligem-óxido e gás se encontram.

Estima-se que até 2010, com o avanço científico e com o desenvolvimento de novos catalisadores, as emissões de COVs, NO e CO reduzam bastante, como pode-se observar na figura 6 (Marcilli, 2002).

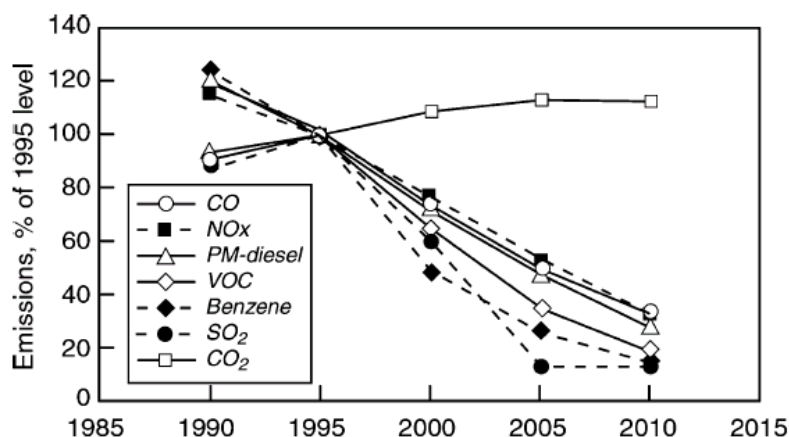
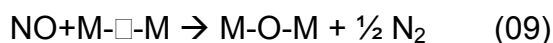


Figura 6: Emissões gasosas automotivas nos anos de 1985 a 2010 (Marcilli, 2002).

2.11- Relação entre Estrutura e Atividade

Um conhecimento preciso da relação entre as propriedades do estado sólido e a performance catalítica é crucial para síntese de um catalisador eficiente. A grande quantidade de famílias com isoestruturas dos óxidos tipo perovskita são caracterizadas pela grande flexibilidade do cristal em acomodar cátions substituintes. Pela troca do cátion A, enquanto o cátion B permanece constante ou vice-versa, uma série de compostos podem ser sintetizados com uma modificação não substancial da estrutura cristalina, desde que a relação entre o raio iônico e o fator de tolerância (t), estabelecido por Goldschmidt (1926, citado por Tejuca 1992), seja obedecido. A redução do NO é um exemplo de processo intrafacial. Esta reação se processa pela quimissorção dissociativa das moléculas de NO nas vacâncias de oxigênio (\square), presente na superfície das cobaltitas e manganitas (Tascon et al, 1986).



Nesta reação, as superfícies reduzidas e oxidadas são representadas por $[\text{M}-\square-\text{M}]$ e $[\text{M}-\text{O}-\text{M}]$, respectivamente. Manganitas de lantânio fornecem um exemplo conveniente do efeito da energia de ligação do oxigênio na performance catalítica. Voorhoeve (1977) observou que o aumento da atividade para a decomposição do NO coincide com a diminuição da ordem de energia de ligação do oxigênio da superfície. Desta forma, a energia de ligação do oxigênio determina o número de

vacâncias de oxigênio (sítios ativos) e, portanto, a atividade. Um outro exemplo da importância da energia de ligação entre o oxigênio e os cátions de lantanídeos foi relatado por Futai et al (1986, citado por Tejuca et al, 1992) no óxido LnCoO_3 (Ln= La-Dy). A atividade máxima ocorreu com o EuCoO_3 , que exibiu a menor energia de ligação do oxigênio e foi o óxido que também provou a maior facilidade de ser reduzido.

A correlação com os parâmetros eletrônicos do óxido tipo perovskita é, entretanto, mais apropriado em processos catalíticos suprafaciais (Voorhoeve, 1977). Nas reações envolvidas nesses processos, a superfície sólida propicia orbitais eletrônicos de energia própria e simetria para a ligação dos reagentes e intermediários.

A atividade é determinada pelo cátion do metal de transição a altas temperaturas e pelo íon terra rara a baixas temperaturas. Estes resultados estão de acordo com o que foi reportado por Kremenec et al (1985) para a oxidação do propano e isobutano a 573K.

A oxidação do CO com oxigênio molecular tem sido sugerido como um processo suprafacial. Voorhoeve (1977) mostrou uma dependência muito grande entre a atividade para a oxidação do CO e a configuração eletrônica do íon metal de transição. A atividade catalítica é também influenciada por sua estequiometria. Na perovskita ABO_3 , pode-se variar o estado de oxidação do íon B^{3+} pela substituição do íon A^{3+} por um outro com estado de oxidação maior que 3. Para o sistema (La, A') CoO_3 , o aparecimento do íon Co^{4+} pela substituição com $\text{A}'=\text{Sr}$ diminui a taxa de oxidação, uma vez que a presença do íon Co^{2+} pela introdução de $\text{A}'=\text{Ce}$ aumenta a taxa de oxidação do CO.

Na estrutura do OTP, Ambos os cátions A e B podem ser substituídos, levando a uma grande classe de materiais de fórmula geral $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3\pm\delta}$. Na fórmula, δ representa o excesso de oxigênio devido a não-estequiometria destas espécies. Particularmente, a natureza e a quantidade do substituinte na posição A pode estabilizar os estados de oxidação para o cátion B e/ou gerar vacâncias aniônicas no sólido.(Tejuca, 1992). Estes defeitos estruturais levam a modificações de algumas propriedades físico-químicas, favorecendo, por exemplo, o transporte dos íons dentro da estrutura. Isto provoca interessantes diferenças na conduta catalítica.

Numerosos dados experimentais demonstram que uma certa ordem de oxigênio não estequiométrico δ , induzido pela substituição de lantânio com um íon divalente A, tal com $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$, resulta em um aumento da mobilidade de oxigênio. Esta propriedade é aceita como um pré-requisito para aumentar a atividade em muitas reações envolvendo oxigênio. Além disso, tem sido observado também que uma substituição de La por Ce ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MO}_3$, onde M é Co, Mn ou Fe) resulta em uma aumento da atividade catalítica.(lima & Assaf, 2003).

CAPÍTULO 3.0 - REAGENTES E MÉTODOS DE ANÁLISE

3.1- Reagentes

3.1.1- Reagentes Sólidos:

- Nitrato de Cobalto [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]; Vetec; 98,0%.
- Hidróxido de Sódio (NaOH); Vetec; 97,0%.
- Nitrato de Lantânio [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]; Vetec; 99,0%.
- Cloreto de Manganês ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); Vetec; 99,0%.
- Nitrato de Níquel [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]; Vetec; 97,0%.
- Nitrato Férrico [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]; Vetec; 98,0-101,0%.

3.1.2- Reagentes Líquidos:

- Álcool Etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); Vetec; 95,0%.
- Hipoclorito de Sódio (NaClO); Vetec; sol. 4,0-6,0%.

3.1.3- Reagentes Gasosos:

- Nitrogênio (N_2); White Martins; 99,996%.
- Hidrogênio (H_2); White Martins; 99,999%.
- Ar sintético; White Martins; 99,997%.
- Mistura; White Martins; 0,97% de CO, 0,507% de C_3H_8 , 2,02% de O_2 e N_2 (balanço).
- Mistura; White Martins; 3% de H_2 , N_2 (balanço).

3.2. Preparação de Catalisadores

Inicialmente, foram preparadas as soluções de 100mL do sal do metal (tabela 01) e 100mL de nitrato de lantânio contendo 20 mmol de cada um desses sais. Posteriormente, em um outro recipiente, preparou-se uma solução oxidante de hidróxido de sódio (7,2 g) em hipoclorito de sódio (3,5 M; 30 ml).

Em seguida, sob atmosfera inerte de nitrogênio, adicionou-se gota a gota e sob constante agitação a solução dos sais na mistura oxidante, como mostra a figura

7. A agitação requerida foi obtida através da passagem de um fluxo elevado de nitrogênio pela solução. O emprego da atmosfera inerte é necessário para minimizar a formação de carbonato no produto final. De fato tem sido constatado que CO_2 proveniente do ar atmosférico sorve-se facilmente sobre os géis de hidróxido de metais de terras raras, formando carbonatos. O gel obtido foi lavado três vezes com 100 mL de água deionizada.

A cada lavagem, o gel foi separado da fase líquida por filtração. Procedeu-se, então, à lavagem com acetona, aproximadamente 300 mL, sendo cada etapa de 100 mL. O material preparado foi seco a temperatura de 60°C por 12h, calcinado inicialmente 1h a 400°C e mais 1h a 600°C sendo posteriormente passado por uma peneira de 200 mesh.

Tabela 01: Sal do metal usado no preparo do respectivo óxido tipo perovskita.

Perovskita	Sal do metal
LaCoO_3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
LaMnO_3	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
LaNiO_3	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
LaFeO_3	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

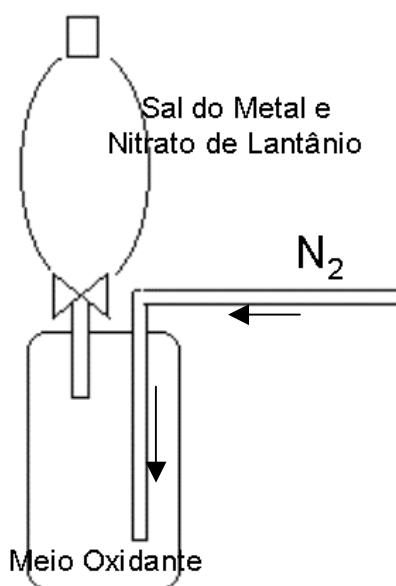


Figura 7: Esquema do meio reacional de preparo do hidroxi-gel.

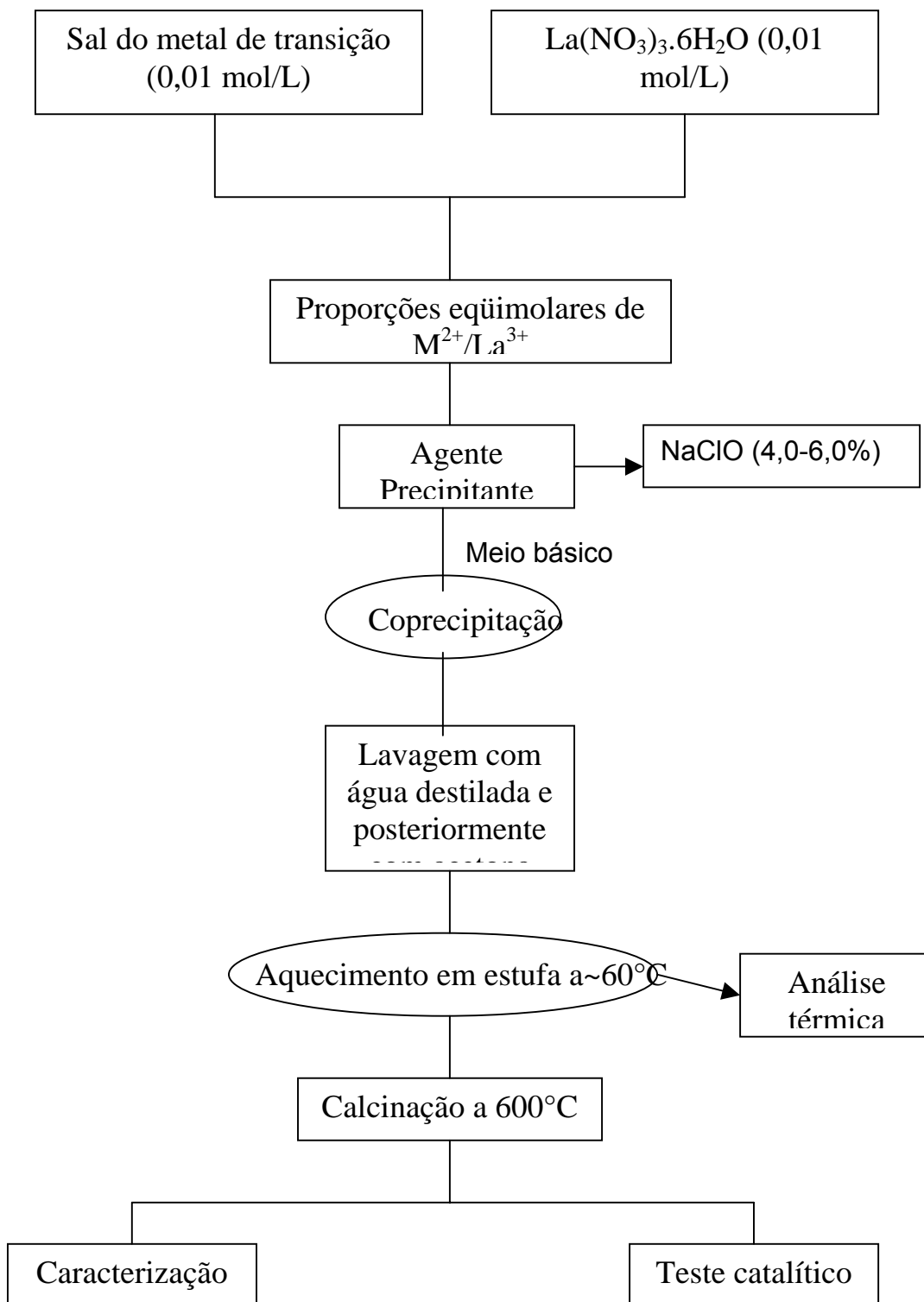


Figura 8: Rota de preparo dos catalisadores LaBO_3 , sendo B= Co, Mn, Ni, Fe.

3.3- Caracterização

Os óxidos tipo perovskita obtidos foram caracterizados para a determinação de sua composição química, composição de fases, propriedades superficiais e propriedades catalíticas. As técnicas empregadas são: Difração de raios-X, análise térmica, medida de área específica (BET), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, redução a temperatura programada e avaliação catalítica.

3.3.1- Caracterização física

3.3.1.1- Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X visa identificar a estrutura cristalina e as fases presentes, sendo uma análise não destrutiva, rápida e muito versátil.

A análise ocorre pela comparação do ângulo de Bragg e da distância interplanar dos principais picos obtidos (espectros de difração de raios-X).

O difratômetro raios-X usado para análise é do tipo URD 65- Rich Seifert & Co. e as condições usadas são : radiação $\text{CuK}\alpha$, filtro Ni, 30 kv, 40 mA, varredura 0,05 (2 θ)/5s compreendido de 20 - 75°.

As amostras foram analisadas na forma de pó em um porta amostras de vidro.

A identificação das amostras analisadas será obtida por comparação com arquivos do padrão JCPDS (Joint Committee on Diffraction Standards), que possui milhares de substâncias inorgânicas catalogadas.

3.3.1.2- Análise Térmica

Análise térmica diferencial (ATD) e análise térmica gravimétrica (ATG) têm sido amplamente usadas para caracterização de catalisadores.

A análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno (Medhan et al, 2002).

Na análise térmica gravimétrica, a variação da massa de uma determinada amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo. A curva gerada fornece informações sobre a variação da massa de cada evento, indicando a faixa de temperatura onde ocorre uma determinada reação de decomposição. Neste método são registradas curvas de perda de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou tempo (t) (Araújo, 2001).

Os catalisadores obtidos após a filtração e secagem a 60°C por 12h, depois de passados por uma peneira de 200 mesh foram analisados na forma de pó, por ATD (análise térmica diferencial) e ATG (Análise termogravimétrica) nos equipamentos DSC-50, TGA-50 da SCHIMADZU e TA Instruments, variando-se da temperatura ambiente (15 minutos) até 800°C , com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 1,2 L/h.

3.3.1.3- Medida da Área Específica

A acessibilidade da superfície catalítica aos reagentes gasosos é de extrema importância na seleção dos materiais sólidos que funcionaram como catalisadores para reações heterogêneas.

A adsorção gasosa de N_2 a 77K é rotineiramente usada na catálise heterogênea para caracterizar materiais porosos com diâmetros entre 2-50nm, classificados como mesoporos e com diâmetros inferiores a 2nm, denominados microporosos (Ciola, 1981).

A técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais extraem-se informações como área específica, volume de poros, morfologia e distribuição de poros (Quantachrome Instruments).

Um dos métodos mais simples de se determinar a área específica de sistemas porosos é através do método de fisissorção.

O método mais importante foi elaborado em 1938 por Brunaur, Emmett e Teller (BET) e baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de algumas experiências, determinar o volume de N_2 (V_m) necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvido (Ciola, 1981).

A equação proposta é derivada da equação de Langmuir, aplicada à condensação polimolecular, levando-se em conta a energia de condensação envolvida (equação 10).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1).P}{CV_m P_0} \quad (10)$$

Onde V é o volume de gás adsorvido à pressão P, P₀ é a pressão de saturação do gás adsorvente e C é uma constante dada por:

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad (11)$$

E₁ é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, E₂ é o calor de liquefação do gás adsorvente, R a constante dos gases e T a temperatura em Kelvin.

As hipóteses contidas no modelo BET desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão e as interações entre as moléculas adsorvidas que modificam as isotermas a altas pressões. Isto torna a equação 10 válida somente para intervalos de pressões relativas (P/P₀) compreendidas entre 0,05 e 0,35. Nesta situação, a variação linear de P/[v(P₀-P)] em função de (P/P₀) permite determinar os valores V_m e C a partir dos coeficientes angular (b) e linear (a) da reta resultante:

$$V_m = \frac{1}{a + b} \quad (12)$$

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad (13)$$

A área S_{BET} é determinada como sendo a área mais provável que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m. Assim sendo, tomando-se o valor V_m nas condições normais de temperatura (273K) e pressão (760mmHg) e considerando-se a adsorção de nitrogênio a 77K, tem-se:

$$S_{BET} (m^2 / g) = 4,35V_m \quad (14)$$

Uma característica importante dos sólidos porosos em relação à adsorção física é a falta de coincidência entre as curvas de adsorção e dessorção. Observa-se experimentalmente que depois de haver sido completada a curva de adsorção e uma vez alcançada a pressão de saturação do gás ($P/P_0=1$), ao se reduzir gradualmente a pressão e efetuar o caminho inverso, os valores do volume adsorvido não seguem a curva original. Esta falta de coincidência entre as curvas recebe o nome de histerese. Através desse parâmetro é possível calcular a distribuição de poros na amostra (Droguett, 1983).

Os experimentos são conduzidos em um equipamento de Fisissorção/Quimissorção marca Quantachrome Instruments, modelo Autosorb – 1-C.

Para esta análise, mediu-se uma massa do catalisador, com auxílio de uma balança analítica, na forma de pó, e esta amostra então foi analisada pela adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso em sua superfície.

O volume total (V_{liq}) e o tamanho médio dos poros (r_p) podem ser estimados a partir das isotermas de adsorção e dessorção e baseia-se nas equações:

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_{ml}}{RT} \quad (15)$$

$$r_p = \frac{2V_{liq}}{S} \quad (16)$$

Na qual: P_a e T são a pressão e a temperatura ambiente, respectivamente, V_{ml} é o volume molar do adsorbato líquido ($34,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para o nitrogênio), e S é a área superficial BET (Quantachrome Instruments).

3.3.1.4- Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Na espectroscopia de fotoelétrons uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons da amostra. Essa técnica faz o uso de elétrons de baixa energia ($h\nu= 1486,6$ e $1253,6$ eV para linhas $K\alpha$ de Al e Mg, respectivamente). A análise de XPS é específica aos elétrons próximos ao núcleo, sendo a mais poderosa técnica espectroscópica de superfícies (Venezia, 2003).

A estrutura e a composição da superfície são críticas na determinação da reatividade e seletividade de um catalisador, e as técnicas de análise de superfície são importantes para caracterizar um catalisador em termos de sua superfície.

Os principais objetivos das análises das superfícies de catalisadores são:

- ✓ Determinar a composição da superfície reativa do catalisador;
- ✓ Identificar o estado de valência dos elementos presentes na superfície do catalisador ativo;
- ✓ Determinar os efeitos na composição da superfície para os vários métodos de preparação e pré-tratamento.

Para as análises de XPS, foi utilizado um analisador de elétrons modelo VGESCALAB MKII, com uma resolução de aproximadamente 1,0eV na linha 3d_{5/2} da Ag, montado em uma câmara de ultra alto vácuo mantida à pressão de aproximadamente 3x10⁻⁸ Torr. Nessa câmara também foi instalado um canhão de raios-X com anodo duplo de Mg e Al. Para as medidas apresentadas foi utilizado raio-x proveniente do anodo de Mg. As medidas foram tomadas com um ângulo de saída perpendicular à superfície da amostra.

3.3.1.5- Redução a Temperatura Programada (TPR)

Esta técnica tem sido muito aplicada para caracterização de materiais para o conhecimento da distribuição das espécies no sólido, como no estudo da reatividade e da formação do catalisador a partir de seus precursores.

A redução a temperatura programada tem seu fundamento na medida de consumo de hidrogênio (ou outro agente redutor) associado com as espécies oxidantes presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Na técnica mais convencional, utiliza-se uma mistura de hidrogênio e gás inerte como agente redutor, o que faz possível a medida do consumo de hidrogênio mediante um detector de termocondutividade. Evidentemente, outros gases, tais como monóxido de carbono, hidrocarbonetos ou amoníaco podem em casos específicos, ser utilizados como agentes redutores na aplicação de TPR (Cordero, 2001).

Esta técnica é usada para o estudo da distribuição das espécies presentes na amostra. Uma mistura de gases como hidrogênio - gás inerte (argônio ou nitrogênio) é usada para eliminar trações de oxigênio e água no aparelho, o fluxo é regulado

mediante um controlador de fluxo, e, depois de passar pela referência de um detector de termcondutividade, passa pelo porta-amostras, que se encontra no forno, alimentado pelo programador de temperatura. Na saída do porta-amostras existe um coletor que retém a água produzida durante a redução e o gás passa pelo detector onde é analisado. Uma vez estabelecido o fluxo de gás e o programa de temperatura, no instante em que a temperatura alcança um valor necessário para que comece a redução de algumas das espécies presentes na amostra, ocorrerá um consumo de hidrogênio que será medido no detector em forma de um sinal elétrico registrado no computador, juntamente com o valor da temperatura, obtendo-se o perfil de consumo de hidrogênio com a temperatura (Cordero, 2001).

Cada máximo obtido no registro estará associado a um processo de redução diferente e caracterizado por uma temperatura de máxima velocidade de redução (T_m). A área abaixo do máximo será proporcional ao total de hidrogênio consumido na redução da espécie em questão.

No caso da perovskita, visto que se trata de um óxido, este será reduzido até a sua forma metálica.

As análises foram realizadas em um microreator de leito fixo operando em pressão atmosférica. O reator, um tubo vertical de 6mm de diâmetro interno, feito de vidro e colocado em um forno elétrico também vertical com altura de 250 mm. A temperatura do catalisador foi monitorada por um termopar de chromel - alumel associado a um programador linear de temperatura. Mediram-se 200 mg do catalisador, que foi colocado no reator, sendo aquecido a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 600°C , onde permanece por mais 1h e 30min, sendo alimentado por uma mistura redutora com a seguinte composição: 3% de H_2 (v/v) e N_2 (balanço). O fluxo da mistura reacional foi de 1,8 L/h.

3.3.2- Caracterização Catalítica

3.3.2.1- Teste Catalítico

Os catalisadores preparados e caracterizados foram testados nas reações de oxidação do álcool etílico e propano. As medidas de atividade foram realizadas em um microreator de leito fixo de vidro, com 6mm de diâmetro interno operando a pressão atmosférica. O microreator é colocado em um forno elétrico também vertical

com altura de 250 mm, e a temperatura do catalisador foi monitorada por um termopar de chromel - alumel associado a um programador linear de temperatura. O catalisador é pré-tratado por 1h e 20min a 400°C, sendo alimentado por uma mistura padrão com a seguinte composição: O₂ (20±0,5)% e N₂ (80±0,5)%. O fluxo da mistura reacional foi de 1,8 L/h.

Os produtos foram analisados em linha por cromatografia gasosa (Finnigan 9001) com detetor de ionização de chama para análise dos compostos orgânicos e coluna empacotada do tipo Carbowax 20M de 3 m de comprimento e 1/8" de diâmetro, utilizando nitrogênio como gás de arraste com fluxo de 1,5 L/h. O fluxo do hidrogênio e ar sintético foi de 0,9 L/h e 10,5 L/h, respectivamente.



Figura 9: Foto ilustrativa do teste catalítico acoplado ao cromatógrafo.

3.3.2.1.1- Oxidação do Propano e CO

A mistura gasosa de CO (0,97%), C₃H₈ (0,507%), O₂ (2,02%) e N₂ (balanço) com fluxo de 1,8 L/h, medido com o auxílio do bolhometro acoplado ao cromatógrafo, passou pelo reator contendo 10 mg do catalisador na forma de pó, juntamente com 100mg de vidro moído.

3.3.2.1.2- Oxidação do Etanol

Para estudar a oxidação do etanol, mediu-se aproximadamente 10mg do catalisador na forma de pó, juntamente com 100mg de vidro moído. Depois do pré-tratamento a 400°C, verificou-se a combustão do etanol, na presença de uma mistura de O₂ (20±0,5)% e N₂ (80±0,5)%.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na preparação dos óxidos tipo perovskitas, LaCoO_3 , LaMnO_3 , LaNiO_3 e LaFeO_3 empregou-se um método de coprecipitação-oxidante, desenvolvido anteriormente por Barnard et al (1990) para preparação de catalisadores LaCoO_3 .

Neste trabalho o método anteriormente desenvolvido apresentou algumas modificações, tais como: o sistema reacional como mostrado na figura 7 e uma vigorosa agitação provocada por um elevado fluxo de nitrogênio.

Na preparação das amostras em meio alcalino, devido à presença de hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio como agente oxidante, obteve-se provavelmente LaBOH (B= Co, Mn, Fe ou Ni) conforme descrito por Vydiasagar et al (1985) como sendo o hidróxi-gel que posteriormente é desidratado.

A vantagem deste método em relação a outros, é que a desidratação do gel formado é realizada a baixas temperaturas (60°C), devido à desidratação inicial em presença de acetona.

Tal desidratação controlada de hidrogéis, usando água e um solvente miscível, já mostrou resultados positivos na obtenção de sólidos com elevadas áreas específicas. O deslocamento da água pela acetona em tal gel, permite uma diminuição da tensão superficial e origina uma menor força capilar, produzindo aglomerações mais fracas e mantendo a estrutura das partículas do hidróxido sob aquecimento, mais aberta. O resultado é um menor colapso durante a calcinação (Dombro, 2001).

A melhor condição de formação da perovskita foi encontrada após as amostras serem calcinadas inicialmente a 400°C por 1 h e em seguida a 600°C por mais 1h, conforme proposto por Barnard et al (1990).

Foram preparadas três cobaltitas de lantânio, com áreas específicas de 12, 27 e $44\text{ m}^2/\text{g}$, estas diferentes áreas específicas obtidas para o mesmo catalisador, preparado usando o mesmo método de preparação, deve-se à agitação com fluxo de nitrogênio e o gotejamento que não foram rigorosamente controlados durante o processo de síntese. Os OTPs LaMnO_3 , LaNiO_3 e LaFeO_3 foram preparados usando o mesmo procedimento, obtendo-se as respectivas áreas específicas: 33, 38 e $51\text{ m}^2/\text{g}$.

A porosidade dos catalisadores foi verificada pelas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso (figuras 10 a 13). Segundo a análise dessas

isotermas percebe-se que os catalisadores de cobalto e manganês apresentam histereses semelhantes, o mesmo ocorrendo com os catalisadores de níquel e ferro, estas semelhanças podem estar associadas ao tipo de mecanismo de adsorção e dessorção dos catalisadores. Esses catalisadores podem ser classificados como mesoporosos, como indica a figura 14 na qual tem-se uma faixa de maior distribuição de poros entre 16 e 21Å, todos os catalisadores aqui estudados apresentaram curvas de distribuição de poros muito semelhante, daí o fato de escolher o catalisador LaMnO₃ como exemplo. De acordo com a tabela 2, na qual encontra-se o volume de poros dos catalisadores, percebe-se que apresentam volume de poros pequeno e baixa porosidade sendo a área externa relativamente grande quando comparado com estes quesitos.

Tabela 2: Área específica e volume de poros dos catalisadores.

Amostra	Área específica (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)
LaCoO ₃ -A	12	6,41.10 ⁻³
LaCoO ₃ -B	27	1,64.10 ⁻²
LaCoO ₃ -C	44	4,52.10 ⁻¹
LaMnO ₃	38	1,97.10 ⁻²
LaNiO ₃	33	1,71.10 ⁻²
LaFeO ₃	51	2,65.10 ⁻²

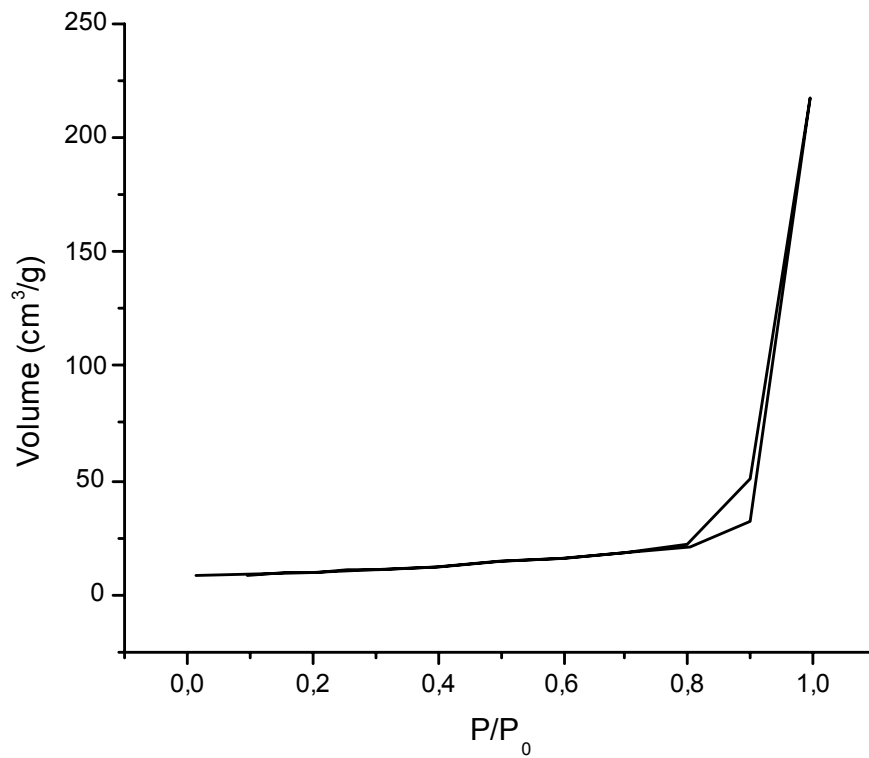


Figura 10: Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ gasoso do catalisador LaCoO₃.

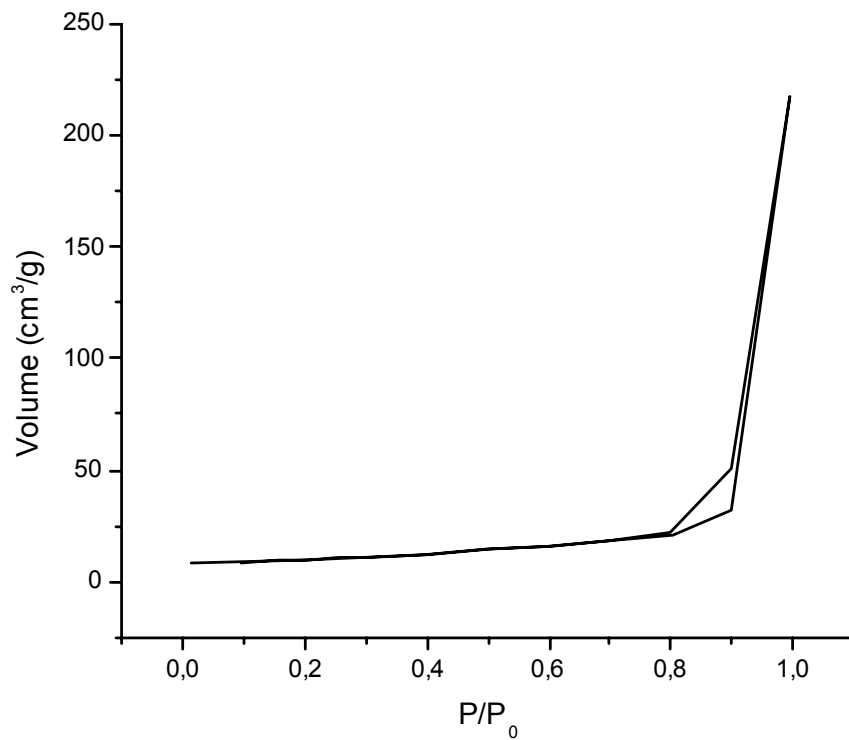


Figura 11: Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ gasoso do catalisador LaMnO₃.

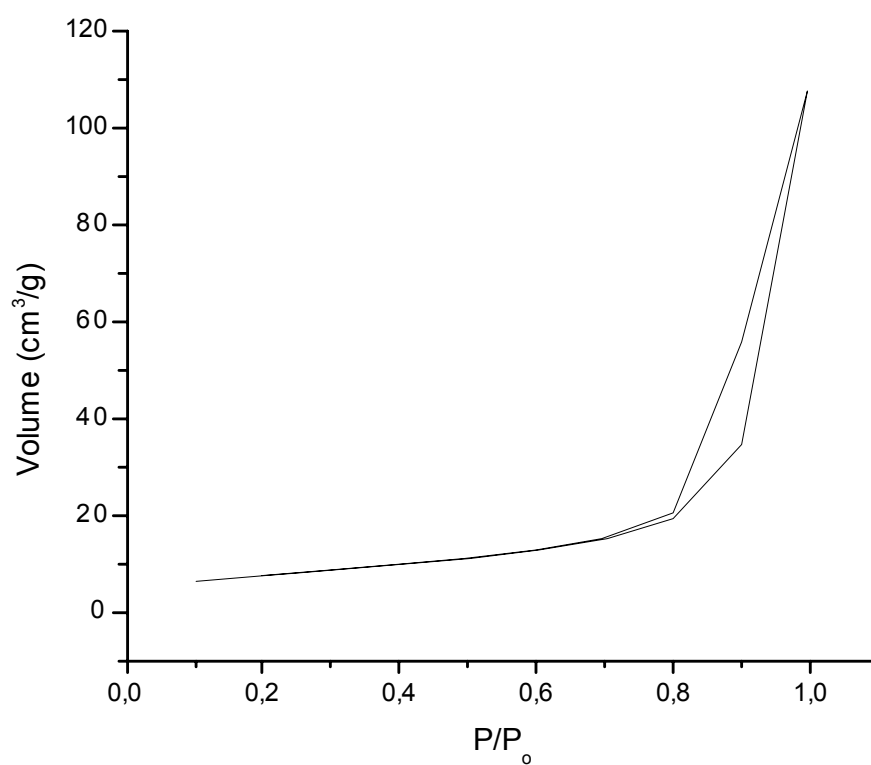


Figura 12: Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ gasoso do catalisador LaNiO₃.

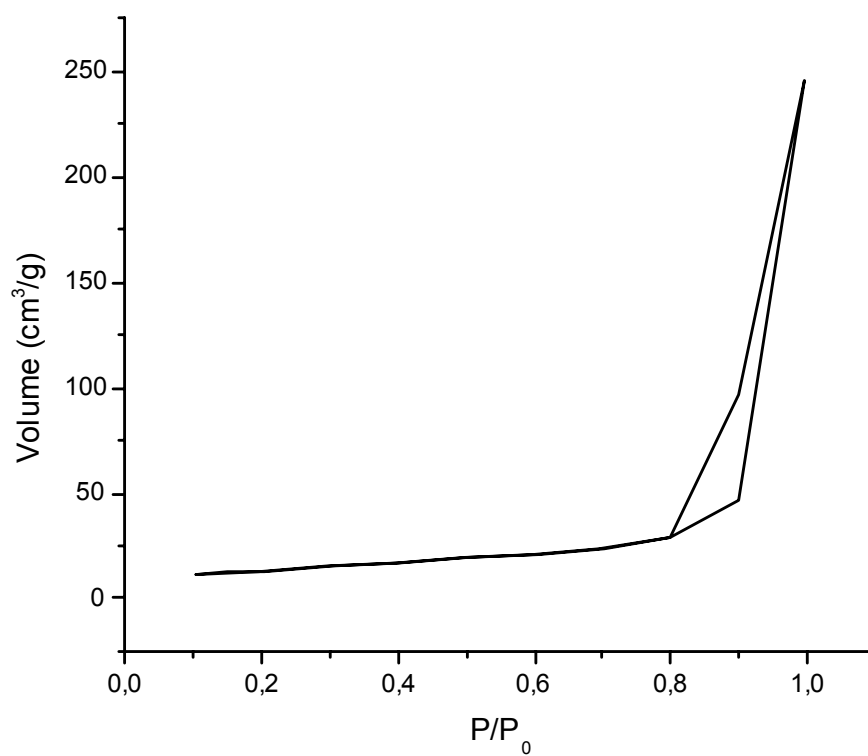


Figura 13: Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ gasoso do catalisador LaFeO₃.

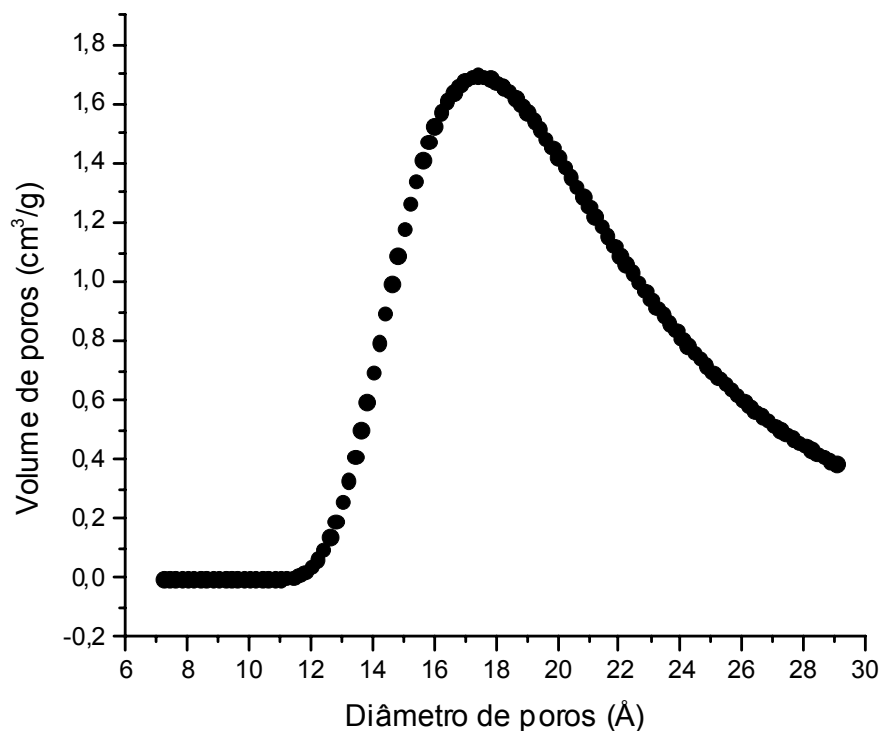


Figura 14: Curva de distribuição de poros para o catalisador LaMnO₃.

Os catalisadores após 12hs a 60°C na estufa, foram analisados por ATG-DTG, apresentando os termogramas conforme as figuras de 15 a 18.

Pode-se observar que em todos os termogramas as amostras apresentaram picos endotérmicos a baixas temperaturas, que correspondem à eliminação de água fisissorvida.

Os picos existentes entre 300 e 400°C endotérmicos ocorrem pela possível decomposição de carbonato na superfície das amostras. No niquelato de lantânio (LaNiO₃) esta quantidade foi maior quando comparada com os outros catalisadores pelo fato da amostra ter ficado em processo de filtração durante 72hs, devido à formação de grãos muito finos, que dificultaram a filtração e conseqüentemente a eliminação de carbonatos pela lavagem com acetona.

Observa-se um pico exotérmico a 550°C e 720°C para o LaCoO₃ e LaMnO₃, respectivamente, e picos endotérmicos em 400°C para o LaNiO₃ e 500°C para o LaFeO₃, estes picos correspondem à decomposição do hidroxigel e a conseqüente formação da estrutura cristalina dos OTPs, esta diferença de comportamento ocorre provavelmente devido aos diferentes mecanismos de decomposição dos hidroxigéis.

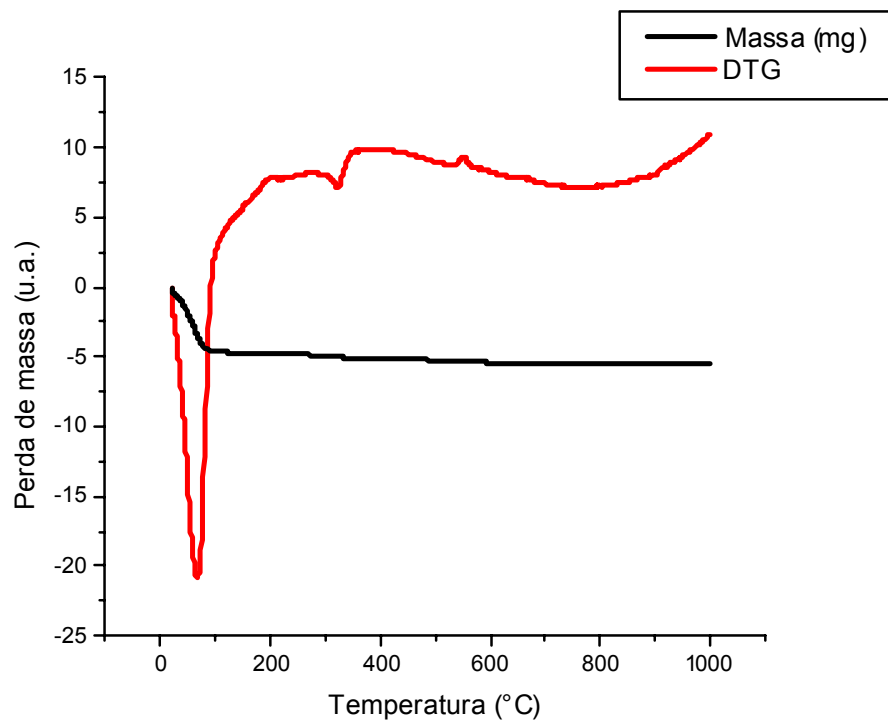


Figura 15: Termograma do catalisador LaCoO_3 .

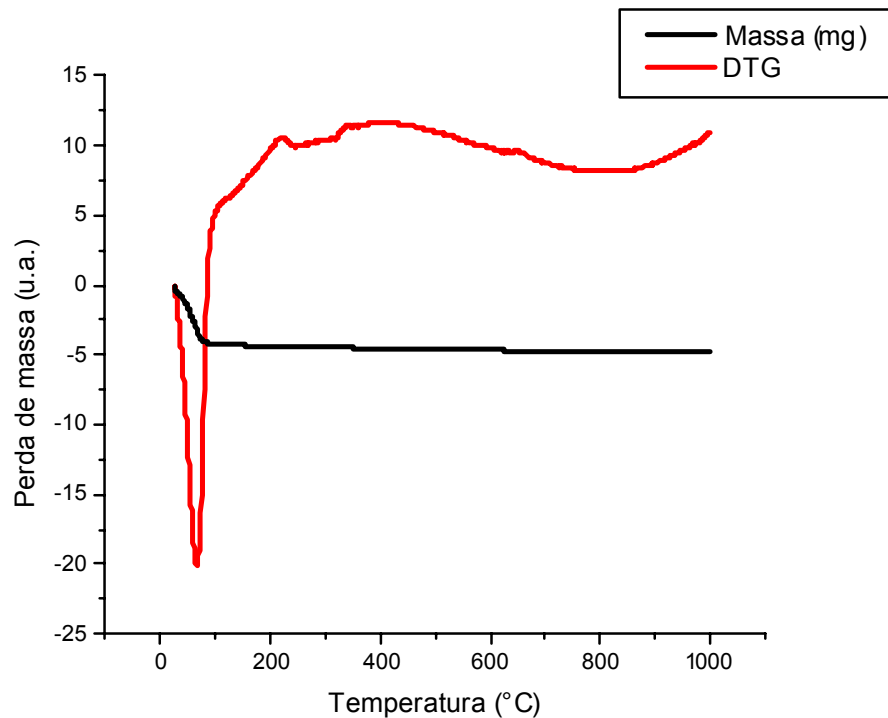


Figura 16: Termograma do catalisador LaMnO_3 .

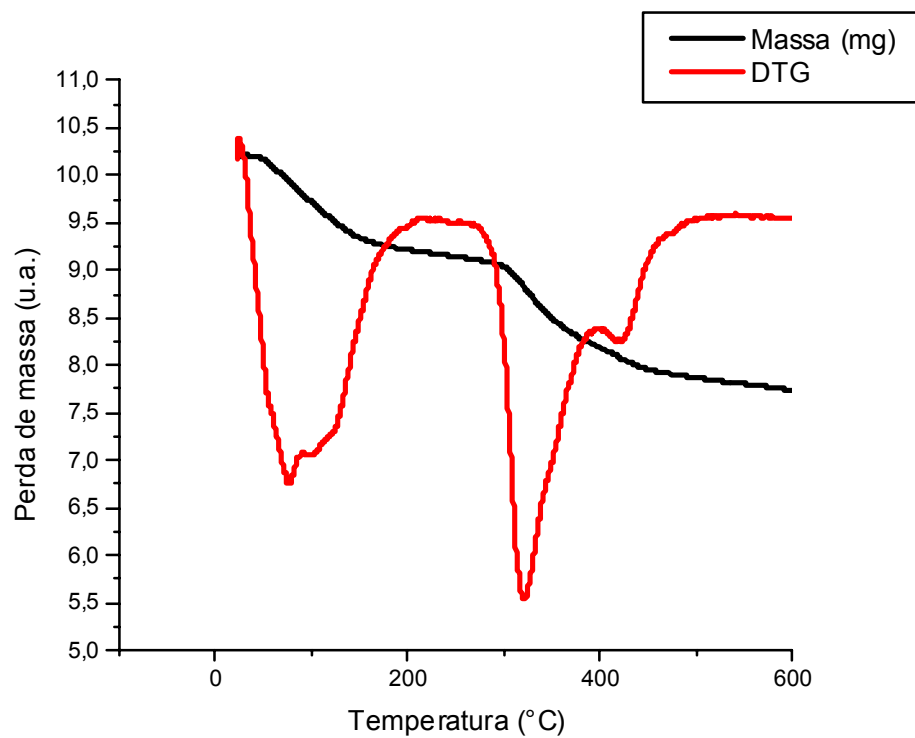


Figura 17: Termograma do catalisador LaNiO_3 .

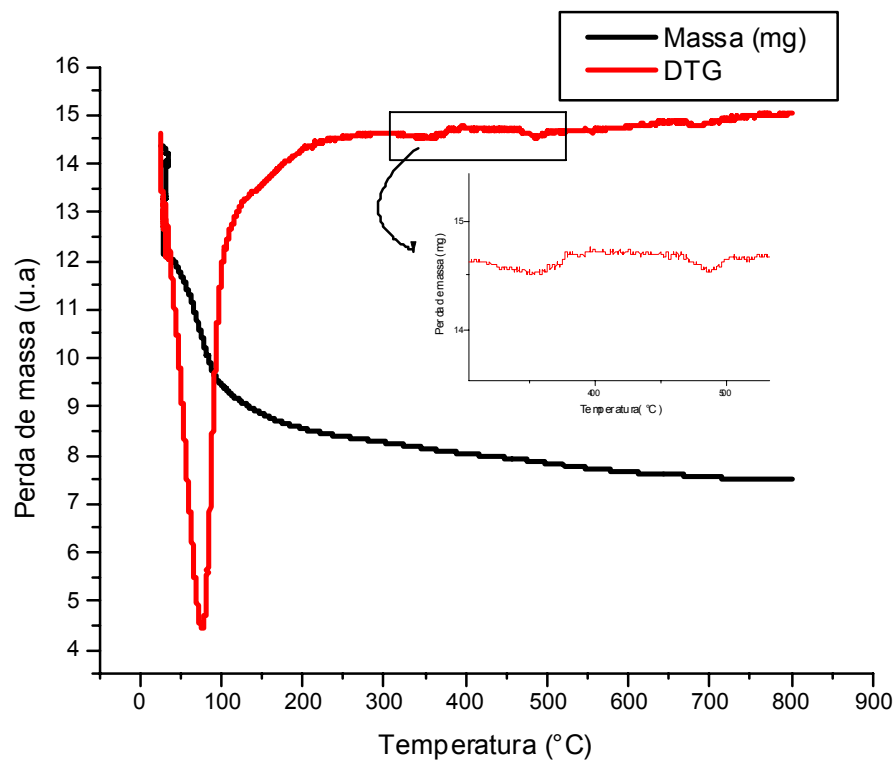


Figura 18: Termograma do catalisador LaFeO_3 .

Os OTPs a baixas temperaturas apresentam estrutura típica da perovskita, que pôde ser confirmada, comparando-se com os arquivos padrões JCPDS e com a literatura (Kaliaguine et al, 2001; Varma et al, 2001; Zhao et al, 1996; Lee & Wu, 2004). Na tabela 3 é apresentada a estrutura obtida para cada OTP. Nos catalisadores LaCoO_3 , LaNiO_3 e LaFeO_3 percebe-se um pico aqui representado por (*), referente ao óxido de lantânio (La_2O_3), o que pode indicar um excesso catiônico. No LaNiO_3 verifica-se ainda um pico (\blacklozenge), que parece confirmar a presença de NiO , como foi também observado por outros autores (Lima & Assaf, 2003). A manganita de lantânio (LaMnO_3) não apresentou o pico de La_2O_3 , possivelmente este óxido apresenta vacâncias catiônicas acompanhada por um excesso de espécies negativas de oxigênio. Este fato pode originar uma transição espontânea de 15-30% de Mn^{3+} a Mn^{4+} para restabelecer a eletroneutralidade do sistema (Misusaki et al, 2000).

Tabela 3: Identificação da estrutura cristalina para os OTPs usando o arquivo padrão JCPDS.

Amostra	Cartão JCPDS	Estrutura cristalina
LaCoO_3	25-1060	Romboédrica
LaMnO_3	50-0297	Ortorrômbica
LaNiO_3	34-1181	Romboédrica
LaFeO_3	88-0641	Ortorrômbica

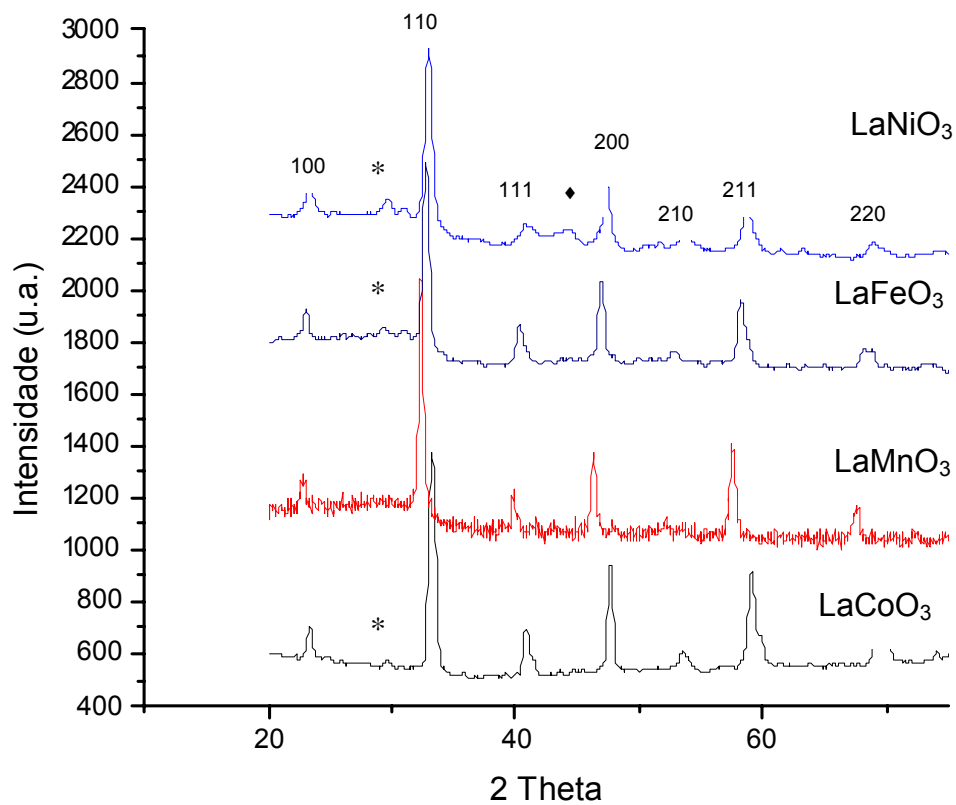


Figura 19: Difratoograma dos óxidos tipo perovskita LaBO_3 (B= Co, Mn, Fe e Ni).

A caracterização da superfície dos catalisadores foi realizada por análise XPS com a utilização de C1s como referência. A Tabela 4 lista os valores das energias de ligação correspondentes para: O 1s, La 3d, Co 2p, Mn 2p, Ni 2p e Fe 2p. Vários trabalhos têm demonstrado que a maioria dos cátions está presente na forma trivalente (O' Connell et al, 1999; Tabata et al, 1998).

Tabela 4: Resultado de XPS para as perovskitas.

Nível	LaCoO ₃ (eV)	LaMnO ₃ (eV)	LaNiO ₃ (eV)	LaFeO ₃ (eV)
O(1s)	529,80	536,50	529,78	529,69
	532,40	538,00	531,79	531,70
La(3d)	835,30	841,10	835,54	833,99
	838,80	845,00	854,14	851,64
B(2p)	779,9	649,1	851,45	710,09
	795,5	660,1	854,14	723,88
O/La	5,23	5,73	4,02	2,93
La/B	1,81	0,79	1,56	1,30
B/La	0,55	1,26	0,64	0,76
O/ (La + B)	3,38	2,53	2,45	1,55

Sendo B o respectivo metal de transição.

A análise dos dados para LaCoO₃ referentes ao La 3d 5/2 são registrados em 835,3 e 838,8 e V. Estes sendo muito semelhantes aos valores apresentados na literatura (Sinquin et al, 2001) para o óxido de lantânio puro (La₂ O₃) em 834,4 e 837,8 eV. Esses dados indicam que o lantânio provavelmente está presente na forma trivalente.

Os sinais em 779,9 e 795,5 eV correspondem ao Co 2p_{3/2} e Co 2p_{1/2} respectivamente, típicos da presença de Co³⁺. De outro lado, a ausência de picos satélites na região de 785 – 788 eV, é prova da inexistência de Co²⁺. Isto comprova a teoria sobre a existência dos cátions em suas formas trivalentes.

O espectro XPS do catalisador LaCoO₃ (Figura 20) apresenta a deconvolução do pico O1s em dois picos que correspondem a duas espécies de oxigênio. O pico de menor energia, 529,8 eV, pode ser associado com o oxigênio da rede, enquanto o de maior energia, 532,5 eV, pode ser associado a espécies de oxigênio absorvido, embora esta fração contenha também oxigênio adsorvido. A fração do oxigênio absorvido – adsorvido podendo ser representado pelas espécies O⁻ e OH⁻ (O' Connell et al, 1999).

Na literatura (O' Connell et al, 1999), os valores de energia correspondentes espécie de oxigênio O⁻ aparecem em 528,3 e 531,9 eV. O primeiro representando o oxigênio da rede e o segundo a parte absorvida. Já no caso da espécie OH⁻, esses

valores passam a 529,7 e 532,2 eV. Convém ressaltar a semelhança dos resultados de energia de ligação para a espécie OH^- , com os apresentados nesse trabalho, indicando uma maior probabilidade da existência do mesmo.

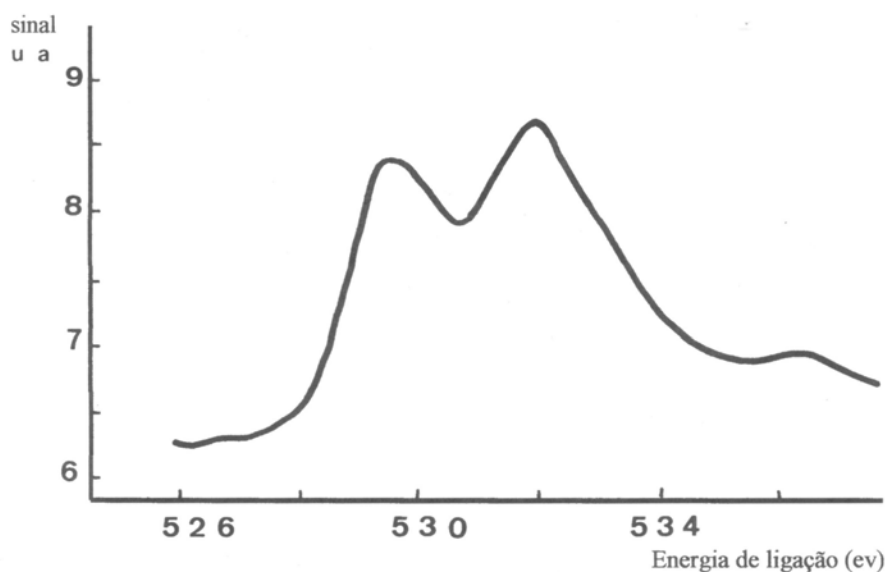


Figura 20: Espectro do nível O1s do catalisador LaCoO_3 .

No caso do catalisador LaMnO_3 (Figura 21) o pequeno pico na região de maior energia indica a presença de um maior envolvimento do oxigênio da rede. Alterações na estrutura cristalina do composto e também na sua estrutura eletrônica podem ser as responsáveis pelo deslocamento do pico de oxigênio para regiões de energias mais elevadas.

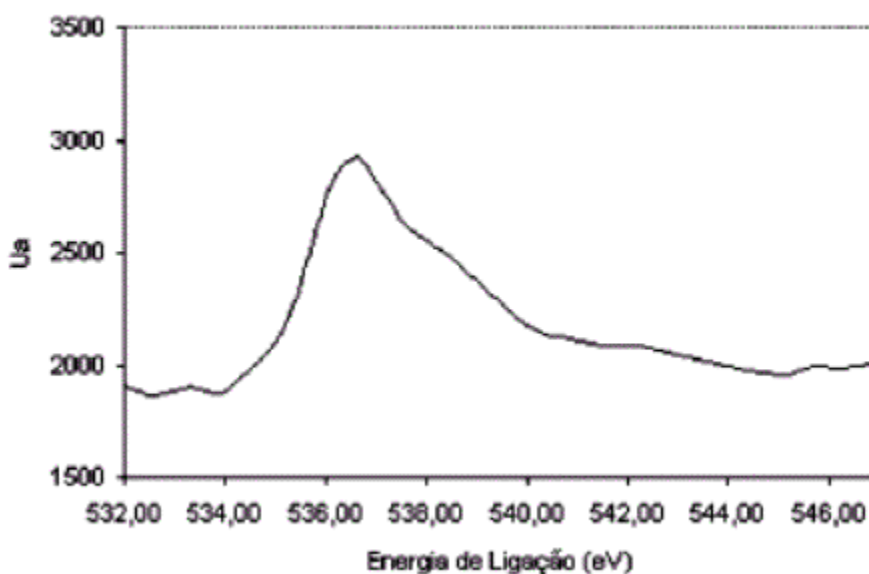


Figura 21: Espectro do nível O1s do catalisador LaMnO_3 .

O Mn 2p apresenta três sinais correspondendo a Mn^{3+} (647,40 eV), Mn^{4+} (658,7 eV) e a presença de um outro pico, indicando a ausência de Mn^{2+} .

É também conveniente comparar as informações da estequiometria obtida pelas medidas de XPS (Tabela 4). A razão atômica La /Co na superfície é de 1,8. Isto sugere a presença de excesso de lantânio ou deficiência de Co na superfície da cobaltita $LaCoO_3$. Alguns autores têm observado a presença de excesso de lantânio nas estruturas das perovskitas ($La/Co >1$). Tabata et al (1987, citado por Tejuca 1989) mencionaram a razão La/Co como sendo 1,2 no caso de catalisadores $LaCoO_3$, obtidos pela síntese com acetato. O caso mais pronunciado foi observado por O'Connell et al (1999), que preparou a cobaltita através da precipitação das soluções de nitrato de cobalto e lantânio, com hidróxido de tetraetilamônio. Para este caso a razão La/Co foi de 4,26, evidenciando a presença de um grande excesso de lantânio na superfície. Este excesso de lantânio na superfície foi atribuído à formação de duas fases; uma correspondendo a perovskita pura e a outra formada por La/perovskita. Na primeira as vacâncias catiônicas são compensadas pela presença das valências elevadas de cobalto e oxigênio. Na segunda as vacâncias catiônicas são compensadas pela presença de vacâncias aniônicas. Esta última sendo, cataliticamente, muito mais interessante.

De uma maneira geral, muitos autores têm considerado o sistema $LaCoO_3$ como estequiométrico. De outro lado, o sistema é apontado como não-estequiométrico como é o caso do trabalho de Spinicci et al (2003). Nos sistemas não-estequiométricos geralmente existe uma grande deficiência de lantânio na rede, que pode ser compensada; pelo aumento na valência do metal do tipo B ou do oxigênio ou ainda pela criação de vacâncias aniônicas.

Em nosso caso, pode se observar que a quantidade de íons lantânio é quase o dobro dos íons cobalto. Assim, poder-se-ia supor primeiramente a formação de uma cobaltita de lantânio estequiométrica juntamente com outros compostos a base de lantânio como, por exemplo, óxido de lantânio. Isto pôde ser comprovado pela difração de raios-X, na qual existe um pico referente ao óxido de lantânio.

Por outro lado, a razão La/Mn é de 0,79, sugerindo que a fase da manganita de lantânio não é estequiométrica e sim com deficiência em lantânio. Para manter o equilíbrio de cargas, a seguinte conversão pode ser considerada; $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$. Esta transição é acompanhada pela geração de vacâncias catiônicas e pela presença de excesso de oxigênio. Taguchi et al (1995) encontraram para o catalisador $LaMnO_3$,

dependendo do método de preparação, razões La/Mn que variavam de 1,5 – 2. Entretanto, parte do lantânio não estava incorporada a perovskita, mas sim se apresentava na forma de óxidos; onde parte desses óxidos estava carbonatada.

A razão oxigênio-íon metálico total $[O/(La + B)]$ no catalisador $LaCoO_3$ é aproximadamente igual a 3,4, em acordo com o resultado encontrado por O' Connell et al (1999). Já no catalisador $LaMnO_3$ esta razão é de aproximadamente 2,5, ambas superiores a razão de 1,5 esperada caso a estequiometria fosse obedecida. Isto comprova que esses materiais possuem excesso de oxigênio. Este resultado comprova que o excesso de oxigênio no caso da cobaltita e da manganita caracteriza a formação de vacâncias catiônicas. Logo, estamos diante uma cobaltita com deficiência em cobalto e de uma manganita com deficiência em lantânio. Entretanto a supremacia da quantidade de oxigênio não estequiométrico da cobaltita em relação a manganita pode indicar a presença de uma maior quantidade de vacâncias catiônicas no primeiro caso. Além disso, no caso da manganita, parte dessas vacâncias é minimizada pela transição $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$.

No espectro O1s do $LaNiO_3$ (figura 22), observa-se dois picos, que assim como no caso dos catalisadores $LaCoO_3$ e $LaMnO_3$ podem ser associados ao oxigênio da rede e ao oxigênio absorvido, respectivamente.

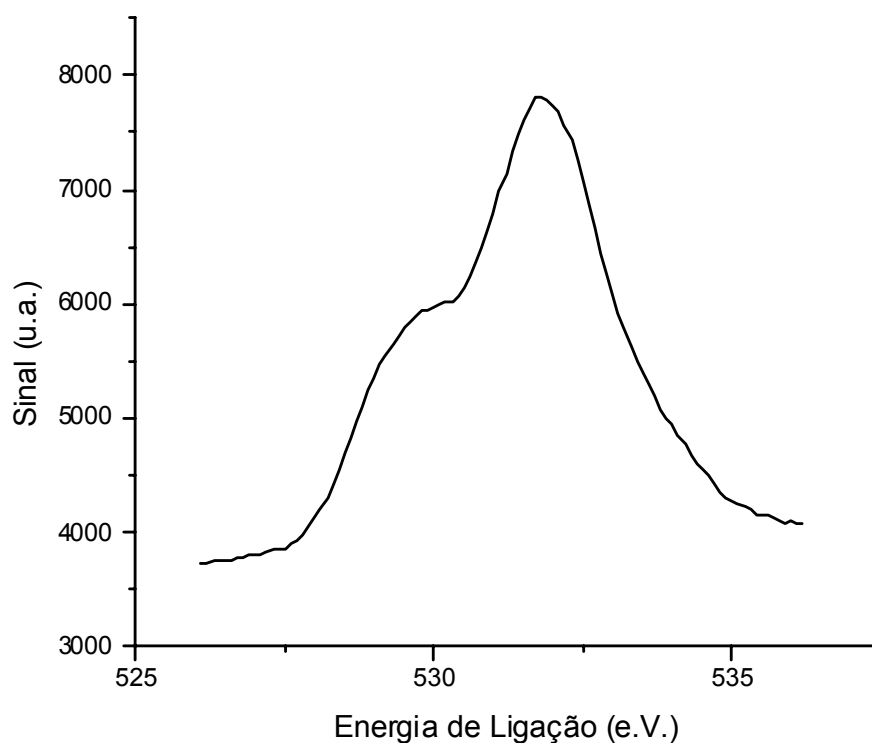


Figura 22: Espectro do nível O1s do catalisador $LaNiO_3$.

Os picos de lantânio e níquel se localizam na mesma faixa de energia (835-855 eV) havendo sobreposição entre os picos, como foi verificado para o $\text{La}3d_{3/2}$ e $\text{Ni}2p_{3/2}$. O pico em aproximadamente 870 eV é característico de Ni^{2+} do NiO , como observado por Guo et al (2003).

A razão atômica La /Ni na superfície é de aproximadamente 1,6, isto sugere a presença de excesso de lantânio ou deficiência de níquel na superfície do óxido LaNiO_3 . Cho et al (1999) mencionaram a razão La/Ni como sendo maior que 1, no caso de catalisadores LaNiO_3 , obtidos como filme fino.

Neste caso, a presença de lantânio em excesso é o fator mais provável, já que os resultados da difração de raios-X apontam para a formação da fase de óxido de níquel, além da formação da fase perovskita e óxido de lantânio.

Devido a esta grande quantidade de íons positivos na estrutura, existe um excesso de íons oxigênio, porém como se verifica na figura 22 grande parte deste oxigênio esta absorvido (e uma fração adsorvido) na estrutura.

No caso do LaFeO_3 os picos referentes ao oxigênio de rede e oxigênio absorvido encontram-se em 529,69 e 531,7 eV.

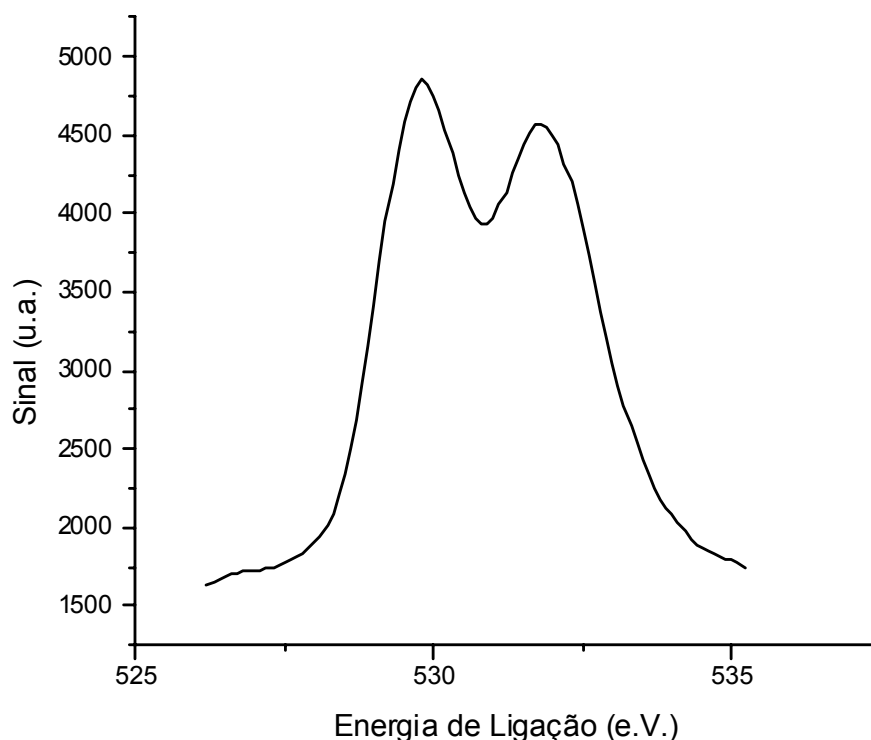


Figura 23: Espectro do nível O1s do catalisador LaFeO_3 .

Para o lantânio, os picos La 3d_{3/2} e La 3d_{5/2} apresentaram as energias de ligação de 833,99 e 851,64 eV, em conformidade com o publicado por Lee et al (2004). Os picos satélites com alta energia de ligação correspondem ao estado de organização do La 3d, resultante da transferência de elétrons da banda de valência do O 2p para o orbital vazio 4f. Para o Fe2p_{3/2} apresenta energia de ligação de 710,9eV. Os resultados indicam a presença de ferro e lantânio na forma trivalente. Porém, existe um pico de energia superior em 740,65 eV, podendo indicar a presença de Fe⁴⁺.

A razão La/Fe é de 1,15, sugerindo assim como a cobaltita de lantânio e o niquelato de lantânio um excesso de íons lantânio, devido à formação da fase de óxido de lantânio.

Verifica-se um excesso de oxigênio no LaFeO₃, como sendo a relação oxigênio-íon metal total [O/ (La + B)] superior a 1,5. Alguns autores consideram este óxido como não-estequiométrico, segundo Tascon et al (1985 b) ocorre uma grande quantidade de oxigênio, sendo este excesso devido à quantidade de oxigênio não-estequiométrico, para balancear o excesso de oxigênio não-estequiométrico, pode haver a formação da espécie Fe⁴⁺. Esta relação para o LaNiO₃ é de aproximadamente 2,5, o que confirma este excesso de oxigênio.

Para obter informações sobre a redutibilidade das espécies em estudo e identificar a faixa de temperatura de redução dos catalisadores, foram realizadas análises de Termoredução com programação de temperatura (TPR). O perfil dessas amostras é mostrado nas figuras de 24 a 29.

Nas figuras 24, 25 e 26, referentes as cobaltitas de lantânio A, B e C, respectivamente, observam-se diferentes faixas de temperatura de redução, assim como a quantidade de hidrogênio consumido por cada catalisador. Guo et al (2003) verificaram que a redução deste catalisador ocorre em dois passos, sendo um de redução do Co³⁺ a Co²⁺ e outro de Co²⁺ a Co⁰.

Na figura 24, referente ao catalisador LaCoO₃ –A, verificam-se três picos, logo pode ser um mecanismo segundo descrito por Tejuca et al (1989), como demonstrado na figura 30, estes picos ocorrem nas temperaturas de 356, 473 e 600°C, respectivamente.

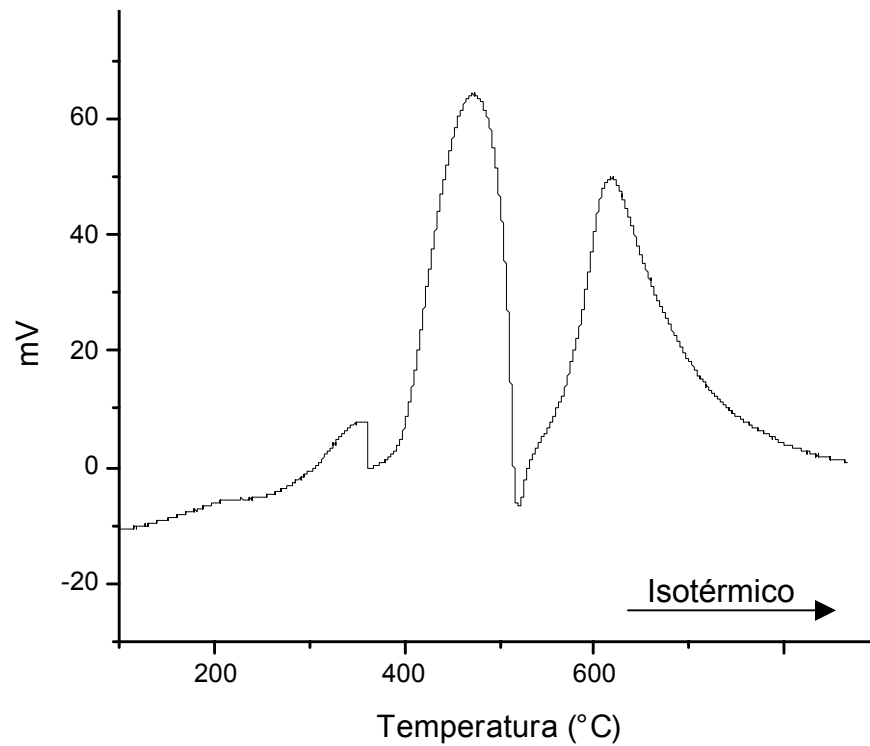


Figura 24: Análise de TPR do catalisador LaCoO₃- A.

Na figura 25, referente ao LaCoO₃ -B percebe-se dois picos de redução, os dois picos responsáveis pelo processo de redução são devido a redução das espécies Co⁺³ a Co⁺² e Co⁺² a Co⁰, essa redução ocorreu nas temperaturas de 310 e 414°C, respectivamente. Pelo tamanho do primeiro pico, pode ser concluir que este catalisador apresenta um processo de redução lento, ocasionando um elevado consumo de hidrogênio.

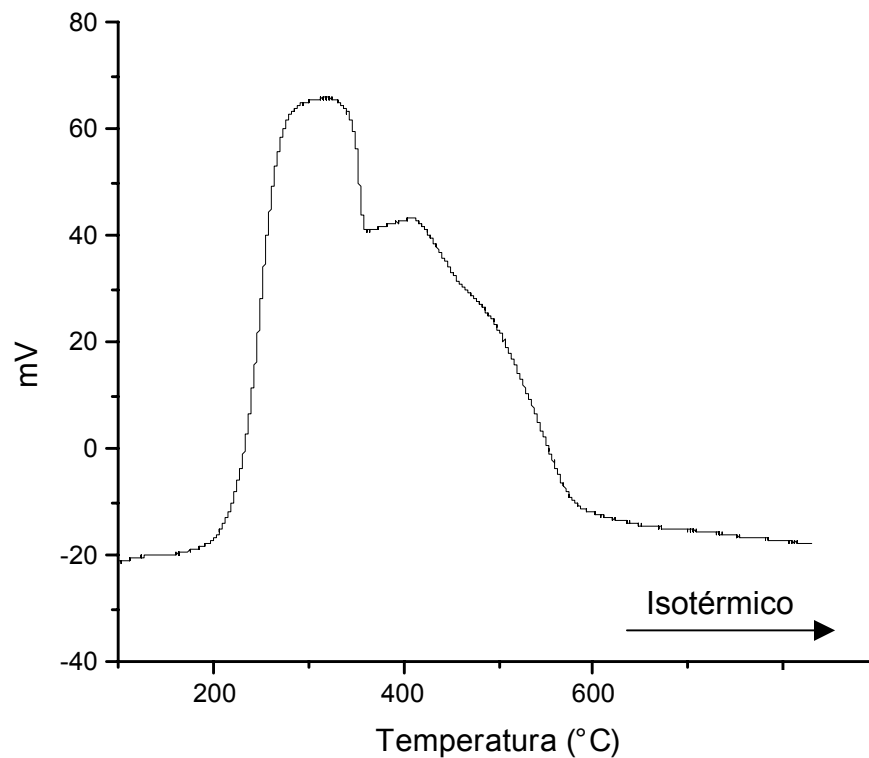


Figura 25: Análise de TPR do catalisador LaCoO₃- B.

O catalisador LaCoO₃-C, apresenta os dois picos, referentes aos processos de redução, bem definidos (figura 26). Percebe-se assim como para o catalisador LaCoO₃-B um elevado consumo de hidrogênio, e temperaturas de redução mais elevada quando comparadas com os catalisadores supracitados, sendo estas temperaturas de 405 e 527°C, para os respectivos picos.

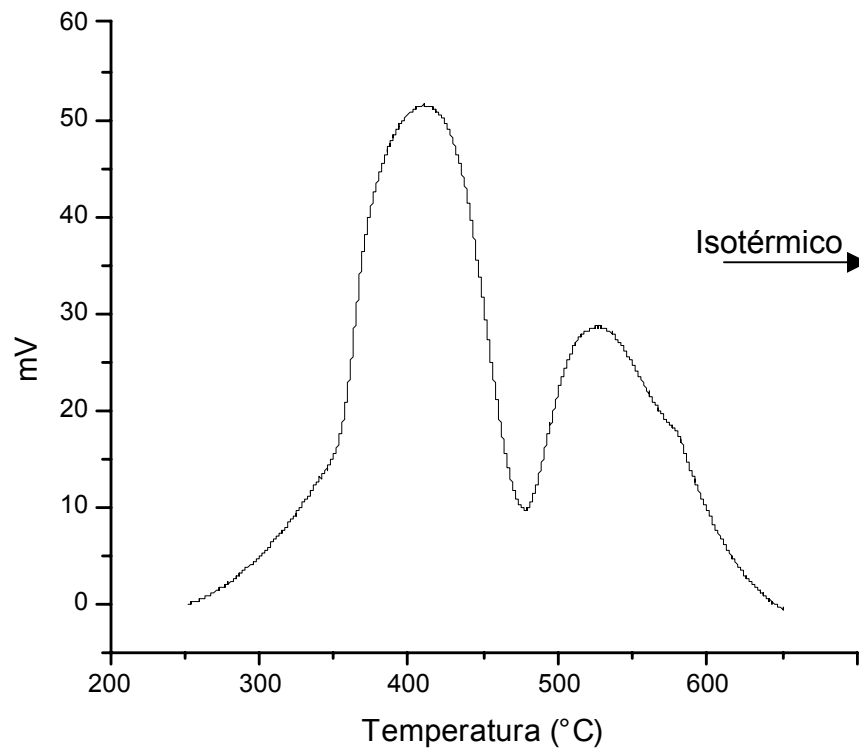
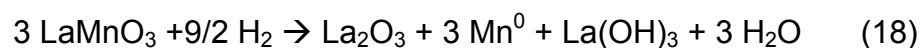


Figura 26: Análise de TPR do catalisador LaCoO₃- C.

No caso da manganita de lantânio, mostrado na figura 27, observa-se a formação de um único pico e um considerável consumo de hidrogênio, talvez devido a um mecanismo de redução relativamente eficiente, já que nesta faixa de temperatura (aproximadamente 400 a 580°C) houve, aparentemente, uma completa redução do catalisador. O tamanho deste pico é devido à redução do oxigênio δ , não - estequiométrico, e uma posterior redução do Mn⁺³, como foi averiguado por Lee et al (2001),



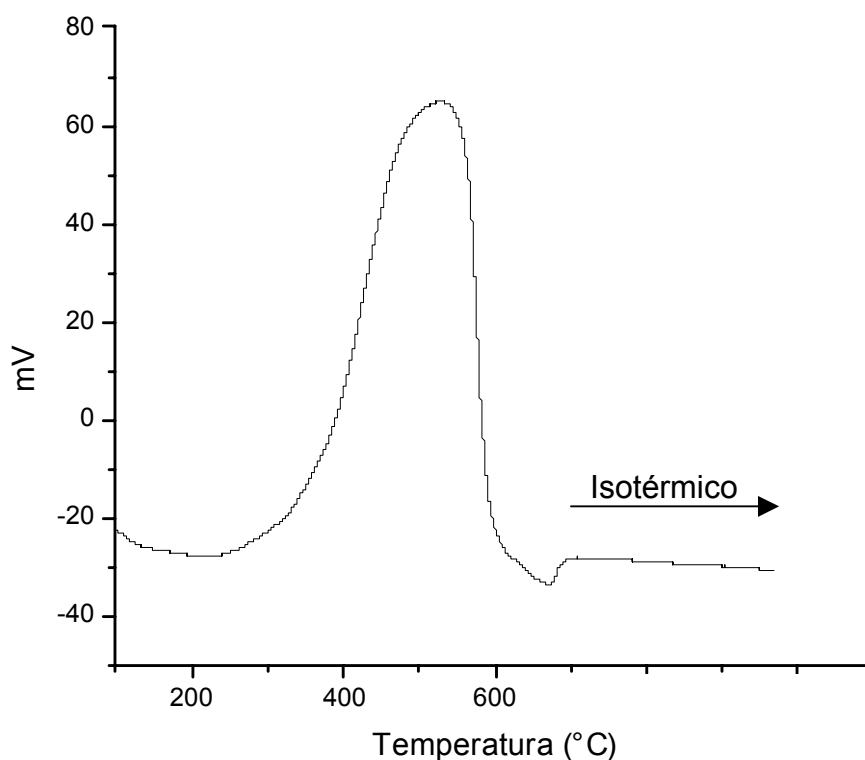
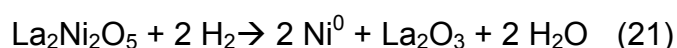
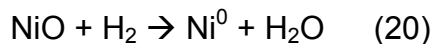


Figura 27: Análise de TPR do catalisador LaMnO₃.

Na figura 28, referente ao LaNiO₃ é observado um pequeno ombro formado em aproximadamente 451°C, que corresponde à formação da espécie La₂Ni₂O₅, ou seja, resulta da redução de Ni³⁺ para Ni²⁺, e o segundo pico (600°C) se deve à redução do Ni²⁺ a Ni⁰ como verificado por outros autores. Esta transformação segundo Lima & Assaf (2001) ocorre conforme a reação abaixo:



e



Esse ombro, leva a suposição que além da fase perovskita existe a presença de NiO, que também foi verificado pelos autores supracitados, e identificado na difração de raios-X. Logo, o primeiro pico corresponde a redução de Ni³⁺ a Ni²⁺ da estrutura perovskita juntamente com a redução do óxido de níquel presente na

amostra e o segundo corresponde a redução de Ni^{2+} a Ni^0 do composto $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ conforme a equação 21.

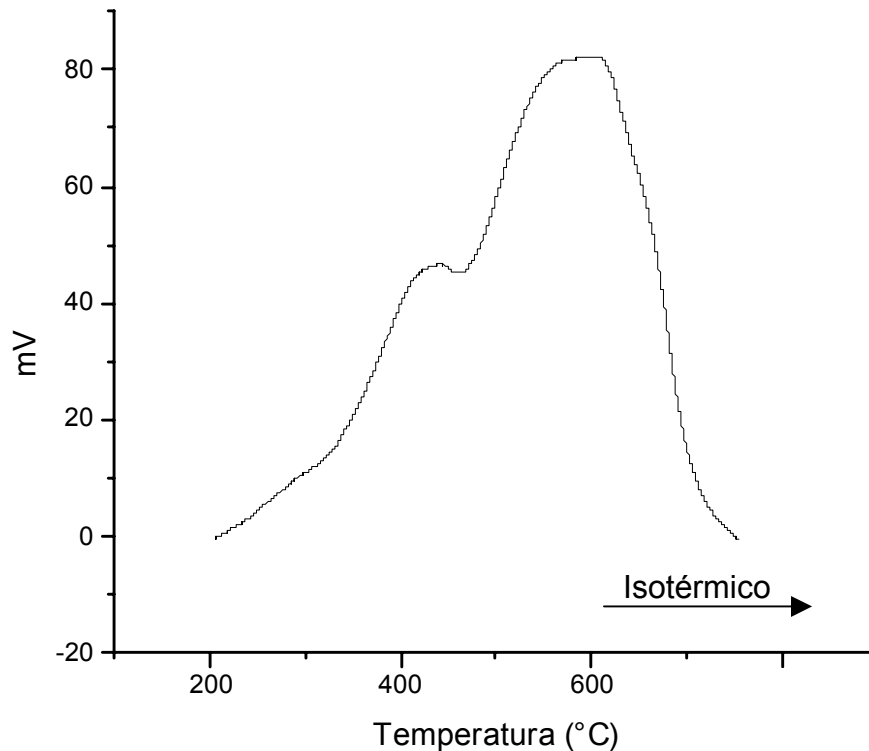
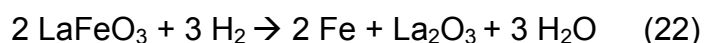


Figura 28: Análise de TPR do catalisador LaNiO_3 .

Por fim, a figura 30 referente ao catalisador LaFeO_3 , indica que a 600°C é iniciada a redução do ferro, que para uma completa redução necessita de uma faixa de temperatura superior a 600°C , o que no nosso caso, devido a limitação de temperatura, é impossível ser completada.

Nakamura et al (1979) e Tejuca et al (1989) observaram apenas um passo na redução do LaFeO_3 , levando a formação de Fe^0 e La_2O_3 , conforme a equação abaixo e a figura 30.



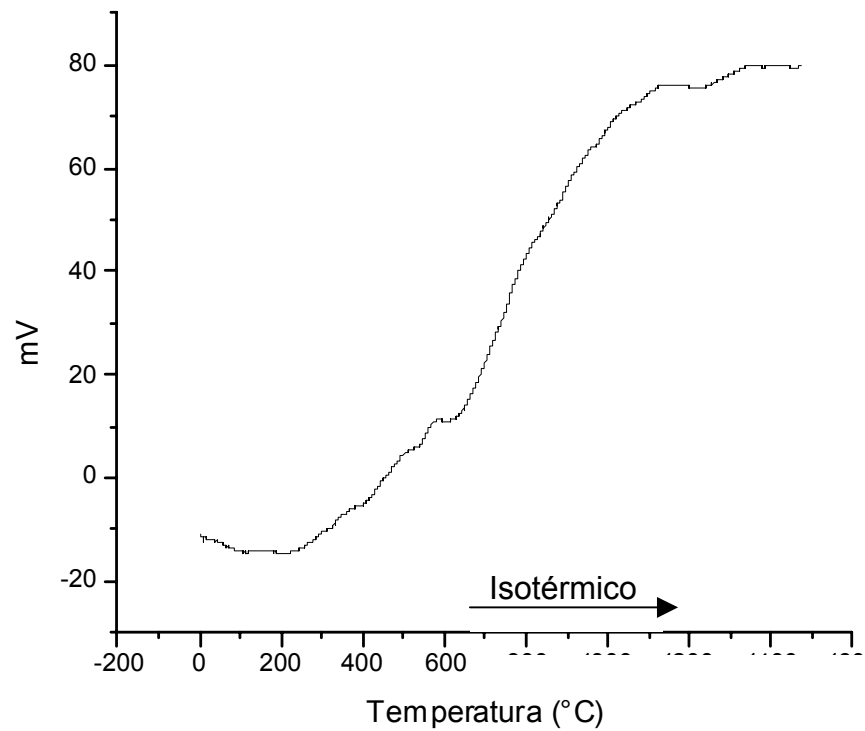


Figura 29: Análise de TPR do catalisador LaFeO₃.

Tejuca et al (1989) apresentaram o comportamento, sob atmosfera redutiva, dos catalisadores em estudo neste trabalho na figura 31, na qual verificam-se as etapas de redução para os respectivos catalisadores.

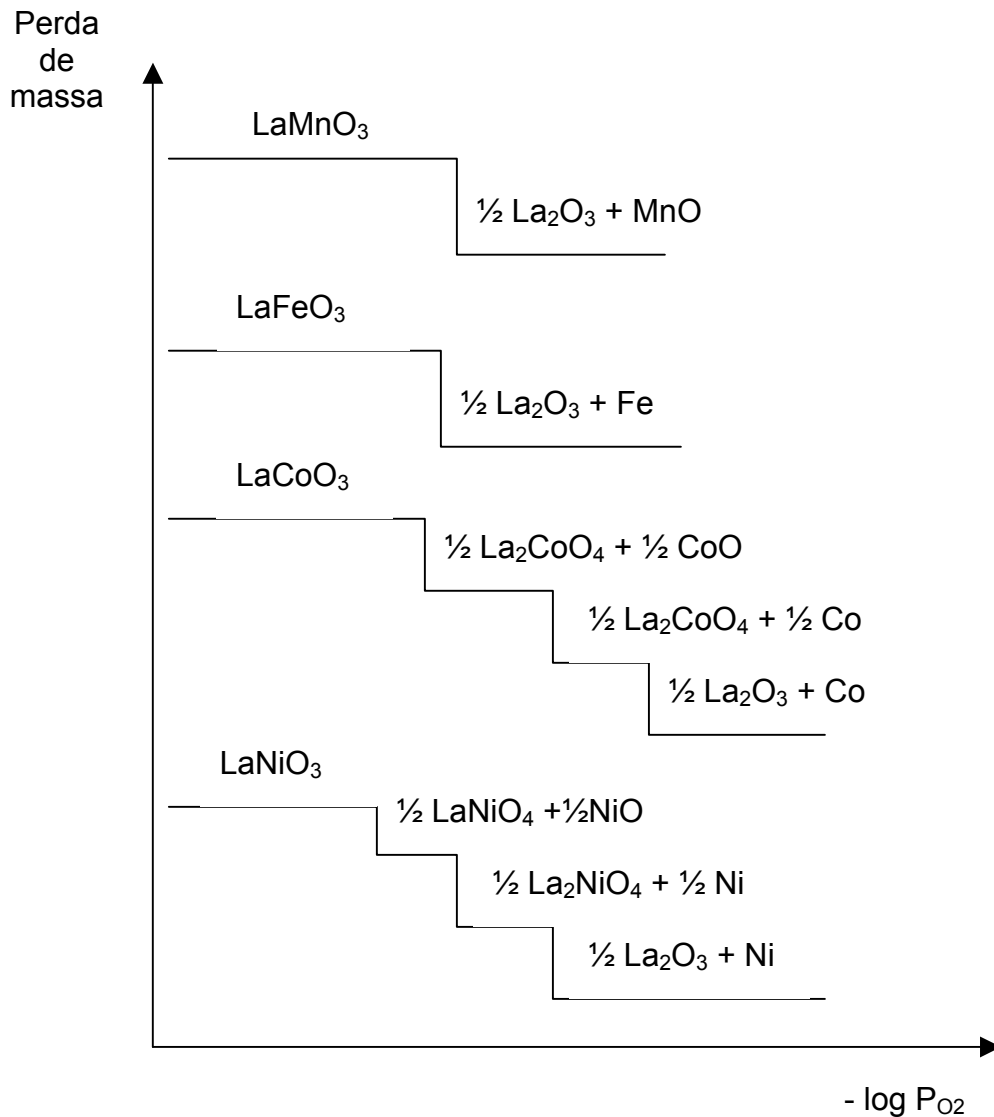
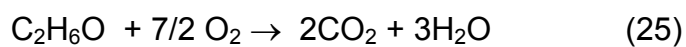
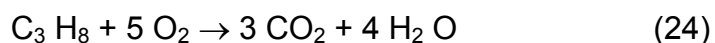


Figura 30: Espécies formadas pela redução dos OTPs. (Tejuca et al, 1989)

As medidas de conversão dos catalisadores preparados foram determinadas através das seguintes reações:



A reação de oxidação do CO quando comparada à oxidação do propano, ocorre a temperaturas menores. Geralmente a reação de oxidação do propano

acontece em temperaturas maiores que 200 °C. Nessa temperatura a reação de oxidação do CO está quase com sua conversão máxima. Pela análise dos valores de conversão para o CO contidos na tabela 5, verifica-se que na série das cobaltitas de lantânio, a conversão em CO₂ aumenta com o aumento da área específica dos catalisadores. O catalisador LaCoO₃ – A apesar de só começar a reagir em aproximadamente 165°C, adquire, com o decorrer da reação, um crescimento acentuado, alcançando uma conversão máxima em aproximadamente 220°C. Por outro lado, o catalisador LaMnO₃ apesar de já mostrar 8% de conversão em aproximadamente 150°C, apresenta somente 63% de conversão em 220°C, mostrando desta forma uma menor velocidade de crescimento de sua conversão que os catalisadores de cobalto. A excelente atividade das cobaltitas de lantânio na reação de oxidação do CO foi ressaltada por Shu & Kaliaguine (1998).

Os OTPs LaNiO₃ e LaFeO₃, cujos resultados de conversão são mostrados na tabela 5, aparecem como os menos ativos, já que começam a reagir a partir de 270 °C, e necessitam de temperaturas superiores a 400°C para obtenção de conversão máxima.

Tabela 5: Conversão do CO a CO₂ em função da temperatura.

Temperatura (°C)	% de conversão de CO a CO ₂			
	Catalisador [área (m ² /g)]			
	LaCoO ₃ -A [12]	LaCoO ₃ -B [27]	LaCoO ₃ -C [44]	LaMnO ₃ [38]
130	0,0	10,3	11,1	0,0
150	0,0	28,2	47,0	7,9
160	0,0	37,2	64,9	15,7
170	9,1	46,1	82,8	25,8
180	28,8	55,0	100,0	31,4
190	48,4	64,0	100,0	39,3
200	68,1	72,9	100,0	47,1
210	87,7	81,9	100,0	55,0
220	100,0	100,0	100,0	63,0

Tabela 6: Variação da temperatura em função da conversão do CO a CO₂.

% de conversão	Temperatura (°C) de conversão de CO a CO ₂					
	Catalisador [área (m ² /g)]					
	LaCoO ₃ -A [12]	LaCoO ₃ -B [27]	LaCoO ₃ -C [44]	LaMnO ₃ [38]	LaNiO ₃ [33]	LaFeO ₃ [51]
5	167	135	127	146	296	332
10	170	138	130	153	302	339
15	173	140	133	159	307	346
25	178	145	139	172	318	360
30	181	147	142	178	323	367
40	186	152	148	191	335	381
50	192	157	153	204	335	395
60	197	162	159	216	356	408
70	202	167	165	229	367	422
80	208	172	170	242	378	436
90	213	177	176	255	389	449
100	219	181	181	267	400	463

Os resultados de conversão e atividade catalítica para a oxidação do propano podem ser visualizados nas tabelas 7 e 8, respectivamente. Pelas tabelas pode-se comparar a variação da conversão e atividade com a temperatura e a área específica dos catalisadores. Verifica-se que a conversão aumenta à medida que aumenta a temperatura, e que as perovskitas LaCoO₃ e LaMnO₃ apresentam uma atividade específica maior que as LaFeO₃ e LaNiO₃, exigindo desta forma uma menor temperatura na obtenção de um mesmo grau de conversão.

Nas perovskitas de cobalto com diferentes áreas específicas, é possível verificar que com o aumento da área específica ocorre um aumento da conversão, pois o catalisador LaCoO₃-C apresenta 100% de conversão a 400°C, enquanto que o LaCoO₃-B obteve a mesma conversão em 420°C. Para o catalisador LaCoO₃-A seria necessário uma temperatura superior a 420°C.

Avaliando-se a atividade catalítica pela tabela 8, percebe-se que dentre as cobaltitas a perovskita LaCoO₃-A apesar de possuir uma menor conversão é a que apresenta a maior medida de atividade por área. Talvez esta maior atividade possa

ser atribuída ao tipo de redução quando comparado com os outros catalisadores, visto que este catalisador apresenta três picos de redução e os outros apenas dois picos de redução.

Tabela 7: Conversão do propano a CO₂ em função da temperatura.

Temperatura °C	% de Conversão de C ₃ H ₈ a CO ₂					
	Catalisador [área (m ² /g)]					
	LaCoO ₃ -A [12]	LaCoO ₃ -B [27]	LaCoO ₃ -C [44]	LaMnO ₃ [38]	LaNiO ₃ [33]	LaFeO ₃ [51]
200	0,0	32,2	28,3	0,0	0,0	0,0
220	18,4	34,2	33,6	0,0	0,0	0,0
240	25,0	34,8	35,8	0,0	0,0	0,0
260	33,6	37,5	41,6	6,6	0,0	0,0
280	36,2	41,4	48,2	22,4	0,0	0,0
300	41,4	47,3	51,3	33,5	8,4	8,1
320	46,0	54,6	63,9	37,5	8,5	8,8
340	52,0	62,5	71,7	50,7	8,6	9,2
360	55,0	71,7	82,9	59,9	12,0	13,1
380	59,0	86,2	92,0	71,3	18,0	23,0
400	67,0	94,0	100,0	82,2	25,2	32,0
420	72,5	100,0	100,0	92,0	38,0	46,0

Tabela 8: Atividade catalítica para a reação de oxidação total do propano.

Temperatura (°C)	Atividade Catalítica $\cdot 10^{-4}$ (mol/h.m ²)					
	Catalisador [área (m ² /g)]					
	LaCoO ₃ -A [12]	LaCoO ₃ -B [27]	LaCoO ₃ -C [44]	LaMnO ₃ [38]	LaNiO ₃ [33]	LaFeO ₃ [51]
200	0,0	4,5	2,4	0,0	0,0	0,0
220	5,7	4,8	2,9	0,0	0,0	0,0
240	7,8	4,8	3,0	0,0	0,0	0,0
260	10,5	5,2	3,5	0,1	0,0	0,0
280	11,2	5,7	4,1	2,2	0,0	0,0
300	12,9	6,5	4,4	3,3	0,1	0,06
320	14,3	7,5	5,4	3,7	0,1	0,06
340	16,3	8,7	6,1	4,9	0,1	0,06
360	17,1	9,9	7,0	5,9	1,4	0,1
380	18,4	11,9	7,8	7,0	2,0	1,7
400	20,8	12,9	8,5	8,1	2,9	2,3
420	22,5	13,8	8,5	9,0	4,3	3,4

Os resultados da oxidação do etanol relativos a cada catalisador podem ser acompanhados na tabela 9. Nessa tabela esta apresentada a porcentagem de conversão em CO₂. Pôde-se constatar por cromatografia gasosa a presença de pequenas quantidades de produtos orgânicos, principalmente na região de baixas temperaturas, tais como: etileno, butadieno e acetona.

A baixas temperaturas como 200°C os catalisadores apresentam pouca conversão, sendo necessária uma temperatura mais elevada para que a oxidação seja iniciada. Entre 230° e 260°C há um brusco aumento da conversão total dos catalisadores LaCoO₃ e LaMnO₃, que pode ser atribuído, a ativação do catalisador aumentando a produção de CO₂, oriundo da oxidação total.

O catalisador LaMnO₃ apresenta-se como o que possui uma maior atividade específica para esta reação visto que apresenta uma conversão de 100% em 250°C, enquanto os outros catalisadores apresentaram a mesma conversão em temperaturas superiores a 300°C. Esta particularidade do catalisador LaMnO₃ pode ser atribuída a sua afinidade por espécies oxigenadas, visto que apresenta uma

maior quantidade de oxigênio de rede, conforme determinado por XPS.

O LaNiO_3 e LaFeO_3 apresentam baixas conversões a temperaturas abaixo de 270°C , e apresentaram uma conversão de 100% a 300°C para o niquelato de lantânio e 310°C para o catalisador de ferro, que pode ser comparado as cobaltitas de lantânio que apresentaram temperaturas semelhantes para o mesmo grau de conversão.

Tabela 9: Conversão do etanol a CO_2 em função da temperatura.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	% de conversão de etanol a CO_2					
	Catalisador [m^2/g]					
	$\text{LaCoO}_3\text{-A}$ [12]	$\text{LaCoO}_3\text{-B}$ [27]	$\text{LaCoO}_3\text{-C}$ [44]	LaMnO_3 [38]	LaNiO_3 [33]	LaFeO_3 [51]
200	1,2	0,9	0,9	3,5	1,9	2,0
220	1,3	1,7	4,7	6,0	2,3	2,7
230	2,5	2,9	9,2	14,8	4,6	3,3
240	3,9	6,0	94,0	26,7	3,3	1,9
250	13,8	13,4	97,3	100	3,2	1,8
260	90,0	92,0	97,3	100	4,5	2,1
270	92,0	94,6	97,3	100	80,0	2,3
300	100,0	100,0	100,0	100	100,0	80,0
310	100,0	100,0	100,0	100	100,0	100,0

Existem várias discussões sobre as atividades das perovskitas. Dentre as mais comuns destacam-se:

- Estados de oxidação de íons de metais de transição.
- A quantidade de oxigênio não estequiométrico.
- A estrutura de defeitos da rede.

Aparece freqüentemente na literatura que o oxigênio não estequiométrico pode ser um fator de considerável importância na interpretação da atividade catalítica de uma série de perovskitas de metais de transição, inclusive com a participação de promotores (Lee et al, 2001). Entretanto, a estrutura química da rede de uma perovskita é muito complexa, podendo haver distorções do tipo hexagonal, romboédrica e tetragonal. Esta distorção do sistema cúbico pode resultar em uma

não-estequiometria catiônica ou aniônica.

A manganita de lantânio, apesar de ser menos ativa que o catalisador LaCoO_3 para a oxidação do propano e CO, possui uma atividade intrínseca considerável devido à tendência do Mn^{+3} oxidar-se sob aquecimento em ar a pressão atmosférica. A transição é acompanhada pela geração de vacâncias catiônicas e pela presença de um conhecido excesso de oxigênio em relação à estequiométrica necessária. O não aparecimento do pico exotérmico nas proximidades de $550\text{ }^\circ\text{C}$ pode indicar que o mecanismo de oxidação e o processo de cristalização do LaMnO_3 são diferentes dos apresentados para o catalisador LaCoO_3 .

Os catalisadores LaNiO_3 e LaFeO_3 , apresentaram uma menor atividade específica quando comparados com os catalisadores supracitados, logo, isto pode estar relacionado ao diferente mecanismo de adsorção e dessorção destes catalisadores, assim como o seu mecanismo de decomposição, que apresentam comportamentos bem diferentes do LaCoO_3 e LaMnO_3 .

CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Nesta parte do trabalho serão abordados alguns aspectos do trabalho que foram de fundamental importância para o desenvolvimento e conclusão do mesmo.

Este trabalho averiguou a síntese da coprecipitação oxidante para a síntese dos catalisadores tipo perovskita e tentou-se fazer um estudo comparativo da atividade específica dos catalisadores de acordo com o metal de transição empregado na síntese.

As principais conclusões são:

1) Através do método de coprecipitação oxidante, conseguiu-se preparar óxidos do tipo perovskita, tais como: LaMnO_3 , LaNiO_3 , LaFeO_3 além de LaCoO_3 .

2) Com exceção do OTP LaMnO_3 , todos os outros apresentam excesso de lantânio em razão da presença das fases La_2O_3 e La/perovskita.

3) Através de pequenas variações no tratamento de preparação das perovskitas, consegue-se obter amostras de diferentes áreas específicas, como é o caso das cobaltitas que apresentaram as seguintes medidas de áreas específicas: 12, 27 e $44\text{m}^2/\text{g}$. Desta forma, através das reações de oxidação de propano e de CO pode-se constatar que o aumento da área específica das cobaltitas é determinante para um aumento da conversão em CO_2 . Por outro lado, a medida que a área específica da cobaltita aumenta, decresce a medida de sua atividade por área como foi averiguado na reação de oxidação do propano.

4) O OTP LaMnO_3 só começa a apresentar medida de conversão e atividade, na reação de conversão do propano, a partir de 260°C . Em temperaturas $\leq 340^\circ\text{C}$ o catalisador possui uma conversão menor do que a cobaltita sendo menos ativa na conversão de propano a CO_2 . A partir desta temperatura sua conversão supera a da cobaltita menos ativa, mas continua sendo menor que a conversão das demais cobaltitas. Já no que se refere à medida de atividade por área, pode-se constatar que ela é menor que a das cobaltitas.

4) As perovskitas funcionam como catalisadores de oxidação total, transformando o etanol, o propano e o CO em CO_2 e água. No caso do etanol, alguns produtos

derivados de uma combustão parcial do etanol, como o CO, etileno, o butadieno e a acetona também podem ser obtidos, em pequenas quantidades, principalmente em regiões de temperaturas mais baixas.

5) Os OTPS tipo LaFeO_3 e LaNiO_3 , apresentam atividades inferiores aos catalisadores LaCoO_3 e LaMnO_3 nas reações de oxidação de propano e de CO.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Padronizar as condições de síntese relacionadas ao fluxo de nitrogênio na agitação e o gotejamento da mistura de sais no meio oxidante.

Analisar por XPS todos os óxidos tipo perovskita LaCoO_3 , para melhores conclusões sobre a atividade e estequiometria.

Preparar prerovskitas não-estequimétricas pela adição de estrôncio (Sr) e verificar a atividade nas reações pela variação de x no OTP $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ (B= Co, Mn, Ni e Fe).

Suportar os OTPs em suportes com área específicas elevadas e verificar a atividade catalítica pela oxidação em várias reações de oxidação, por exemplo o metano que é o principal constituinte do gás natural.

Sintetizar os OTPs por outro métodos de síntese como síntese mecanoquímica e comparar as áreas específicas e atividades catalíticas com o método da coprecipitação-oxidante.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akizuki, M.; Matsuo, J.; Qin, W.; Aoki, T.; Harada, M.; Ogasawa, S.; Yadoshi, K.; Yamada, I. (1998) Low-temperature formation of perovskite PbTiO_3 films by O_2 cluster ion-assisted deposition, *Materials Chemistry and Physics*, 54, 255-257p.

Arakawa, T.; Ohara, N.; Kurachi, H.; Shiokawa, J. (1985) Catalytic oxidation of methanol on LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La} \text{---} \text{Eu}$) perovskite oxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 108, 407-410p.

Araújo, A. S. (2001) Catalisadores e Análise Térmica: TG/ DTG e DTA. In: Cardoso, D.; Jordão, M. H.; Machado, F. *Caracterización materiales con propiedades catalíticas y adsorbentes- 2º curso Ibero - Americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes. São Carlos (Brasil). 263-286p.*

Au, C. T.; Chen, K. D.; Dai, H. X.; Liu, Y. W.; Luo, J. Z.; Ng, C. F. (1998) Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethene over BaO - and BaBr_2 - Modified Ho_2O_3 Catalysis, *Journal of Catalysis*, 179, 300-308p.

Baiker, A.; Marti, P. E.; Keusch, P.; Fritsch, E.; Reller, A. (1994) Influence of the A-site cation in ACoO_3 ($\text{A} = \text{La, Pr, Nd}$ and Gd) perovskite-type oxides on catalytic activity for methane combustion, *Journal of Catalysis*, 146-268p.

Barnard, K. R.; Foger, K., Turney, T. W.; Williams, R. D. (1999) Lanthanum Cobalt Oxide Oxidation Catalyst Derived from Mixed Hydroxide Precursors, *Journal of Catalysis*, 125, 265-275p.

Bednorz, J.G.; Müller, K.A. (1987) PEROVSKITE-TYPE OXIDES-THE NEW APPROACH TO HIGH- T_c SUPERCONDUCTIVITY; Nobel Lecture, 424-457p.

Belessi, V. C.; Trikalitis, P. N.; Ladavos, A. K.; Bakas, T. V.; Pomonis, P. J. (1999) Structure and catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ system ($x =$

0.00,0.05,0.10,0.15,0.20,0.25,0.35) for the NO + CO reaction; Applied Catalysis A: General 177, 53-68p.

Belzner, A.; Gür, T.M.; Huggins, R.A. (1992) Oxygen chemical diffusion in strontium doped lanthanum manganites, Solid State Ionics, 57, 327-337p.

Berger, D.; Fruth, V.; Jitaru, I.; Schoonman, J. (2004) Synthesis and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ with large surface area, Material Letters, 58, 2418-2422p.

Blasin- Aubé, V.; Belkouch, J.; Monceaux, L. (2003) General study of catalytic oxidation of various VOCs over $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+x}$ perovskite catalyst-influence of mixture, Applied Catalysis B: Environmental 43, 175-186p.

Bouwmester, H.J.M.; Burgraff, A.J. (1996) in Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, Burgraff, A.J., col. 1, Eds., Elsevier, Amsterdam.

Cardoso, D. (1987) *Introdução à catálise heterogênea*. São Carlos: Gráfica da Universidade Federal de São Carlos, 93p.

Carter, S.; Selcuk, A.; Charter, R.J.; Kajda, J.; Kilner, J.A.; Steele, B.C.H. (1992) Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides, Solid State Ionics, 53-56, 597-605p.

Cimino, S.; Colonna, S.; Rossi, S. De; Faticanti, M.; Lisi, L.; Pettiti, I.; Porta, P. (2002) Methane Combustion and CO Oxidation on Zirconia- Supported La, Mn Oxides and LaMnO_3 perovskite, Journal of Catalysis, 205, 309-317p.

Ciola, R. (1981), Fundamentos da Catálise, 1° ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, Editora Moderna. 377p.

Civera, A.; Pavese, M.; Saracco, G.; Specchia, V. (2003) Combustions synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion; Catalysis Today, 83,

199-211p.

Cordero, R. L. (2001) Catalisadores e Análise Térmica: TG/ DTG e DTA. In: Cardoso, D.; Jordão, M. H.; Machado, F. Caracterización materiales con propiedades catalíticas y adsorbentes- 2º curso Ibero - Americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes. São Carlos (Brasil). 307-327p.

da Silva, P. R. N. (2003) Emprego de óxidos do tipo perovskita nas oxidações do propano e CO, Química Nova, nº1, 27, 35-41p.

Dai, H.; He, H.; Li, P.; Gao, L.; Au, C. T. (2004) The relationship of structural defect-redox property-catalytic performance of perovskitas and their related compounds for CO e NO_x removal, Catalysis Today 90, 231-244p.

de la Rosa, J. R.; Barresi, A. A. (2002) Combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados; Ingenierías, vol. V, nº16, 44-52p.

De, K. S.; Balasubramanian, M. R. (1983) Cubic hypovanadate perovskite as an oxidation catalyst, Journal of Catalysis, vol. 81, issue 2, 482-484p.

Dombro, R. A.; Kirch, W. (1984) Eur. Pat. Application, 110, 78.

Douvartzides, S.; Tsiakaras, P. (2000) Catalytic and electrocatalytic oxidation of ethanol over a La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O₃ perovskite-type catalyst, Solid State Ionics, 136-137, 849-855p.

Droguett, S. E. (1983) Elementos de Catalisis Heterogênea. Washington, D. C.: Secretaria Geral de la Organización de los Estados Americanos; Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. 115p.

Ferri, D.; Forni, L.(1998) Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides; Applied Catalysis B: Enviromental 16, 119-126p.

Ferri, D.; Forni, L.; Dekkers, M. A. P.; Nieuwenhuys, B. E. (1998) NO reduction by H₂ over perovskite-like mixed oxides, *Applied Catalysis B: Environmental* 16, 339-345p.

Galasso, F. S. (1969) Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds, 1. ed. Pergamon Press, 3-15p. ISBN: 080127444

Glazer, A. M. (1975) Simple ways of determining perovskite structure. *Acta Cryst. A*. 31. 756p.

Glazer, A. M. (1972) The Classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Cryst. B*, 28. 3384p.

Guo, J.; Lou, H.; Zhu, Y.; Zheng, X. (2003) La-based perovskite precursors preparation and its catalytic activity for CO₂ reforming of CH₄, *Material Letters* 57, 4450-4455p.

Hansen, K. K.; Skou, E. M.; Christensen, H.; Turek, T. (2001) Perovskitas as Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Propene: Relationship between Solid State Properties and Catalytic Activity, *Journal of Catalysis*, 199, 132-140p.

Harada, T.; Teraoka, Y.; Kagawa, S. (1997) Perovskite-type oxides as catalysts for selective reduction type oxides as catalysts for selective reduction of nitric oxide by ethylene, *Applied Surface Science*, 121/122, 505-508p.

Imai, M.; Takami, K.; Naito, M. (1984) Preparation of CoLaO₃ catalyst fine particules by mist decomposition method II. Effect of additives for the increase of surface area, *Mat. Res. Bull.*, vol. 19, 1293-1984p.

Inaba, H.; Hayasashi, H.; Suzuki, M. (2001) Structural phase transition of perovskite oxides LaMO₃ and La_{0,9}Sr_{0,1}MO₃ with different size of B-site ions, *Solid State Ionics*, 144, 99-108p.

Isupova, L. A.; Tsybulya, S. V.; Kryukoya, G. N.; Alikina, G. M.; Boldyreva, N. N.; Yakovleva, I. S.; Ivanov, V. P.; Sadykov, V. A. (2001) Real structure and catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, *Solid State Ionics*, 141-142, 417-425p.

Kaliaguine, S.; Van Neste; Szabo, A., V.; Gallot, Bassir, J. E.; Muzychuk, M., R. (2001) Perovskite- type oxides synthesized by reactive grinding- Part I. Preparation and Characterization; *Appl. Catal. A: General*, 209, 345-358p.

Kamegashira, N.; Miyazaki, Y.; Yanamoto, H. (1984) Oxygen pressures over LaMnO_{3+x} ; *Materials Chemistry and Physics*, vol. 11, 187-194 p.

Kato, S.; Ogasawara, M.; Sugai, M.; Nakata, S. (2004) Crystal structure and property of perovskite-type oxides containing ion vacancy; *Catalysis Surveys from Asia*, vol.8, n°1, 27-34p.

Kißsling, D.; Scheneider, R.; Kraok, P.; Haftendorn, M.; Wendt, G. (1998) Perovskite-type oxides-catalysts for the total oxidation of chlorinated hydrocarbons, *Applied Catalysis B: Environmental* 19, 143-151p.

Kivana, D.; Delval, J.; Kirchnerova, J.; Chaouki, J. (1997) Deactivation of fiber-supported $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Ni}_{0,29}\text{Co}_{0,69}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ catalyst by mercaptan during combustion of methane or natural gas, *Applied Catalysis A: General* 165, 171-182p.

Kremenec, J.; Nieto, J. M. L.; Tascón, M. B.; Tejuca, L. G. (1985) Chemisorption and Catalysis on LaMO_3 Oxides; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. L*, 81, 939-949p.

Labhsetwar, N. k.; Watanabe, A.; Biniwall, R. B.; Kumar, R.; Mitsunashi, T. (2001) Alumina supported perovskite oxide based catalytic materials and their auto-exhaust application, *Applied Catalysis B: Environmental* 33, 165-173p.

Lee, Hong- Ki (2004) Electrical characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for solid oxide fuel cell, *Materials Chemistry and Physics*, 77, 639-646p.

Lee, Y. N.; Lago, R. M.; Fierro, J. L. G.; Cortés, V.; Sapiña, F.; Matínez, E. (2001) Surface properties and catalytic performance for ethane combustion of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ perovskites, *Applied Catalysis A: General* 207, 17-24p.

Lee, Y. H.; Wu, J. M. (2004) Epitaxial growth of LaFeO_3 thin films by RF magnetron sputtering, *Journal of Crystal Growth* 263, 436-441p.

Leontiou, A. A.; Ladavos, A. K.; Armatas, G. S.; Trikalitis, P. N.; Pomonis, P. J. (2004) Kinetics investigation of $\text{NO} + \text{CO}$ reaction on La-Sr-Mn-O perovskite-type mixed oxides, *Applied Catalysis A: General* 263, 227-239p.

Li, X.; Zhang, H.; Chi, F.; Li, S.; Xu, B.; Zhao, M. (1993) Synthesis of monocrytalline composite oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ with the perovskite structure using polyethylene glycol-gel method, *Materials Science and Engineering B*, vol. 18, 209-213p.

Li, X.; Zhang, H.; Zhao, M. (1994) Preparation of nanocrystalline LaFeO_3 using reverse drop coprecipitation with polyvinyl alcohol as protecting agent; *Materials Chemistry and Physics*, 37, 137-135p.

Lima, S. M.; Assaf, J. M. (2003) Perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ como catalisadores para reforma de metano com CO_2 . *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, 642-647p.

Lindstedt, A.; Strömberg, D.; Milh, M. A. (1994) High-temperature catalytic reduction of nitrogen monoxide by carbon monoxide and hydrogen over $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ perovskites (M= Fe, Co) during reducing and oxidizing conditions; *Applied Catalysis A: General*, vol 16, 109-126p.

Ling, T. R.; chen, Z. B.; Lee, M. D. (1996) Catalytic behavior and electrical conductivity of LaNiO_3 in the ethanol oxidation, *Applied Catalysis A: General* 136, 191-203p.

Lisi, L.; Bagnasco, G.; Ciambelli, S.; De Rossi, S.; Porta, P.; Russo, G.; Turco, M. (1999) Perovskite-type oxides II- Redox properties of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and methane catalytic combustion. *Journal of solid state chemistry* 146, 176-183p.

Marchetti, L.; Forni, L. (1998) Catalytic combustion of methane over perovskites; *Applied Catalysis B: Environmental* 15, 179-187p.

Marcilly, C. (2002) Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals, *Journal of Catalysis*, 216, 47-62p.

Mc Carty, J. G.; Wise, H. (1990) Perovskite catalysts for methane combustion, *Catalysis Today*, vol. 8, 231-248p.

Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. J. K. (2002) *VOGEL "Análise Química Quantitativa"*. Tradução: J. C. Afonso; P. F. de Aguiar, R. B. de Alencastro. 6° ed. Rio de Janeiro: LTC, 462p.

Mizusaki, J.; Mori, M.; Takai, H.; Yonemura, Y.; Minamiue, H.; Tagawa, H.; dokiya, M.; Inaba, H.; Naraya, K.; Sasamoto, T.; Hashimoto, T. (2000) Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$; *solid state ionics*, 129, 163-177p.

Mizusaki, J.; Tagawa, H.; Naraya, K.; Sasamoto, T. (1991) Nonstoichiometry and thermochemical stability of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$; *Solid State Ionics*, vol. 49, 111-118p.

Mori, M.; Sammes, N. M.; Tompsertr, G. A. (2000) Fabrication processing condition for dense sintered $\text{La}_{0.6}\text{AE}_{0.4}\text{MnO}_3$ perovskites synthesized by the coprecipitation method (AE= Ca and Sr), *Journal of Powder Sources*, 86, 395-400p.

Nguyen, S. V.; Szabo, V.; Trong On, D.; Kaliaguine, S. (2002) Mesoporous Silica Supported LaCoO_3 Perovskites as Catalysts for Methane Oxidation; Microporous and Mesoporous Materials, 54, 51-61p.

Niu, X.; Du, W.; Du, W. (2004) Preparation, characterization and gas-sensing properties of rare earth mixed oxides, Sensors and Actuators B.

O'Connell, M.; Norman, A. K.; Hüttermann, C. F.; Morris, M. A. (1999) Catalytic oxidation over lanthanum-transition metal perovskite materials, Catalysis Today, 47, 123-132p.

Oliván, A. M. O.; Peña, M. A. ; Tejuca, L.G.; Tascón, J.M.D. (1988) A comparative study of the interactions of NO and CO with LaCrO_3 ; Journal of Molecular Catalysis , vol. 45, 355-363p.

Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. (2001) Chemical structure and performance of perovskites oxides; Chemical Review, 101, 1981-2017p.

Peña, M. A.; Tascón, J. M. D.; Fierro, J. L. G.; Tejuca, L.G. (1987) A study of NO and CO interactions with LaMnO_3 , [Journal of Colloid and Interface Science](#) , vol. 119, 100-107p.

Pérez, O. A. G. (2000) Estudo Estruturais a baixas temperaturas em compostos com a estrutura perovskita. Dsc. Thesis. Campinas: UNICAMP.110p.

Peter, S. D.; Garbowski, E.; Perrichon, V.; Prinet, M. (2000) NO reduction by CO over aluminate-supported perovskite, Catalysis Letters 70, 27-33p.

Quantachrome Instruments. Optimizing particle performance; Autosorb-1; Gás sorption system. Manual.

Rangel, M. C.; Carvalho, M. F.A. (2003) Impacto dos Catalisadores Automotivos no Controle da Qualidade do Ar; Quim. Nova, 26, n°2, 265-277p.

Rougier, A.; Soiron, S.; Haihal, I.; Aymard, L.; Taouk, B.; Tarascon, J. M. (2002) Influence of grinding on the catalytic properties of oxides; *Powder Technology*, 128, 139-147p.

Saracco, G.; Geobaldo, F.; Baldi, G. (1999) Methane combustion on Mg-doped LaMnO_3 perovskite catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 20, 277-288p.

Saracco, G.; Scibelia, G.; Iannibello, A.; Baldi, G. (1996) Methane combustion on Mg-doped LaCrO_3 perovskite catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 8, 229-244p.

Sayagués, M. J.; Vallet-Regí, M.; Carneiro, A.; González-Calbet, J. M. (1994) Microstructural characterization of the LaNiO_{3-y} system, *Journal of Solid State Chemistry*, 110, 295-304p.

Schneider, R.; Kiessling, D.; Kraak, P.; Wendt, G.; Buckhardt, W.; Winterstein, G. (1999) Perovskite type oxide monoliths for combustion of chlorinated hydrocarbons, *Catal. Today*, 47, 429-425p.

Seiyama, T. (1992)_ Total Oxidation of Hydrocarbons on Perovskite Oxides, in: *Perovskite Oxides*, L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, *Catal. Rev.- Sci. Eng.*; 34(4), 281-300p.

Shreve, R. N.; Jr, J. A. B. (1997) *Indústria de Processos Químicos*, tradução de H. Macedo, 4. ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan S.A., 717p. ISBN 85-7030-176-6.

Shu, J.; Kaliaguine, S. (1998) Well-dispersed perovskite-type oxidation catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, L 303 – L 308p.

Silva, P.R. N. (2000) Estudo de óxidos tipo perovskita na oxidação do etanol, *Tecbahia-Revista Bahiana de Tecnologia*, v. 15, 142-149p.

Simonot, L.; Garin, F.; Maire, G. (1997) A comparative study of LaCoO_3 , Co_3O_4 and $\text{LaCoO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$. I. Preparation, characterization and catalytic properties for the oxidation of CO; *Applied Catalysis B: Environmental* 11; 167-179p.

Sinquin, G.; Petiti, C.; Hindermann, J. P.; Kiennemann, A. (2001) Study of the formation of LaMO_3 (M= Co, Mn) perovskites by propionates precursors: application to the catalytic destruction of chlorinated VOCs, *Catalysis Today*, 70, 183-196p.

Smyth, D. M. (1985) Defects and order in perovskite-related oxides; *Annual Review of Material Science*, vol 15, 329-357p.

Smyth, D. M. (1992) in properties and application of perovskite-type oxides, Tejuca, L. G.; Fierro, J. L. G.; Eds Marcel Dekker; New York, 47p.

Song, K. S.; Cui, H. C.; Kim, S. D.; Kang, S. K. (1999) Catalytic combustion of CH_4 and CO on $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ perovskites; *Catalysis Today*; 47, 155-160p.

Song, K. S.; Klvana, D.; Kirchnerova, J. (2001) Kinetics of propane combustion over $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,34}\text{Ni}_{0,3}\text{Vo}_{0,7}\text{O}_3$ perovskite, *Applied Catalysis A: General*, 213, 113-121p.

Spinicci, R.; Faticanti, M. ; Marini, P.; De Rossi, S.; Porta, P. (2003) Catalytic activity of LaMnO_3 and LaCoO_3 perovskites towards VOCs combustion; *J. Mol. Catal.A: Chemical*, 197, 147-155p.

Spinicci, R.; Tofanari, A.; Faticanti, M.; Pettiti, I.; Porta, P. (2002) Hexane total oxidation on LaMO_3 (M= Mn, Co, Fe) perovskite-type oxides; *Jornal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 176, 247-252p.

Stojanovic, M.; Mims, C. A.; Moudallal, H.; Yang, Y. L.; Jacobson, A. J. (1997) Reaction kinetics of methane oxidation over $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ perovskite catalysts, *Journal of Catalysis*, 166, 324-332p.

Sumathi, R.; Johnson, K.; Viswanathan, b.; Varadarajan, T. K. (1998) Selective oxidation and dehydrogenation of benzyl alcohol on $ABB'O_3$ (A=Ba, B=Pb, ce, Ti and B'= Bi, Cu, Sb)- type perovskite oxides- Temperature programmed reduction studies; Applied Catalysis A: General 172, 15-22p.

Szabo, V.; Bassir, M.; Gallot, J.E.; Van Neste, A.; Kaliaguine, S. (2003) Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding- Part III. Kinetics of n-hexane oxidation over $LaCo_{(1-x)}Fe_xO_3$; Applied Catalysis B: Environmental, 42, 265-277p.

Tabata, K.; Hirano, Y.; Suzuki, E. (1998) XPS studies on the oxygen species of $LaMn_{1-x}Cu_xO_{3+\lambda}$, Applied Catalysis A: General 170, 245-254p.

Tagushi, H.; Sugita, A.; Nagao, M. (1994) Surface characterization of $LaMnO_{3+\delta}$ powder annealed in air, Journal of Solid State Chemistry, 119, 164-168p.

Tanaka, H.; tabata, H.; Kawai, T. (1999) Probing the surface forces of atomic layered $SrTiO_3$ films by atomic force microscopy, Thin Solid Films, 342, 4-7p.

Tascón, J. M. D.; Fierro, J. L. G.; Tejuca, L. G. (1985 b) Physicochemical properties of $LaFeO_3$ - Kinetics of reduction and of oxygen adsorption, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 81, 2399-2407p.

Tascón, J. M. D.; Olivan, A. M. O.; Tejuca, L. G.; Beli, A. T. (1986) A study of reduction and adsorption on $LaRhO_3$, J. Phys. Chem, 90, 791-795p.

Tascón, J. M. D.; Tejuca, L. G.; Rochester, C. H. (1985 a) Surface interactions of NO and CO with $LaMO_3$ oxides, Journal of Catalysis, vol. 95, issue 2, 558-566p.

Tejuca, L. G.; Fierro, J. L. G. (1992) Perovskites oxides, Catalysis Reviews, vol. 34, nº 04, 431p.

Tejuca, L. G.; Fierro, J. L.; Tascón, J. M. D. (1989) Structure and Reactivity of Perovskite-type Oxides, *Adv. Catal.* 36, 237-327p.

Teraoka, Y.; Nakano, K.; Kagawa, S.; Shangguas, W. F. (1995) Simultaneous removal of nitrogen oxides and diesel soot particulates catalyzes by perovskite-type oxides, *Applied Catalysis B: Environmental* 5, L181- L185p.

Teraoka, Y.; Nobunaga, T.; Okamoto, K.; Miura, N.; Yamazoe, N. (1991) Influence of constituent metal cations in substituted LaCoO_3 on mixed conductivity and oxygen permeability, *Solid State Ionics*, vol. 48, 207-212p.

Terashima, T.; Bando, Y.; Iijima, K.; Yamamoto, K.; Iirata, K.; Hayashi, K.; Kamigaki, K.; Terauchi, H. (1990) Reflection high-energy electron diffraction oscillations during epitaxial growth of high-temperature superconducting oxides, *Physical Review Letters*, vol. 65, 21, 4p.

Trikalitis, P.N.; Pomonis, P. J. (1995) Catalytic activity and selectivity of perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{1-x}^{3+}\text{V}_x^{4+}\text{O}_3$ for the transformation of isopropanol; *Applied Catalysis A: general* 131, 309-322p.

Van Rosmalen, J. A. M.; Cordfunke, E. H. P.; Helmholdt, R. B.; Zandbergen, H. W. (1994) The defect chemistry of $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$; *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 10, 100-105p.

Varma, S.; Wani, B. N.; Gupta, N. M. (2001) Synthesis, characterization, TPR/TPO and activity studies on $\text{LaMn}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{4-\delta}$ catalysts, *Applied Catalysis A: General* 205, 295-304p.

Vidyasagar, K.; Gopalakrishnan, J.; Rao, C. N. R. (1985) Synthesis of complex metal oxides using hydroxide, cyanide, and nitrate solid solution precursors, *Solid State Chemistry*, 58, 29p.

Voorhoeve, R. J. H. (1977) in "Advanced Material in Catalysis" J. J. Burton and R. L. Garten, eds, Academic Press, New York, 129 p.

Venezia, A. M. (2003) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) catalysts characterization; *Catalysis today*, 77, 359-370p.

Wang, X.; Li, D.; Lu, L.; Wang, X. (1996) Synthesis of substituted M- and W-type barium ferrite nanostructure powders by stearic acid gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 237, 45-48p.

Ward, T. R.; Alemany, P.; Hoffman, R. (1993) Adhesion of Rhodium, Palladium and Platinum to Alumina and the Reduction of NO on the resulting Surfaces: A Theoretical Analysis, *Journal Physics Chemistry*, 97, 7691-7699p.

Woodward, P.M. (1997) Octahedral tilting in perovskitas; 2. geometrical considerations; *Acta Cryst. B*; 53, 32p.

Wu, Y.; Yu, T.; Dou, B. S.; Wang, C. X.; Xie, X. F.; Yu, L. Z.; Fan, S. R.; Fan, Z. R.; Wang, L. C. (1989) A comparative study on perovskite-type mixed oxide catalyst $A'_x A_{1-x} B O_{3-\lambda}$ ($A' = Ca, Sr, A = La, B = Mn, Fe, Co$) for NH_3 oxidation, 120, 88-107p.

Wu, X.; Xu, L.; Weng, D. (2004) The NO selective reduction on the $La_{1-x} Sr_x MnO_3$ catalysts, *Catalysis Today* 90, 199-206p.

Xiong, G.; Zhi, Z. L.; Yang, X.; Lu, L.; Wang, X. (1997) Characterization of perovskite-type $LaCoO_3$ nanocrystals prepared by a stearic acid sol-gel process, *Journal of material science letters*, 16, 1064-1068p.

Yao, H. C.; Shelef, M. (1974) Nitric Oxide and Carbon Monoxide Chemisorption on Cobalt-Containing Spinel; *J. Phys. Chem.*, 78, 2490p.

Zhao, Z.; Yang, X.; Wu, Y. (1996) Comparative study of nickel-based perovskite-like mixed oxides catalysts for direct decomposition of NO; *Applied Catalysis B: Environmental* 8, 281-297p.

Zaramaev, K. I. (1996) Catalytic Science and technology for environmental issues, *Pure and Applied Chemistry*, 68, 2, 357- 366p.

Zwinkels, M. F. M.; Haussner, O.; Menon, G.; Järas, S. G. (1999) Preparation and characterization of LaCrO_3 and Cr_2O_3 methane combustion catalysts supported on $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ - and Al_2O_3 -coated monoliths, *Catalysis Today*, 47, 73-82p.

APENDICE 1

Na avaliação catalítica do propano e CO utilizou-se uma mistura gasosa contendo:

- 2,02% de O₂
- 0,507% de C₃H₈
- 0,97% de CO
- 96,5% de N₂

A fração molar (X) de cada componente será:

$$\begin{aligned}X_{O_2} &= 0,0202 \\X_{C_3H_8} &= 0,00507 \\X_{CO} &= 0,0097 \\X_{N_2} &= 0,965\end{aligned}$$

Cálculo das pressões parciais:

$$P_{C_3H_8} = P_{tt} X_{C_3H_8} \quad (26)$$

$$P_{CO} = P_{tt} X_{CO} \quad (27)$$

Sendo P_{tt} a pressão total que é de 1 atm e $P_{C_3H_8}$ e P_{CO} pressão parcial do propano e monóxido de carbono na mistura gasosa. As pressões parciais do propano e monóxido de carbono são de $5,03 \cdot 10^{-3}$ e $9,7 \cdot 10^{-3}$ atm, respectivamente.

Sendo:

$$PF = \tilde{n}RT \quad (28)$$

$$\tilde{n} = \frac{PF}{RT} \quad (29)$$

Onde:

\tilde{n} = fluxo molar

R = constante universal dos gases ideais ($0,082 \text{ atm.L. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T = temperatura em Kelvin.

F = fluxo da mistura gasosa.

P = a pressão parcial do componente da mistura.

Teremos que:

$$\tilde{n}_{C_3H_8} = 3,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol/h}$$

$$\tilde{n}_{\text{CO}} = 7,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol/h}$$

As atividades dos catalisadores (r) foram calculadas pela equação abaixo:

$$r = \frac{\tilde{n} \tau\%}{S_{\text{BET}} m} \quad (30)$$

Sendo: $\tau\%$ = a conversão obtida para cada temperatura, S_{BET} = a área específica de cada catalisador e m = massa de catalisador utilizada.