



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA DECOMPOSIÇÃO
TERMOQUÍMICA DA ÁGUA**

Uberlândia – MG

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Produção de Hidrogênio a Partir da Decomposição Termoquímica da Água

Cintia Alves Ferreira

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia - MG

2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

F383p Ferreira, Cintia Alves, 1983-

Produção de hidrogênio a partir da decomposição termoquímica da
água / Cintia Alves Ferreira. - 2011.

116 f. : il.

Orientadora: Carla Eponina Hori.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

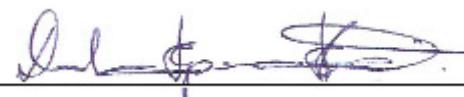
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Processos químicos - Teses. 3. Hidrogênio - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

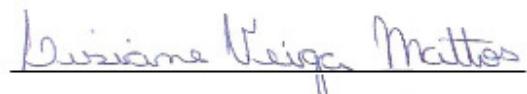
CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 21/02/2011.

BANCA EXAMINADORA:



Profª. Drª. Carla Eponina Hori
Orientadora (PPG-EQ/UFU)



Profª. Drª. Lisiane Veiga Mattos
Co-orientadora (PPG-EQ/UFF)



Dr. Fabio Bellot Noronha
(Instituto Nacional de Tecnologia - RJ)



Profª. Drª. Érika Ohta Watanabe
(FEQ/UFU)

Com amor e carinho, dedico este trabalho à minha família. Em especial aos meus pais João Roberto e Waldereza e ao meu irmão Rafael.

AGRADECIMENTOS

À professora Carla Eponina Hori pela orientação, confiança e incentivo tanto na graduação quanto no mestrado.

À minha mãe Walderezza pelo companheirismo e ajuda efetiva durante as análises no laboratório aos sábados, domingos, feriados e madrugadas.

Ao meu pai João, pelo estímulo, compreensão e incansável disposição durante todo o curso de graduação e mestrado.

Ao meu irmão Rafael, pelo companheirismo, cumplicidade e conselhos que me nortearam ao longo desses dois anos de mestrado.

À Professora Lisiane Veiga Mattos pela grande contribuição e dedicação a este trabalho.

Aos Professores Raimundo Lora Serrano e Érika Ohta Watanabe pela contribuição durante a qualificação.

Ao Dr. Fabio Bellot Noronha por me receber no Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

Aos colegas de laboratório, Sandra, Alice, Fabiano, Karen, Thiago, Danilo, Rogério e José Alberto, pela presteza e amizade.

Ao meu primo Dr. Hélvio Gomes de Moraes Júnior que sempre foi minha referência e incentivo na busca pelo conhecimento.

À família pela compreensão nos meus momentos de ausência.

Aos amigos Alan e Milena pela amizade, apoio, companheirismo e acolhimento em terras tocantinenses.

À querida amiga Juliana Batistuta que sempre escutou minhas ansiedades e dilemas nas etapas finais deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho.

Um agradecimento póstumo a minha eterna amiga Stela Mara de Souza Gontijo, pelas conquistas, cumplicidades e dificuldades superadas durante o tempo que passamos juntas na graduação.

“Eu vejo o futuro repetir o passado
Eu vejo um museu de grandes novidades
O tempo não pára”

Cazuza

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	5
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 – Fontes Energéticas: Breve Histórico	5
2.2 – Produção de Hidrogênio	7
2.2.1 – Energia Solar	7
2.2.2 – Decomposição Direta da Água	8
2.2.3 – Decomposição Termoquímica da Água em Várias Etapas	9
2.3 – Óxidos do Tipo Perovskita	17
2.3.1 – Métodos de Preparação de Perovskitas	18
2.3.1.1 – Mistura de Óxidos	18
2.3.1.2 – Método Cerâmico	19
2.3.1.3 – Co-precipitação	19
2.3.1.4 – Método do Sol-Gel	19
2.3.2 – Perovskitas como Materiais Catalíticos	20
CAPÍTULO 3	37
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 – Materiais	37
3.2 – Preparação dos catalisadores	37
3.3 – Caracterização	40
3.3.1 – Determinação de Área Superficial (BET)	40
3.3.2 – Difração de Raios X	40
3.3.2.1 – Difração de Raios X dos catalisadores frescos e usados	41
3.3.2.2 – Difração de Raios X dos catalisadores passivados	42
3.3.3 – Espectroscopia Raman	42

3.3.4 – Análise de Fluorescência de Raios X	42
3.3.5 – Redução a Temperatura Programada - RTP	43
3.3.5.1 – Ciclos Redox.....	45
CAPÍTULO 4.....	46
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 – Área Específica (BET).....	46
4.2 – Fluorescência de Raios X.....	47
4.3 – Difração de Raios X (DRX).....	48
4.3.1 – DRX do Fe ₂ O ₃ fresco.....	48
4.3.2 – Difração de Raios X (DRX) dos Catalisadores Frescos	48
4.4 – Espectroscopia Raman	52
4.5 – Análise Química para Determinação de Íons Fe ⁺⁴	53
4.6 – Redução a Temperatura Programada (RTP)	55
4.6.1 – RTP do Fe ₂ O ₃	55
4.6.2 – Análise de RTP das perovskitas realizada nas amostras frescas	57
4.6.2.1 – DRX das amostras passivadas após análise de RTP.....	61
4.6.3 – Análise de RTP realizadas após a reação com a água	63
4.6.4 – Oxidação das perovskitas na presença de água	66
4.6.4.1 – DRX das amostras passivadas após dois ciclos redox completos	67
CAPÍTULO 5	70
5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	70
5.1 – Conclusões	70
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros.....	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
APÊNDICE A	83
APÊNDICE B.....	89
APÊNDICE C	91

SIMBOLOGIA

BET - Brunauer-Emmet-Teller

D_p - Tamanho de partícula

DRX - Difração de Raios X

FRX - Fluorescência de Raios X

JCPDS - Joint Committee for Powder Diffraction Standards

K - (constante de Scherrer) $\approx 0,89$

LCFO25 - $\text{La}_{0,975}\text{Ce}_{0,025}\text{FeO}_3$

LCFO50 - $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{FeO}_3$

LFO - LaFeO_3

LSFO25 - $\text{La}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{FeO}_3$

LSFO50 - $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{FeO}_3$

RTP - Redução a Temperatura Programada

λ – comprimento de onda da radiação

$2\theta_{hkl}$ - ângulo de Bragg do plano

$2\theta_{hkl}$ - largura à meia altura do pico de difração em radianos

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Fontes energéticas para produção de hidrogênio (BALTA e colaboradores, 2009)	06
Figura 2.2	Imagens do reator solar criado pelo Projeto Hydrosol (AGRAFIOTIS e colaboradores, 2007).	08
Figura 2.3	Dependência do número de ciclos de reação termoquímica com a temperatura (BALTA e colaboradores, 2009).....	09
Figura 2.4	Sinais de O ₂ e H ₂ obtidos durante a reação de decomposição da água (KANEKO, 2009).....	15
Figura 2.5	Esquema do arranjo de átomos em uma estrutura tipo perovskita (BHALLA e colaboradores, 2000).....	18
Figura 2.6	Espectroscopia Raman (BARBERO e colaboradores, 2006).....	22
Figura 2.7	Espectroscopia Raman de LaFeO ₃ (WANG et al., 2006).....	23
Figura 2.8	DRX do catalisador LaNi _{0,95} Rh _{0,05} O ₃ preparado pelo método de coprecipitação durante a primeira redução, oxidação e segunda redução: (▽) LaNiO ₃ , () Ni ⁰ , (*) La ₂ O ₃ , (◊) La ₂ Ni ₂ O ₅ , (RIVAS e colaboradores, 2008).	24
Figura 2.9	Perfis de RTP das perovskitas calcinadas a 750 °C: (a) LaFeO ₃ , (b) LaCo _{0,25} Fe _{0,75} O ₃ , (c) LaCo _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ , (d) LaCo _{0,75} Fe _{0,25} O ₃ , (e) LaCoO ₃ (BEDEL et al., 2003).....	25
Figura 2.10	Volume de hidrogênio consumido durante a primeira área de redução para as perovskitas calcinadas a 1023 K (BEDEL et al., 2003).....	26
Figura 2.11	Perfis de RTP para o catalisador La _{1-x} Ce _x Fe _{0,7} Ni _{0,3} O ₃ : (a) LaFe _{0,7} Ni _{0,3} O ₃ , (b) La _{0,9} Ce _{0,1} Fe _{0,7} Ni _{0,3} O ₃ , (c) La _{0,8} Ce _{0,2} Fe _{0,7} Ni _{0,3} O ₃ , (d) La _{0,7} Ce _{0,3} Fe _{0,7} Ni _{0,3} O ₃ , (e) La _{0,5} Ce _{0,5} Fe _{0,7} Ni _{0,3} O ₃ e (f) CeFe _{0,7} Ni _{0,3} O ₃ (CHOI e colaboradores, 2009).....	29

Figura 2.12 DRX dos óxidos tipo perovskitas $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ calcinados a 1173 K. Perovskita LaNiO_3 (*), CeO_2 (■), NiO (+) e La_2NiO_4 (◆) (LIMA e colaboradores, 2006).....	30
Figura 2.13 Perfis de RTP para os diferentes catalisadores $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ calcinados em ar a 1173 K (LIMA e colaboradores, 2006).....	31
Figura 2.14 Perfis de RTP de amostras de $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinadas a 1073 K e de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (CIAMBELLI, e colaboradores, 2001).....	32
Figura 2.15 Sistema de reator de membrana (NALBANDIAN et al., 2009).	34
Figura 2.16 Conversão de metano por pulso (a) e rendimento de H_2 (b) durante ativação do catalisador $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ com injeção de 100 μL de CH_4 a 1273 K (EVDOU e colaboradores, 2010).....	35
Figura 2.17 Total de hidrogênio produzido e conversão de H_2O como uma função do total de água injetada durante a etapa de oxidação para amostras de $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ a 1273 K (EVDOU e colaboradores, 2010).....	35
Figura 3.1 Rampa de aquecimento na etapa de calcinação.....	39
Figura 3.2 Esquema para o cálculo da meia altura do pico de difração.....	41
Figura 3.3 Esquema da unidade experimental	44
Figura 4.1 DRX da amostra de óxido de ferro comercial	48
Figura 4.2 Resultado de DRX das perovskitas: a) LFO, b) LSFO25, c) LSFO50, d) LCFO25 e e) LCFO50.....	49
Figura 4.3 Parâmetros de rede e volume de célula unitária em função do grau de substituição x.	50
Figura 4.4 Espectros Raman para os catalisadores frescos: a) LFO, b) LSFO25, c) LSFO50, d) LCFO25 e e) LCFO50.....	52
Figura 4.5 Comparativo entre os perfis dos ciclos de RTP do óxido de ferro	55
Figura 4.6 Perfis de RTP das perovskitas frescas: a) LFO, b) LSFO25, c) LSFO50, d) LCFO25 e e) LCFO50.....	58

Figura 4.7	Resultado de DRX das perovskitas passivadas: a) LFO, b) LFO passivado, c) LSFO25 passivado, d) LSFO50 passivado, e) LCFO25 passivado e f) LCFO50 passivado.....	62
Figura 4.8	Comparação entre os perfis do primeiro e segundo RTPs das perovskitas: a) LFO, b) LSFO25, c) LSFO50, d) LCFO25 e e) LCFO50.....	64
Figura 4.9	DRX do catalisador LFO: a) fresco e b) após dois ciclos de RTP-reação.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Fases observadas com seus respectivos percentuais calculados para cada catalisador (GIANNAKAS e colaboradores, 2006).....	27
Tabela 3.1	Simbologia adotada para os catalisadores.	39
Tabela 4.1	Área específica (BET) dos catalisadores tipo perovskitas	46
Tabela 4.2	Resultado da análise de FRX.....	47
Tabela 4.3	Comparação do tamanho de partículas (dp) das perovskitas	51
Tabela 4.4	Resultado da análise química para determinação de Fe ⁺⁴	54
Tabela 4.5	Consumo de hidrogênio para Fe ₂ O ₃ durante sucessivos RTPs.....	57
Tabela 4.6	Consumo de hidrogênio durante o 1º RTP.	60
Tabela 4.7	Resultados do consumo de H ₂ durante as análises de RTP.....	66
Tabela 4.8	Resultados de produção de H ₂ durante a decomposição termoquímica da água.....	67
Tabela 4.9	Comparação do tamanho de cristalitos (dp) entre as perovskitas frescas e após dois ciclos de RTP-reação, calculado a partir do pico mais intenso (32,22°)	69

RESUMO

O estudo da viabilidade do uso de hidrogênio como vetor energético vem se intensificando, uma vez que a seu consumo gera apenas a água e energia. Uma das possíveis rotas para a obtenção de H₂ é a decomposição termoquímica da água utilizando ciclos em duas ou mais etapas. O objetivo desse trabalho foi estudar a produção de hidrogênio a partir da decomposição termoquímica da água em duas etapas, utilizando óxidos tipo perovskitas La_xSr_(1-x)FeO₃ e La_yCe_(1-y)FeO₃. Os catalisadores foram preparados pelo método sol-gel e caracterizados utilizando-se as técnicas de área superficial específica (BET), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), redução a temperatura programada (RTP) e espectroscopia raman. O estado de oxidação do ferro foi determinado através da técnica de titulação. O desempenho das perovskitas na decomposição termoquímica da água foi avaliado utilizando-se ciclos de redução e oxidação com água. Na caracterização, as análises de área específica mostraram que a substituição parcial de La por um segundo metal, no caso Ce e Sr, não acarretou variações de área superficial significantes. As análises de FRX mostraram que a composição medida é bastante próxima ao conteúdo teórico calculado para a formação das perovskitas. Os resultados das análises de DRX e Raman mostraram que os materiais sintetizados possuem uma estrutura cristalina bem definida característica de perovskitas. As análises de RTP e de DRX de amostras passivadas após redução evidenciaram que somente uma pequena parte do material foi reduzida e que a estrutura da perovskita se manteve como fase predominante. Os testes envolvendo ciclos de oxidação e redução mostraram que todas as amostras apresentaram maior produção de H₂ no segundo ciclo, sendo que o catalisador La_{0,95}Ce_{0,05}FeO₃ obteve o melhor resultado, provavelmente devido às propriedades redox do Ce. A análise de DRX da perovskita LaFeO₃, realizada após a repetição dos ciclos redox, mostrou que a estrutura do material não sofreu alterações significativas. Isso indica que catalisadores do tipo perovskita LaFeO₃ são materiais com bom potencial para realizar as reações de decomposição de água usando ciclos de oxidação e redução visando a produção de hidrogênio.

ABSTRACT

The feasibility of using hydrogen as energy vector has been intensified since the combustion of H₂ produces only water and energy. One possible route for obtaining H₂ is from the Thermochemical water splitting cycles using two or more steps. Thus, the aim of this work was to study the production of hydrogen from thermochemical decomposition of water in two stages, using perovskite oxides La_xSr_(1-x)FeO₃ and La_yCe_(1-y)FeO₃. The catalysts were prepared by sol-gel method and characterized using the following techniques: BET surface area, X-ray Diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), Temperature Programmed Reduction (TPR) and Raman spectroscopy. The oxidation state of iron was determined by titration technique. The performance of perovskites in thermochemical water splitting was evaluated using reduction and oxidation cycles with water. In the characterization, BET analysis showed that partial substitution of La by a second metal, such as Ce or Sr, did not cause significant changes in surface area. XRF data showed that the measured composition is very close to the theoretical content calculated for the formation of the perovskites. The results of XRD and Raman spectroscopy showed that the synthesized materials have a well defined crystalline structure characteristic of perovskites. TPR analyses showed that only a small part of the material was reduced and the structure of the perovskite phase remained as predominant. The tests with oxidation and reduction cycles showed that all samples had higher H₂ production in the second cycle, and the catalyst La_{0,95}Ce_{0,05}FeO₃ obtained the best result, probably because of the good redox properties of Ce. XRD analysis of the perovskite LaFeO₃ performed after two redox cycles, showed that the structure of the material did not changed significantly. This indicates that LaFeO₃ perovskite-type catalysts are materials with good potential to perform the reactions of decomposition of water using oxidation and reduction cycles in order to produce hydrogen.

CAPÍTULO 1

1 – INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, vários estudos têm mostrado a estreita ligação entre as mudanças climáticas e as crescentes emissões atmosféricas em todo o mundo. Dentre os principais responsáveis pelo agravamento da poluição destacam-se as emissões de gases a base de nitrogênio, enxofre e carbono provenientes da combustão de derivados de petróleo. Infelizmente, os combustíveis fósseis ainda predominam como a principal fonte energética mundial (BALTA et al., 2009).

A compreensão dos efeitos nocivos desses gases lançados na atmosfera tem motivado novas linhas de pesquisa na busca por energias menos poluentes. Nesse contexto, o hidrogênio tem sido apontado como uma das alternativas mais interessantes, devido ao seu alto poder energético e por não gerar poluentes quando usado como combustível, pois a reação de combustão produz somente água e energia. Entretanto, cabe ressaltar que o hidrogênio não é uma fonte poluidora apenas se for produzido a partir de fontes renováveis. Além disso, ainda não estão solucionados alguns problemas relacionados à produção, estocagem e consumo deste gás que ainda impossibilitam o uso do hidrogênio como uma alternativa viável economicamente.

Atualmente, a principal técnica empregada para a obtenção de hidrogênio em larga escala é a reforma de hidrocarbonetos leves, principalmente o metano, constituinte principal do gás natural. No entanto, estas rotas produzem uma mistura constituída de monóxido de carbono e hidrogênio, o chamado gás de síntese. O uso de H₂ contendo CO é possível em algumas células a combustível, como por exemplo, a célula a combustível do tipo óxido sólido (SOFC - solid oxide fuel cell). Porém, no caso das células do tipo trocadora de prótons (PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cells), é necessário que o hidrogênio seja alimentado livre de monóxido de carbono (CO < 10 ppm), para não causar envenenamento da célula (FAGHRI, 2005). A obtenção de hidrogênio para uso nessas células a combustível a partir de gás de síntese é um processo de custo elevado, visto que a alimentação de hidrogênio de elevada pureza é uma condição necessária para se obter boa eficiência e aumentar a vida útil das células a combustível (LI et al., 2008).

Com o intuito de reduzir os custos de processo, a reação de decomposição termoquímica da água apresenta-se como uma alternativa bastante interessante, pois o

hidrogênio produzido durante a reação é puro, tendo como subproduto apenas a formação de moléculas de oxigênio. A grande dificuldade desse processo está relacionada às propriedades físico-químicas da água. As ligações químicas estáveis entre os átomos de hidrogênio e oxigênio na molécula de água, denominadas pontes de hidrogênio, só são quebradas em altíssimas temperaturas. Por esse motivo, a reação de decomposição direta envolvendo a quebra da molécula de água seria inviável, pois o processo demanda temperaturas superiores a 4700 K (FUNK, 2001). Porém, o uso de catalisadores pode reduzir significativamente a temperatura de reação para temperaturas entre 1000 e 2000 K (ABANADES et al. 2006).

Diversos estudos com diferentes tipos de catalisadores têm sido desenvolvidos mas, infelizmente, ainda não existem dados na literatura reportando boa eficiência no processo de produção de hidrogênio envolvendo múltiplas etapas reacionais que satisfaçam as necessidades práticas de um processo industrial. Sabe-se que um dos principais problemas para a viabilização dessa tecnologia é o fato de que as altas temperaturas de trabalho geralmente acarretam a sinterização de materiais. Tem-se como exemplo os óxidos metálicos que são largamente empregados como catalisadores em ciclos redox, mas que se tornam inativos pela crescente sinterização decorrente dos sucessivos ciclos reacionais. Portanto, alguns problemas cruciais como a diminuição da temperatura da etapa de redução do óxido e o aumento do rendimento de hidrogênio ainda não foram resolvidos (KODAMA et al., 2005).

O uso de materiais com alta capacidade de armazenamento de oxigênio, ou seja, alto grau de redutibilidade, é de grande interesse para reações que envolvem a ocorrência de ciclos redox. Diante desse fato, os óxidos mistos tipo perovskitas surgem como materiais com alto potencial para serem utilizados como catalisadores no processo de decomposição termoquímica da água, já que possuem estruturas muito estáveis e podem apresentar uma grande quantidade de vacâncias. Este material possui dois tipos de sítios, denominados A e B, cujo detalhamento será abordado no capítulo seguinte. Esses dois tipos de sítios podem ser ocupados por metais alcalinos, alcalinos terrosos ou terras raras e por um metal de transição, respectivamente. Uma característica especial destes materiais é que eles podem se alternar entre suas formas reduzida e oxidada, perdurando por vários ciclos sem que o material perca suas propriedades catalíticas (RIVAS et al., 2008). Este comportamento faz com que as perovskitas sejam uma alternativa promissora em

comparação aos catalisadores já estudados e disponíveis na literatura. As propriedades redox das perovskitas ocorrem devido à existência de, pelo menos, dois estados de oxidação do íon do metal de transição presente na sua estrutura. É importante ressaltar que nem sempre esse íon se reduz totalmente à sua forma metálica, como por exemplo o níquel e o cobalto. Perovskitas contendo lantânio são constantemente reportadas na literatura por apresentarem estabilidade em altas temperaturas e comprovada atividade catalítica (PETER et al., 2001). Associado a isso, a presença de ferro na estrutura das perovskitas confere a esses materiais uma maior durabilidade, com redução e oxidação praticamente constantes ao longo de vários ciclos redox (YANG et al., 2007). As propriedades redox de uma perovskita também podem ser alteradas através da substituição parcial de íons metálicos. A adição de estrôncio à estrutura da perovskita gera defeitos estruturais que geram um aumento da não estequiometria do material, favorecendo o transporte de íons dentro da estrutura. Já o cério possui boas propriedades redox, alta mobilidade de oxigênio na sua rede cristalina e alta afinidade por compostos contendo oxigênio.

Diante do exposto, o objetivo desta dissertação é o estudo de materiais óxidos tipo perovskitas e sua aplicação na decomposição termoquímica de água para a produção de hidrogênio. Apesar da grande quantidade de artigos sobre a utilização de perovskitas como materiais catalíticos, foram encontradas poucas referências reportando o emprego desses materiais na decomposição termoquímica da água em duas etapas reacionais. Como as perovskitas são capazes de suportar deficiências de oxigênio em sua estrutura, o seu uso para a decomposição termoquímica da água poderia ser uma alternativa muito interessante para aumentar o rendimento de hidrogênio, diminuir a temperatura de reação e garantir a manutenção da atividade catalítica após a repetição dos ciclos de geração de hidrogênio e oxigênio.

Neste trabalho, serão utilizados os óxidos tipo perovskitas $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ e $\text{La}_{(1-y)}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$. A parte experimental foi dividida em três etapas, onde pretende-se:

- (i) Preparar óxidos tipos perovskita $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ e $\text{La}_{(1-y)}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$;
- (ii) Caracterizar estes materiais, visando conhecer melhor suas propriedades físico-químicas;
- (iii) Estudar o desempenho desses materiais na decomposição termoquímica da água através de ciclos redox.

No segundo capítulo que apresentada uma revisão bibliográfica na qual se faz um

levantamento de artigos científicos a respeito da decomposição termoquímica da água, da utilização de catalisadores tipo perovskitas, de ciclos termoquímicos em várias etapas e da produção de hidrogênio. Já o terceiro capítulo trata do detalhamento da metodologia experimental utilizada na preparação dos catalisadores, bem como da caracterização e dos testes catalíticos. Por sua vez, os resultados e discussões estão presentes no quarto capítulo. O capítulo cinco apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Fontes Energéticas: Breve Histórico

A busca por novas fontes energéticas tem crescido gradativamente nas últimas décadas em virtude do impacto ambiental causado ao longo dos anos por fontes poluidoras. Além disto, também existe a preocupação com o cenário do setor energético mundial no futuro, cuja análise mostra que somente uma melhoria na eficiência energética aliada ao aumento do uso de energias renováveis poderá suprir as necessidades do século XXI.

A descoberta e exploração de reservas fósseis, em meados de 1860, impulsionaram o avanço tecnológico no setor industrial com a substituição da máquina a vapor por motores de maior eficiência e rendimento, dando força à produção mundial. O setor automotivo também teve igual ascensão pela abundância de subprodutos derivados do petróleo. Esta passou a ser a principal fonte energética mundial. Porém, seu uso prolongado e indiscriminado está gerando diversos danos ao meio ambiente em decorrência da liberação de produtos, como CO₂, de subprodutos derivados da combustão incompleta como o CO e das impurezas presentes nesses combustíveis.

Estudos desenvolvidos por GOLTSOV e colaboradores em 2001 mostraram que a quantidade de CO₂ atmosférico aumentou cerca de 20% em 100 anos, entre 1850 e 1950 e, em seguida, de 1950 a 1988, houve um aumento anual de aproximadamente 0,3-0,5%. Em 1988, a concentração do CO₂ atmosférico era de 359 ppmv atingindo o valor de 749 ppmv em 2000. O aumento do teor de CO₂, assim como NO₂, CH₄ e outros gases lançados na atmosfera desencadeou uma diminuição da radiação térmica da Terra para o espaço responsável por controlar a temperatura terrestre, provocando o aquecimento da Terra.

Com os problemas ambientais já existentes na década de 80, iniciou-se a busca por novas fontes energéticas menos agressivas ao meio ambiente, como uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis. Além do etanol, já utilizado em larga escala em vários países, outras fontes passaram a ser estudadas como potencial gerador de energia, dentre elas, o hidrogênio. Ainda na época, alguns pesquisadores estabeleceram um programa de pesquisa para avaliar e comparar o desempenho de diferentes processos de produção de hidrogênio. Esta comparação foi realizada avaliando-se a eficiência energética de cada processo,

associada a uma análise da utilização da energia de forma mais eficiente voltada para uso ecologicamente correto no setor industrial (GOLTSOV e colaboradores, 2001). A partir dessa iniciativa, foi elaborado e apresentado o conceito referente à energia do hidrogênio que, em suma, compreendia a produção de hidrogênio a partir de água utilizando fontes de energia não renováveis (carvão, energia atômica, energia termonuclear) e energias renováveis (solar, hídrica, eólica, correntes, marés, biomassa). Alguns países como Japão, Alemanha e EUA chegaram, na época, a adotar programas nacionais de desenvolvimento desta energia movida a hidrogênio.

Atualmente, a maioria do hidrogênio produzido no mundo é proveniente da reforma a vapor de hidrocarbonetos. A Figura 2.1, apresentada por BALTA e colaboradores (2009), mostra que, em 2005, 96% do hidrogênio era produzido diretamente a partir de combustíveis fósseis, enquanto cerca de 4% era produzido indiretamente pela utilização de eletricidade. Contudo, é muito importante ressaltar que o hidrogênio só pode ser considerado uma fonte de energia limpa se for gerado por um processo igualmente limpo.

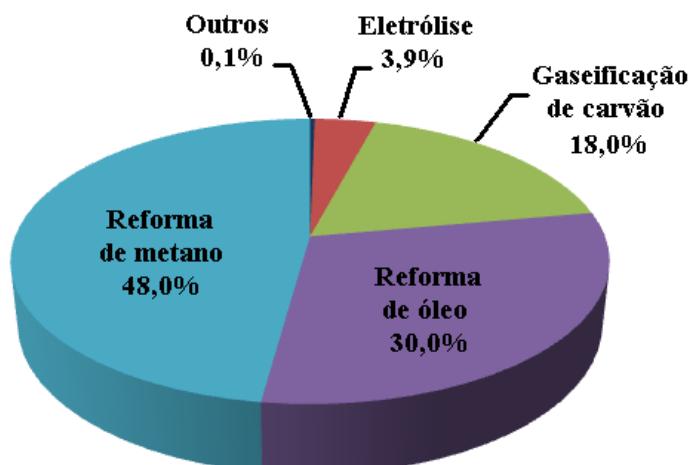


Figura 2.1 – Fontes energéticas para produção de hidrogênio (BALTA e colaboradores, 2009).

Neste contexto, o uso de hidrogênio como vetor energético vem se tornado cada vez mais desejável. Isso porque a queima do hidrogênio gera como resíduo apenas a água, desde que seja produzido a partir de fonte renovável, tornando-se um combustível não poluente. Sendo assim, seu uso não só reduziria a dependência mundial dos combustíveis fósseis, como também contribuiria para a redução da poluição atmosférica e de alguns gases responsáveis pelo efeito estufa.

2.2 – Produção de Hidrogênio

2.2.1 – Energia Solar

O número de grupos de pesquisa que se dedicam ao estudo da geração de H₂ tem aumentado sistematicamente nos últimos anos. Um dos processos com potencial para gerar hidrogênio de forma limpa é a decomposição térmica da água usando energia solar. Um exemplo é a eletrólise a vapor. Neste processo ocorre a dissociação direta da água a alta temperatura que chega a ser superior a 2500 K. Parte da energia necessária é fornecida através de energia solar. Mesmo com temperaturas tão elevadas, os resultados mostraram um menor custo se comparado ao processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água usando eletricidade (BAYKARA e colaboradores, 2009). O problema neste processo é impedir a recombinação do hidrogênio e do oxigênio na etapa de separação, quando a mistura é resfriada. Para evitar essa recombinação, é feito um resfriamento muito rápido, gerando alto gasto de energia.

Processos fotoeletroquímicos podem utilizar dois tipos de sistemas eletroquímicos para produzir hidrogênio. Um sistema usa complexos metálicos solúveis em água como catalisadores, enquanto que o outro utiliza superfícies semicondutoras. Quando o complexo metálico se dissolve, absorve energia solar e produz uma carga elétrica que inicia a reação de decomposição da água. Este processo é semelhante à fotossíntese. O outro método utiliza eletrodos semicondutores em uma célula fotoquímica para converter a energia eletromagnética em química. A superfície semicondutora possui duas funções: absorver a energia solar e agir como um eletrodo. A corrosão induzida pela luz limita o tempo de vida útil do semicondutor.

Pesquisadores da Universidade de Massachusetts (Estados Unidos) também estudaram o uso da energia solar visando a produção de hidrogênio para utilização em células a combustível (LICHT e colaboradores, 2009). Os processos mais tradicionais que utilizam energia solar têm como base o uso de energia elétrica gerada por células fotovoltaicas para separar o hidrogênio e o oxigênio. Estas células captam os fótons da luz solar e os utilizam para gerar eletricidade. Esses processos atualmente atingem, no máximo, cerca de 18% de eficiência. Entretanto, o sistema proposto utiliza também a porção infravermelha do espectro solar e não apenas os fótons. Os raios infravermelhos geram calor, capaz de aquecer a água até 873 K. Nesse momento o vapor d'água é injetado

em uma solução alcalina e forçado a se dividir em hidrogênio e oxigênio utilizando a energia elétrica gerada pelos fótons. O processo todo atinge uma eficiência de 30%, significativamente maior que os atuais 18%.

AGRAFIOTIS e colaboradores (2007), do Projeto Hydrosol, criaram um novo reator solar (Figura 2.2) que usa a energia térmica da luz solar para quebrar as moléculas de água em hidrogênio e oxigênio, dispensando sua transformação em eletricidade. O reator solar consiste em um corpo de cerâmica porosa, cujos canais são revestidos por um catalisador a base de nanopartículas de Zn-Fe-O. Um conjunto de espelhos concentra a luz do sol a uma temperatura de aproximadamente 1573 K, fazendo a água se transformar em vapor, que é forçado a passar pelos microcanais da cerâmica, fazendo com que o catalisador efetue a quebra das moléculas de água, com uma eficiência de aproximadamente 70%.



Figura 2.2 – Imagens do reator solar criado pelo Projeto Hydrosol (AGRAFIOTIS e colaboradores, 2007).

2.2.2 – Decomposição Direta da Água

Um dos processos mais simples para a produção limpa de hidrogênio é a decomposição direta da molécula da água, que libera como produto da reação apenas oxigênio e hidrogênio.



No entanto, para que esta reação se torne viável termodinamicamente são necessárias temperaturas elevadas de até 4700 K, tornando praticamente inviável a decomposição termoquímica direta da água em um processo eletroquímico como este (FUNK, 2001).

Outro problema nesse processo seria a separação do H₂ da mistura em equilíbrio,

visto que a mistura de hidrogênio e oxigênio poderia ser explosiva em temperaturas tão elevadas. Apesar de essas temperaturas elevadas poderem ser alcançadas a partir de concentração de energia solar, ainda não estão disponíveis no mercado materiais para a construção do reator e a separação do hidrogênio. Além disso, não se sabe qual seria a interação entre H₂ e o material do reator em temperaturas tão altas.

2.2.3 – Decomposição Termoquímica da Água em Várias Etapas

Os estudos de ciclos envolvendo múltiplas etapas teve início em meados da década de 1960, buscando com isso uma alternativa para utilizar o processo de decomposição térmica da água para a produção indireta de hidrogênio sem empregar temperaturas tão altas. Neste ciclo termoquímico, as reações de oxidação e redução ocorrem em etapas diferentes na presença de um catalisador, sendo o H₂ e o O₂ gerados em diferentes etapas e consequentemente, as temperaturas exigidas podem ser bem mais baixas (KODAMA e colaboradores, 2003).

BALTA e colaboradores (2009) realizaram um levantamento associando uma série de reações envolvendo ciclos de produção de hidrogênio termoquímico de acordo com suas respectivas temperaturas de reação, como mostra a Figura 2.3. As temperaturas no ciclo termoquímico variam, essencialmente, entre 373 K e 3273 K. Observa-se também que o número de ciclos da reação diminui com o aumento da temperatura, tendo como alternativa o acoplamento de ciclos com energia solar, nuclear ou geotérmica.

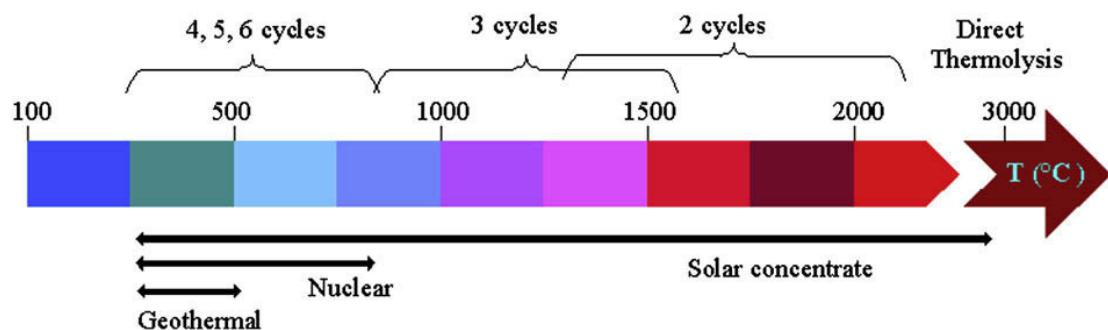
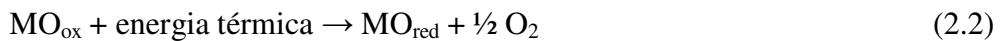


Figura 2.3: Dependência do número de ciclos de reação termoquímica com a temperatura (BALTA e colaboradores, 2009)

Em geral, o ciclo termoquímico possui duas ou mais etapas, nas quais são usados óxidos metálicos, formando um par redox (MO_{ox}/MO_{red}) (INOUE e colaboradores, 2004). Esse sistema é representado de forma simplificada pelas equações abaixo:

Etapa 1



Etapa 2



Na Etapa 1, que corresponde a um processo endotérmico, o óxido é reduzido gerando O₂. Em seguida, o óxido reduzido é oxidado pela água, produzindo H₂ através de uma reação exotérmica (Etapa 2). O óxido formado na etapa de produção de H₂ é reciclado para a etapa de geração de O₂. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura usa um reator a base de energia solar na etapa de redução do óxido. A soma dessas duas etapas daria a mesma equação (2.1), já apresentada anteriormente.

KODAMA et al. (2003) realizou um estudo termodinâmico de vários sistemas envolvendo pares redox como catalisadores para a produção de hidrogênio. Os autores mostraram que a temperatura de redução dos sistemas CoO/Co₃O₄ (1175 K) e MnO/Mn₃O₄ (1810 K) é bem mais baixa que a temperatura de redução dos sistemas FeO/Fe₃O₄ (2500 K) e ZnO/Zn (2350 K). Por outro lado, o rendimento de hidrogênio nos sistemas CoO/Co₃O₄ e MnO/Mn₃O₄ é baixo, produzindo apenas 0,002% e 4x10⁻⁷%, respectivamente. Assim, a obtenção da solução sólida entre ferro e manganês vem sendo considerada como uma possibilidade de combinação entre o bom rendimento de hidrogênio para o sistema contendo ferro e a baixa temperatura de redução dos sistemas contendo cobalto e manganês.

A partir deste estudo, ABANADES e colaboradores (2006) realizaram um extenso trabalho avaliando a viabilidade de 280 pares redox utilizados em ciclos termoquímicos para produção solar de hidrogênio, estabelecidos em um banco de dados. Primeiramente, os ciclos termoquímicos potencialmente atraentes foram identificados com base em um conjunto de critérios. Deste total foram selecionados e avaliados cerca de 30 ciclos, com faixa de temperatura entre 1173 e 2273 K, considerados promissores pelos autores. O levantamento também forneceu os princípios e as bases para uma avaliação termodinâmica dos ciclos. Na segunda parte do trabalho, buscou-se processos com três ciclos ou menos, baseando-se em análises termodinâmicas, testes experimentais das reações para

determinação da cinética da reação, das taxas de conversão e das condições de funcionamento. Os critérios considerados neste estudo foram:

1) Temperatura do processo: ciclos acumulados devem ter um nível de temperatura de entrada de calor adequada para a energia solar concentrada. Esta temperatura é limitada pela eficiência térmica do concentrador / sistema receptor, e pelo desempenho do sistema de transferência de calor.

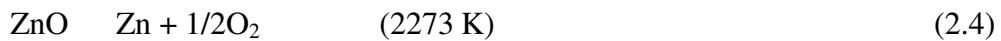
2) Segurança do processo e questão ambiental: foram avaliados questões como toxicidade ou corrosividade dos produtos, segurança do processo e ambiental. Por esta razão, ciclos que envolvem Cd, Hg, ou compostos brometo foram eliminados. Entretanto, os ciclos que envolvem compostos moderadamente corrosivos como ácido sulfúrico ou clorídrico, não foram eliminados.

3) Complexidade do processo: procurou-se minimizar o número de reações químicas a fim de simplificar o processo, pois várias etapas do processo podem induzir as perdas térmicas e dificuldade para recuperar produtos / reagentes durante cada ciclo.

4) Economia do processo: os ciclos que empregam elementos que não são abundantes na crosta terrestre, oceanos ou da atmosfera foram eliminados por estratégia de disponibilidade e questões de custo. Além disso, estes elementos são geralmente pesados, o que dificulta o fluxo de sólidos, e a relação entre a massa de reagente necessário para o produção de H₂ não é favorável.

Dos 30 ciclos selecionados por ABANADES e colaboradores (2006), alguns de maior interesse para o presente trabalho foram apresentados a seguir:

Ciclos envolvendo ZnO/Zn



Ciclos envolvendo Fe₃O₄/FeO

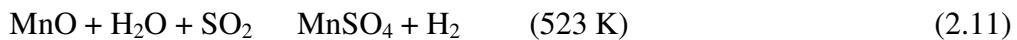


Ciclos envolvendo SnO₂/Sn

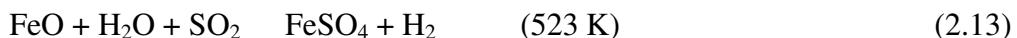
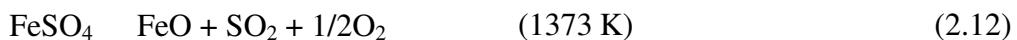




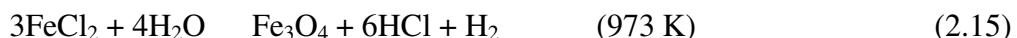
Ciclos envolvendo MnO/MnSO_4



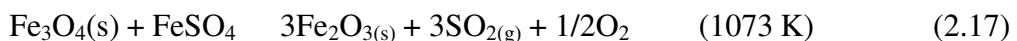
Ciclos envolvendo FeO/FeSO_4



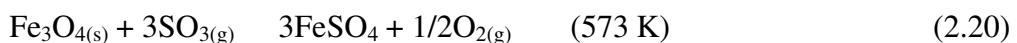
Ciclos envolvendo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeCl}_2$



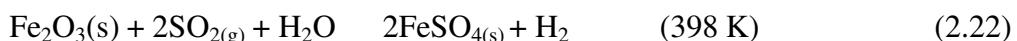
Ciclos envolvendo FeSO_4



Ciclos envolvendo FeSO_4



Ciclos envolvendo Fe e S



Outro levantamento foi realizado por STEINFELD e colaboradores (1999), sobre a decomposição da água usando o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$. O intuito desse trabalho foi dar início ao desenvolvimento de reatores termoquímicos solares para conversão de energia

solar concentrada em combustíveis químicos. Ele consistiu em determinar as implicações que a termodinâmica e a cinética das transformações químicas têm sobre a concepção inicial do reator. Na primeira etapa, onde ocorre a liberação de oxigênio, o Fe_2O_3 é reduzido a uma temperatura de 1875 K, em uma etapa altamente endotérmica. Na segunda etapa, em que há a produção de hidrogênio, a temperatura aplicada é bem menor (aproximadamente 873 K), pois a reação é exotérmica. Em alguns casos abordados neste trabalho, STEINFELD e colaboradores (1999) afirmam que alguns autores calcularam eficiências teóricas para este ciclo em torno de 61 % e 42%, a 1900 e 2500 K, respectivamente.

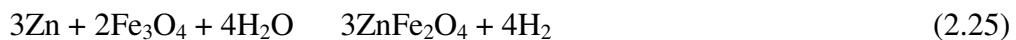
Alguns anos depois, STEINFELD e colaboradores (2002) estudaram a produção de hidrogênio a partir da decomposição da água usando a energia solar através de um ciclo termoquímico em duas etapas, sendo que a primeira (endotérmica) consiste na dissociação térmica de $\text{ZnO}_{(s)}$ em $\text{Zn}_{(g)}$ e O_2 a 2300 K usando a energia solar concentrada como a fonte de calor de processo. Já na segunda etapa, que independe de energia solar, ocorre a hidrólise de Zn a 700 K para formar H_2 e ZnO . O ZnO obtido ao final do ciclo se separa naturalmente e é reciclado para a primeira etapa do ciclo seguinte. Entretanto, os principais problemas desse tipo de ciclo são associadas com as perdas de radiação solar e ao resfriamento do reator, podendo provocar recombinação entre o zinco e o oxigênio. O resfriamento provocado durante a separação dos produtos desloca o equilíbrio da reação no sentido da formação do ZnO , diminuindo o rendimento de hidrogênio. Esta dificuldade na separação do zinco e do oxigênio que se encontram no estado gasoso na etapa de redução também foram observadas por FUNK (2001), KANEKO et al. (2002) e TAMAURA et al. (1998). Os autores afirmaram que a cinética de dissociação do óxido de zinco e as formas de resfriamento e separação de $\text{Zn}_{(g)}$ e O_2 estão intimamente ligadas à eficiência do processo.

TAMAURA e colaboradores (1995) estudaram a decomposição da água em duas etapas a partir de energia solar usando $\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtido através da decomposição térmica de acetatos de Ni^{+2} e Mn^{+2} e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os autores realizaram ciclos que trabalhavam em moderada faixa de temperatura, ao contrário de trabalhos anteriores em que as temperaturas chegavam a 2300 K. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X e análise termogravimétrica com espectroscopia de massas acoplada. A redução do óxido misto (etapa endotérmica) foi realizada com sucesso, produzindo O_2 , a temperatura

acima de 1073 K. A etapa de produção de H₂ através da reação do óxido reduzido com água foi feita a temperatura abaixo de 1073 K, onde o óxido de ferro formado foi reoxidado para que o catalisador fosse novamente oxidado no ciclo seguinte. Os produtos da reação de decomposição da água, H₂ e O₂, foram obtidos em diferentes etapas, eliminando a necessidade de separação de gases em alta temperatura.

KANEKO e colaboradores (2005) investigaram um processo em duas etapas com o uso de ZnFe₂O₄/Zn/Fe₃O₄ para a decomposição térmica da água usando energia solar concentrada. A mistura de Zn e Fe₃O₄ foi aquecida a 873 K no fluxo de vapor com um gás contendo Ar. O H₂ produzido na reação apresentou um rendimento teórico de 93,4% para a seguinte reação:

Etapa de geração de H₂



As análises de difração de raios X e espectroscopia Mossbauer mostraram que após essa etapa há a formação de um óxido misto do tipo Zn_xFe_{3-x}O₄ (0,2 < x < 1) como produto principal e uma pequena quantidade de ZnO. O produto da primeira etapa pode então ser decomposto em Zn e ZnO e Fe₃O₄ por irradiação com feixe de Xe a 1900 K com um rendimento de 67,8%.

Etapa de geração de O₂



Estudos reportados pelo mesmo grupo (KANEKO et al., 2007) mostraram que óxidos compostos por metais bivalentes, trivalentes ou de transição associados ao CeO₂ eram capazes de aumentar a liberação de oxigênio a baixas temperaturas e favorecer a produção de H₂ usando energia solar. No trabalhofoi usado óxido CeO₂-MO_x contendo Mn, Fe, Ni ou Cu, preparados pelo método de combustão de seus respectivos nitratos. Os resultados revelaram que, na etapa de redução (produção de O₂), o desempenho dos catalisadores dos catalisadores seguiu a seguinte ordem: Cu < Fe < Ni < Mn, a 1673 K. Já para a etapa de produção de H₂, a ordem foi: Cu < Fe < Mn < Ni, com temperatura em torno de 1273 K. Os catalisadores contendo Mn e Ni foram os que apresentaram o melhor

rendimento nas duas etapas do sistema redox. A partir desses resultados os autores levantaram a possibilidade de aplicação desse sistema em processos de decomposição termoquímica da água utilizando energia solar concentrada.

KANEKO e colaboradores (2009) também estudaram a influência do teor de níquel no catalisador $(1-x)\text{CeO}_2 - x\text{NiO}$, com valores de x iguais a 0,025, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 e 0,3, para a produção de hidrogênio a partir da quebra da molécula de água utilizando ciclos com duas etapas reacionais. Os catalisadores, preparados pelo método da combustão, foram calcinados a 823 K e submetidos aos testes a fim de se observar as reações de liberação de O_2 a uma temperatura de 1673 K e geração de H_2 a 1273 K. Uma massa de 0,3 g de catalisador foi introduzida em um reator de quartzo tubular acoplado a um espectrômetro de massas. Após 8 corridas, conforme Figura 2.4, a quantificação dos gases O_2 e H_2 envolvidos na reação foram determinadas a partir de uma calibração prévia.

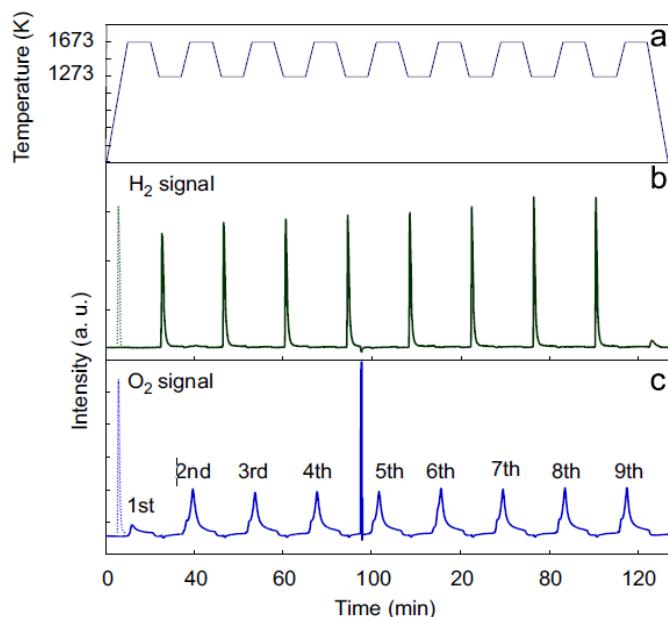


Figura 2.4 – Sinais de O_2 e H_2 obtidos durante a reação de decomposição da água (KANEKO e colaboradores, 2009).

O primeiro pico de O_2 , obtido durante a etapa de redução a uma temperatura de 1673 K, apresentou menor formação do gás, (aproximadamente $0,48 \text{ cm}^3/\text{g}$) que nos picos das corridas subseqüentes, onde a formação foi de $1,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ para a amostra contendo o maior teor de níquel. Foram observado picos mais intensos nos demais ciclos, com valores aproximadamente constantes de 1,9 a 2,2 cm^3/g . A fração molar teórica de H_2/O_2 , de acordo com estequiometria reacional, deveria de igual a 2. Porém, esta fração obtida foi

um pouco menor, em torno de 1,6. Segundo os autores, esse valor menor do que o teórico foi devido à contaminação do gás O₂ durante a operação de mudança de gás na válvula de injeção. Como resultado, KANEKO e colaboradores (2009) concluíram que as concentrações dos gases H₂ e O₂ dependem da fração molar de Ce:Ni, sendo que os valores máximos obtidos ocorreram para a fração de 0,95:0,05. Os resultados sugerem que este sistema redox não considera somente a reação redox dos íons de níquel, mas também os íons de cério. Após estes resultados o seguinte mecanismo foi proposto:



Durante a redução da solução sólida, os íons de Ni reduzidos foram reoxidados pela redução do Ce⁺⁴ para Ce⁺³, e o equilíbrio da segunda equação foi estabelecido. Os íons de níquel contribuíram para a formação de mais vacâncias pela retirada do O₂ da estrutura do que para o óxido de cério puro.

EHRENSBERGER et al. (1995) estudaram a substituição parcial de ferro por manganês no óxido (Fe_{1-x}Mn_x)_{1-y}O (10% e 30% de manganês). Os autores usaram esse óxido de ferro não estequiométrico na decomposição de água para a produção de gás hidrogênio. Os testes ocorreram a temperaturas de 673, 773, 873, 973, 1073 e 1173K. Durante a reação, foi observado que os materiais com substituição parcial de Fe por Mn apresentaram produção total de H₂ semelhante à produção de H₂ obtida pelo óxido Fe_{1-y}O. Entretanto, houve significativa diminuição na temperatura do processo em aproximadamente 873 K. Os autores ressaltam ainda a possibilidade de se associar o ferro a outros metais, com o intuito de se obter óxidos capazes de obter bons rendimentos de hidrogênio em temperaturas mais baixas.

KODAMA e colaboradores (2005) também estudaram a decomposição termoquímica da água em duas etapas. O material escolhido pelos autores foi Co_xFe_{3-x}O₄ suportado em ZrO₂, com substituições do ferro por cobalto em até x = 1. Durante os testes, foi possível reduzir o material a 1673 K sob atmosfera inerte, utilizando calor proveniente de concentração de energia solar. Posteriormente, em uma segunda etapa, houve a oxidação a 1273 K, através da decomposição termoquímica da água para produção de H₂. Um dos bons resultados desse trabalho foi que o ZrO₂ foi capaz de reduzir a temperatura

do processo, diminuindo a sinterização do óxido de ferro. Este material suportado apresentou maior reatividade, reproduzibilidade e estabilidade durante os ciclos da decomposição termoquímica da água, quando comparado com o ZrO_2 não suportado. As substituições entre 0,4 e 0,7 de cobalto tiveram melhores rendimentos de H_2 para a reação em questão. Os autores concluíram que, apesar das melhorias obtidas com a aplicação do suporte no ZrO_2 , a decomposição termoquímica da água em duas etapas ainda requer uma alta temperatura do sistema. Além disso, é difícil manter o óxido metálico em temperaturas tão elevadas em reatores com aquecimento convencional, havendo a necessidade de se desenvolver um reator solar capaz de sustentar um reator em temperaturas extremamente elevadas.

Mesmo com a redução significativa das temperaturas de trabalho, os estudos apresentados acima para o processo de decomposição térmica da água ainda foram realizadas a temperatura em torno de 1300 K, que ainda é relativamente elevada. Um grande problema do uso de sistemas baseados em ciclos redox é a sinterização das partículas dos óxidos durante a repetição dos ciclos, causando uma diminuição do rendimento de hidrogênio. Uma alternativa seria, então, o uso de materiais resistentes a altas temperaturas. Em sistemas com ciclos redox, é importante que os materiais aplicados no processo tenham defeitos estruturais gerados por vacâncias de oxigênio e grande mobilidade na superfície dos materiais (AGRAFIOTES et al, 2005).

Assim, ainda é necessário o desenvolvimento de materiais adequados para tornar viável economicamente a produção de hidrogênio a partir do processo de decomposição termoquímica da água.

2.3 – Óxidos do Tipo Perovskita

Um mineral do tipo perovskita foi descrito pela primeira vez em 1830 pelo geólogo Gustav Rose, que o nomeou em homenagem ao seu descobridor, o mineralogista russo Lev Aleksevich Count von Perovski (REVEAU, 2007). Apesar de várias estruturas diferentes terem sido propostas para perovskitas, um óxido tipo perovskita ideal tem uma estrutura cristalina cúbica do tipo ABO_3 . Nela, os elementos que compõem o sítio A são metais alcalinos, alcalinos terrosos ou terras raras que possuem um grande raio iônico. Já no sítio B são geralmente encontrados elementos químicos de menor raio iônico, sendo comumente empregados os metais de transição. Ambos os metais são coordenados por

átomos de oxigênio (TANAKA e MISONO, 2001). A Figura 2.5 mostra o esquema do arranjo de átomos de uma estrutura tipo perovskita de fórmula geral ABO_3 .

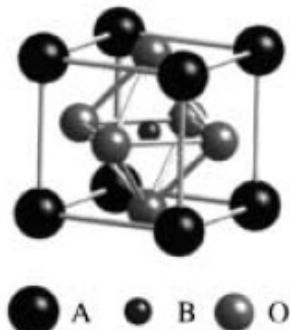


Figura 2.5 – Esquema do arranjo de átomos em uma estrutura tipo perovskita (BHALLA e colaboradores, 2000).

Somente quase um século depois, por volta de 1940, foram desenvolvidos vários trabalhos em termos da caracterização das propriedades químicas e físicas desses materiais e de seus derivados. Esses materiais possuem uma ampla variedade de aplicações como supercondutores, membranas, sensores, catalisadores, etc.

2.3.1 – Métodos de Preparação de Perovskitas

A forma como são preparados os catalisadores tem grande influência em sua composição final e, consequentemente, em suas propriedades como: atividade, seletividade, estabilidade, porosidade, resistência mecânica e condutividade térmica.

Catalisadores mássicos do tipo perovskitas podem ser sintetizados a partir de diferentes métodos que envolvem preparações por reações no estado sólido ou por via seca. Alguns dos principais métodos de preparação foram brevemente apresentados a seguir.

2.3.1.1 – Mistura de Óxidos

Um método tradicional de preparação de catalisadores é a mistura de óxidos, cuja vantagem está no baixo custo. Em contrapartida, este método necessita de calcinação a altas temperaturas, chegando a ultrapassar 1270 K. Outros fatores negativos são a formação de fases segregadas apresentada pelo produto, com uma larga faixa de distribuição de tamanho de partícula, além da não estequiometria gerada pela volatilização dos reagentes em temperaturas elevadas. Problemas como estes durante a preparação dificultam a reproduzibilidade do método (GOLDWASSER et al., 2005).

2.3.1.2 – Método Cerâmico

O método cerâmico possui como princípio a mistura de óxidos metálicos e sais, como, por exemplo, os carbonatos. Esta mistura permanece por um determinado período no moinho de bolas para reduzir e uniformizar o tamanho das partículas, aumentando-se as áreas superficiais específicas. Após esse processo, a amostra é calcinada a alta temperatura permitindo a interdifusão de seus cátions (SHU e KALIAGUINE et al., 1998).

2.3.1.3 – Co-precipitação

O método de co-precipitação baseia-se na preparação de soluções homogêneas contendo os cátions na forma de carbonatos, hidróxidos dentre outros (LIU et al., 2002). No processo de precipitação, quantidades estequiométricas desses reagentes são preparados de forma que os sólidos insolúveis precipitem. O precipitado resultante é filtrado, lavado e posteriormente calcinado. A precipitação de um sistema multicomponente origina os óxidos mistos.

Para a obtenção de produtos com alta qualidade, deve-se efetuar um rígido controle de temperatura, pH e concentração dos reagentes, principalmente em casos de precipitação simultânea em que deve haver uma concentração excedente, capaz de ultrapassar os limites da curva de saturação. Mudanças de pH, solvente ou adição de um ânion formador de sal insolúvel favorecem a precipitação simultânea.

Com o intuito de diminuir a formação de aglomerados, os precipitados geralmente são submetidos a tratamentos de lavagem com líquidos orgânicos que diminuem as forças capilares presentes nos precipitados durante a secagem (LIU et al., 2002).

2.3.1.4 – Método do Sol-Gel

O processo sol-gel tem permitido a obtenção de materiais com redes sólidas a partir da agregação coloidal obtida da mistura de reagentes, ou pela polimerização de partículas com diâmetros típicos de 1 a 100 nm em meio líquido.

Por outro lado, a expressão gel refere-se à estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida no intervalo existente entre os átomos. Os géis coloidais são resultados da aglomeração de partículas primárias em função da alteração das condições físico-químicas do material suspenso, enquanto que os géis

poliméricos são preparados a partir de dispersões onde são promovidas reações de polimerização (LIMA e colaboradores, 2009).

2.3.2 – Perovskitas como Materiais Catalíticos

A rede cristalina dos óxidos tipo perovskitas tem como característica principal a possibilidade de uma grande variedade de cátions em sua estrutura. Este diferencial não é encontrado em nenhum outro tipo de material. Entretanto, considerando a necessidade de preservar a estrutura. O fator estrutural (t), definido em função dos raios iônicos dos átomos A, B e oxigênio deve estar entre 0,75 e 1,0 e a estrutura deve se manter eletronicamente neutra. Este fator de tolerância estrutural (t) foi definido de acordo com a equação (2.29), que é uma função dos raios do metal da posição A (r_A), do metal B (r_B) e do oxigênio (r_O). Esta equação é utilizada para avaliar a estabilidade das estruturas cúbicas (BHALLA e colaboradores, 2000).

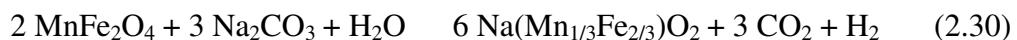
$$t = (r_A + r_O) / ((r_B + r_O) * 2^{0.5}) \quad (2.29)$$

Sendo assim, a estrutura da perovskita é capaz de estabilizar estados de oxidação incomuns para diferentes íons e pode acomodar uma grande quantidade de defeitos estruturais (BHALLA e colaboradores, 2000). Isso faz com esses materiais sejam excelentes candidatos a catalisar uma variedade de reações. Tipicamente, a atividade catalítica não depende somente da composição como também das condições de preparação e calcinação dos materiais uma vez que essas etapas irão definir a morfologia da superfície e a presença e a densidade de defeitos na estrutura.

Além de todas as combinações que esta fórmula geral ABO_3 permite, existe também a possibilidade de substituir os cátions A e B por outros A' e B' , fazendo com que a atividade catalítica da perovskita seja melhorada. Os cátions do sítio B podem ser reduzidos para formar espécies metálicas finamente dispersas, o que tornam esses materiais precursores de catalisadores ideais para uma série de reações envolvendo metais como sítios ativos (PARVARY et al. 2001 ; GOLDWASSER et al., 2005; UAKA et al., 2003; GOLDWASSER et al., 2003). Essas substituições podem gerar defeitos estequiométricos e/ou deficiência em oxigênio, sob condições bem definidas (PIETRI e colaboradores, 2001).

Estudando o método de preparação de catalisadores óxidos tipo perovskitas, ALVANI e colaboradores (2005) caracterizaram materiais nano-estruturados de MnFe_2O_4 preparados por moinhos de bola de alta energia a partir de uma mistura estequiométrica de MnO e Fe_2O_3 . Os autores observaram que a adição mecânica de Na_2CO_3 proporcionou um aumento de cinco vezes na produção de hidrogênio a partir da decomposição da água, com temperaturas na faixa de 973-1073 K. Concluiu-se que a utilização deste material catalítico misturado mecanicamente com Na_2CO_3 ativado na primeira etapa de separação da água leva a um aumento significativo na produção de hidrogênio a uma temperatura em torno de 1023 K, quando se tem como referência uma ferrita pouco ativa. As reações presentes nos ciclos do sistema MnFe_2O_4 - Na_2CO_3 são:

Produção de H_2



Produção de O_2



Como se pode observar através dos exemplos apresentados, as temperaturas exigidas para a geração de H_2 e O_2 são mais baixas do que para a decomposição direta da água. Portanto, o uso desses ciclos poderia viabilizar a produção de H_2 em larga escala sem a emissão de CO_2 .

RYDEN e colaboradores (2008) também estudaram as propriedades de materiais do tipo $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_{3-\delta}$, como potenciais provedores de oxigênio. Foram feitas substituições parciais de Sr (20% e 50%) e Co (50%). Os ciclos redox consistiam na redução de CH_4 e oxidação com ar em um reator de quartzo de leito fixo a 1173 K. Esses materiais podem ser interessantes para várias aplicações como membranas permeadoras de oxigênio e catalisadores de oxidação, pois são bastante estáveis termicamente e possuem boas propriedades mecânicas. O fator δ nessas perovskitas pode ser diminuído ou aumentado dependendo das condições a que o sólido está exposto, como temperatura e pressão parcial de O_2 . Os resultados mostraram que a substituição do La por Sr levou a um aumento da capacidade de armazenamento de oxigênio.

BARBERO e colaboradores (2006) investigaram a adição de cálcio na estrutura

da perovskita $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, com $x = 0$ e $0,2$, preparadas pelo método do citrato e calcinadas a 973 K sob fluxo de ar. As análises de DRX revelaram que houve formação de uma única fase correspondente aos catalisadores preparados. O difratograma da amostra LaFeO_3 mostrou que este material apresenta simetria ortorrômbica (JCPDS n° 37-1493). O DRX das perovskitas com substituição parcial de cálcio mostraram que os principais picos existentes no catalisador LaFeO_3 foram preservados, embora tenha ocorrido um deslocamento das linhas de difração para valores maiores de 2θ com o aumento gradativo da adição de cálcio. O espectro Raman das perovskitas $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ estão apresentados na Figura 2.6. Ao comparar os espectros obtidos com os existentes na literatura, os autores relataram dificuldades na identificação da simetria (ortorrômbica ou romboédrica), pois a comparação com dados de publicações anteriores não pode ser feita de forma direta devido às diferentes condições experimentais (linha do laser, potência do laser, etc.) utilizadas em cada trabalho. BARBERO e colaboradores (2006) também relataram a existência de pouquíssimos espectros Raman para perovskita LaFeO_3 presentes na literatura, citando apenas POPA et al. (2002) e BONTEMPI et al. (2003).

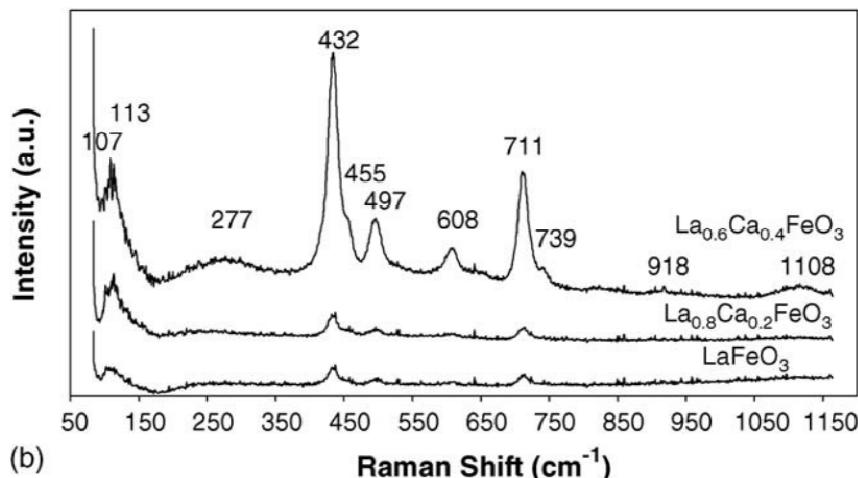


Figura 2.6 – Espectroscopia Raman (BARBERO e colaboradores, 2006).

Outro grupo que observou o espectro Raman para óxidos tipo perovskita foi o de WANG e colaboradores (2006), caracterizando nanocristais de perovskitas LaFeO_3 de estrutura ortorrômbica preparadas pelo método de combustão de glicina. Segundo os autores, a espectroscopia Raman é uma ferramenta muito útil para o estudo da distância da ligação e do ângulo entre cátions e ânions na estrutura média, transições de fase estruturais além de determinar as fases e estrutura de sistemas na presença de vários óxidos. A Figura

2.7 mostra o espectro Raman de nanocrístais de LaFeO_3 , com bandas em torno de 150, 240, 430 e 610 cm^{-1} . Os autores também revelaram no trabalho a dificuldade em comparar os estudos de cálculos de estrutura dinâmica, ou seja, as distâncias entre os elementos que compõem o material, juntamente com suas intensidades e ângulos. Houve também dificuldade nas atribuições das bandas raman em virtude dos poucos trabalhos relatados em literatura, afirmando ainda que existam alguns pontos de polêmica na atribuição das bandas.

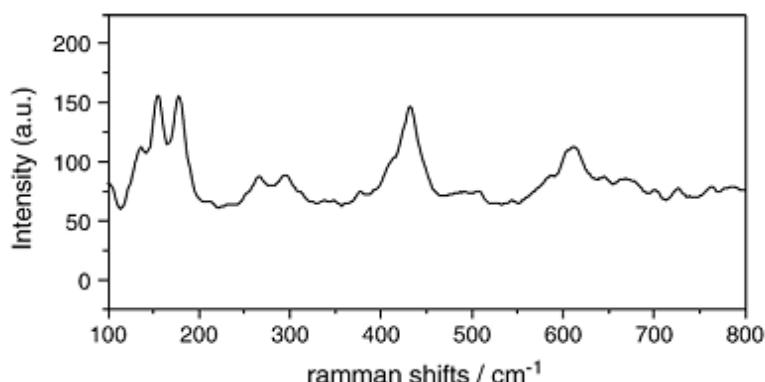


Figura 2.7 – Espectroscopia Raman de LaFeO_3 (WANG et al., 2006).

RIVAS e colaboradores (2008) estudaram a capacidade de regeneração e o desempenho de catalisadores dos óxidos tipo perovskita LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{O}_3$. Os materiais foram sintetizados por três metodologias diferentes: co-precipitação, sol-gel e impregnação. Para todas as amostras, há um ligeiro excesso de níquel, sugerindo a presença de uma outra fase separada de níquel (NiO). As análises de BET das amostras calcinadas a 1023 K durante 5 horas ficaram entre 3 e $8\text{ m}^2/\text{g}$, valor este característico para óxidos tipo perovskita calcinados a altas temperaturas (BRADFORD, 2003). Nas análises de DRX, todas as amostras, independente do método de preparação, apresentaram uma estrutura perovskita como fase principal, com simetria cristalina e bem definida. Foi observado que os materiais sintetizados pelo método de co-precipitação apresentaram a formação de menores cristalitos de níquel com a adição de ródio. Os autores também realizaram análises de DRX *in situ* durante as etapas de redução-oxidação-redução. Um exemplo é a amostra $\text{LaNi}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{O}_3$ preparada pelo método de co-precipitação mostrada na Figura 2.8. Na primeira redução (Figura 2.8-a), inicialmente a 298 K não foram observadas mudanças nas linhas de difração da fase perovskita LaNiO_3 , nem o aparecimento de novas linhas correspondentes a Rh_2O_3 cristalino. Com o aumento da

temperatura, a partir de 673 K, foi observado o início da formação de picos correspondentes a $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$. Quando a temperatura atingiu 1023 K, não foram observadas alterações nos picos do difratograma com a variação do tempo. Após o resfriamento a 298 K foram observados picos correspondentes a La_2O_3 e Ni^0 . A detecção de pequenas quantidades de Ni^0 indicaram que uma pequena fração de níquel foi segregado para a superfície. Assim, concluiu-se que, sob condições redutoras, o metal emerge da estrutura da perovskita para formar clusters metálicos ou nanopartículas. Durante a etapa de oxidação (Figura 2.8-b) o metal entra novamente na estrutura da perovskita, formando LaNiO_3 . A completa oxidação do material ocorre na temperatura de 973 K, sendo inferior à temperatura (1023 K) necessária para a completa redução do mesmo. Em seguida foi realizada uma segunda redução (Figura 2.8-c) com comportamento semelhante ao descrito para a primeira redução. A fim de se confirmar a capacidade de regeneração desta estrutura, foram realizados uma série de 5 ciclos redox a uma temperatura de 723 K, mostrando que a conversão de metano foi mantida estável, mesmo após vários ciclos de reação, de ativação e de regeneração. Portanto, pode-se dizer que durante o tratamento de

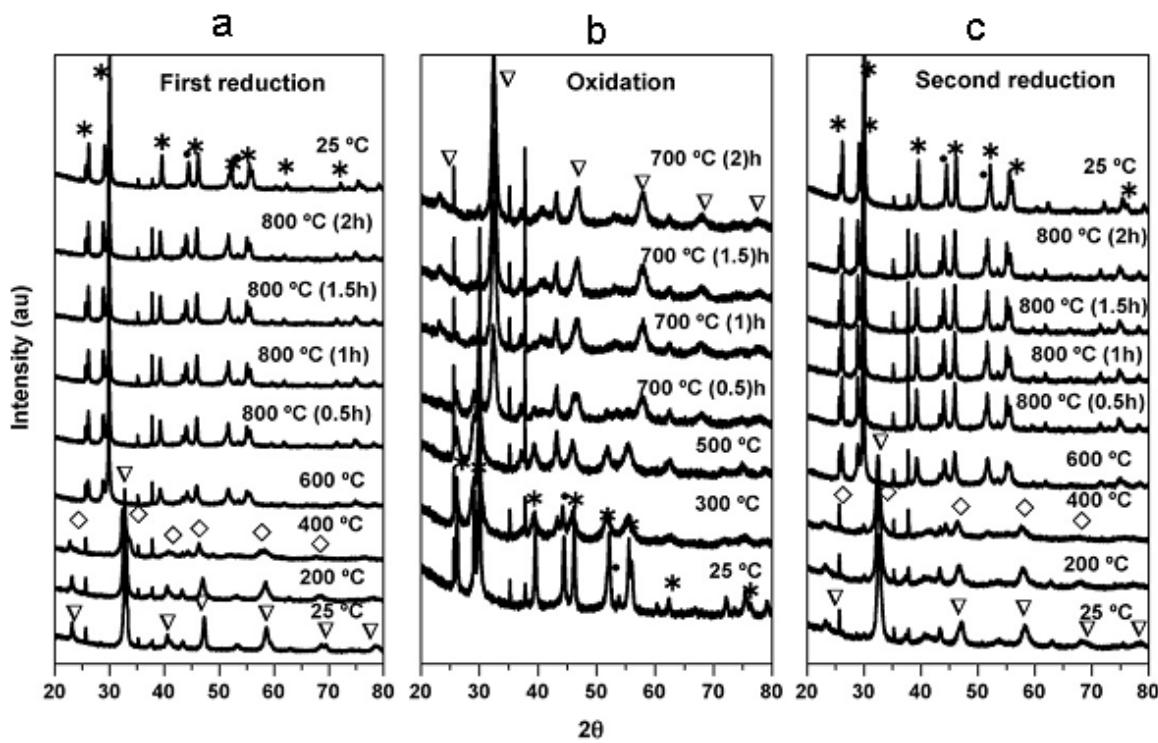


Figura 2.8 – DRX do catalisador $\text{LaNi}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ preparado pelo método de coprecipitação durante a primeira redução, oxidação e segunda redução: (▽) LaNiO_3 , (○) Ni^0 , (*) La_2O_3 , (◊) $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, (RIVAS e colaboradores, 2008).

oxidação, partículas de níquel estão livres de depósitos de carbono e podem formar novamente a estrutura do tipo perovskita, segundo os dados de DRX. O fato de que essa estrutura é regenerada evita a aglomeração de partículas de níquel e mantém a atividade do catalisador. Análises de RTP mostraram também que a presença de Rh aumenta a redutibilidade de Ni^{+3} a Ni^{+2} nos óxidos tipo perovskitas, gerando uma maior concentração de fase ativa na superfície do suporte. Todas as amostras sintetizadas mostraram uma estrutura perovskita como a fase principal, com alta estabilidade, mesmo quando submetidas a ciclos de redução de oxidação-redução.

BEDEL e colaboradores (2003) investigaram perovskitas mistas do tipo $\text{La}(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_3$ sintetizadas pelo método sol-gel. Tanto o cobalto quanto o ferro foram utilizados nesta síntese sob a forma de cátions trivalentes cujos raios iônicos possibilitam sua cristalização em uma perovskita de estrutura ABO_3 quando combinado com lantânia no sítio A. A redutibilidade destes materiais foi estudada por RTP, como apresentado na Figura 2.9.

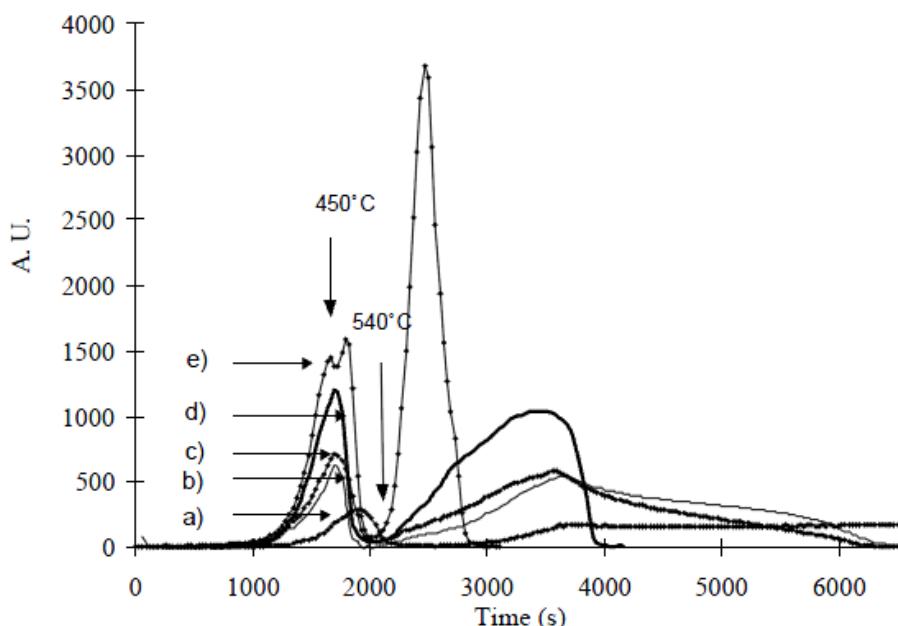


Figura 2.9 – Perfis de RTP das perovskitas calcinadas a 1023 K: (a) LaFeO_3 , (b) $\text{LaCo}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_3$, (c) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, (d) $\text{LaCo}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_3$, (e) LaCoO_3 (BEDEL et al., 2003).

Os perfis de consumo de hidrogênio são apresentados na Figura 2.9 para a série de perovskitas calcinadas a 1023 K. A redução da LaFeO_3 começa a aproximadamente 723 K e não se completa a 1173 K. Para todas as outras perovskitas com substituição parcial, a

redução ocorre em duas etapas. A primeira área de redução é observada em baixas temperaturas entre 573 e 773 K, com pico máximo em 723 K, correspondendo à redução do cobalto, de Co^{+3} a Co^{+2} . O segundo pico só começa em torno de 843 K e foi atribuído à redução dos íons de ferro em decorrência da elevada temperatura. Estas duas etapas de redução são bem separadas. Como consequência, parte do cobalto adicionado aos materiais foi reduzido, permanecendo estável sob condições de redução entre 773 e 843 K. O volume de hidrogênio consumido correspondente ao primeiro pico de redução é dado na Figura 2.10 em uma função do teor de cobalto. A redução do cobalto no primeiro pico pode ser confirmada pelo aumento linear do consumo de hidrogênio com o incremento de x , deixando a entender que os íons de ferro só seriam reduzidos no segundo pico de redução, em temperatura mais elevada. Os autores puderam observar, por meio da análise de DRX, a formação da estrutura ortorrômbica com substituição parcial de cobalto inferior a 40%, e estruturas romboédricas com substituições acima de 50%. Os mesmos concluíram que a estrutura cristalina dos óxidos pode ser controlada modificando a razão Co/Fe durante a preparação. Além disso, a redutibilidade da perovskita de lantâncio contendo Co-Fe depende de sua composição.

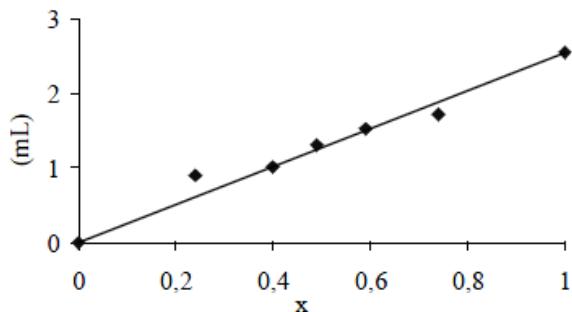


Figura 2.10 – Volume de hidrogênio consumido durante o primeiro pico de redução para as perovskitas calcinadas a 1023 K (BEDEL e colaboradores, 2003).

DEGANELLO et al. (2006) estudaram perovskitas do tipo $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, com substituições de estrôncio por cério variando entre 0 e 0,15 preparadas pelo método de alta combustão do citrato-nitrato e calcinadas a 1273 K. Neste trabalho, foram avaliadas as relações entre estrutura e propriedades ocasionadas pela adição de cério na estrutura, bem como a estabilidade da fase, redutibilidade e interação destes materiais com o oxigênio. Os resultados mostram que o método de preparação empregado é eficaz na obtenção de uma única fase em toda a faixa de substituição de Ce aplicada. A redução do estrôncio teve

aumento significativo com a adição gradativa de cério. A melhoria das propriedades está diretamente relacionada à estabilização do sítio octaédrico Fe^{+3} e à configuração cúbica provocada pela dopagem com Ce. Esta estabilização ocorre provavelmente através de uma interação entre os pares redox Ce^{+4} , Ce^{+3} e Fe^{+4} , Fe^{+3} ligados ao oxigênio. Os autores concluíram que as perovskitas desse tipo podem liberar grande quantidade de oxigênio quando aquecidas em um fluxo de gás inerte depois de uma adsorção de oxigênio prévia. Entretanto, quando a concentração de vacâncias cresce, aumenta a probabilidade de formar uma estrutura mais ordenada e com uma mobilidade de oxigênio menor. Por exemplo, a estrutura do tipo brownmillerita com fórmula geral $\text{ABO}_{2,5}$ pode ser obtida a partir da estrutura ABO_3 por aquecimento a alta temperatura. Os autores verificaram que o máximo consumo de O_2 depois de exposição a alta temperatura foi obtido com um teor de 6% de Ce.

GIANNAKAS e colaboradores (2006) estudaram perovskitas de fórmula geral $\text{La}_x\text{M}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}$ e/ou Ce) preparadas através do método de microemulsão. As análises de DRX dos catalisadores mostraram que houve a formação de mais de uma fase para os catalisadores com adição e Ce, Sr e Ce/Sr, como pode ser observado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Fases observadas com seus respectivos percentuais calculados para cada catalisador (GIANNAKAS e colaboradores, 2006).

Catalisador	Fases Observadas	% de cada Fase
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{FeO}_3$	$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{FeO}_3$ – romboédrica	48,5
	$\text{La}(\text{FeO}_3)$ - ortorrômbico	51,5
$\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{FeO}_3$	$\text{La}(\text{FeO}_3)$ – ortorrômbico	68,5
	CeO_2 – cúbico	23,9
	Fe_2O_3 - hexagonal	7,6
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_3$	$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$ – romboédrica	80,1
	Fe_2O_3 - hexagonal	10,4
	CeO_2 – cúbico	9,5
LaFeO_3	$\text{La}(\text{FeO}_3)$ – ortorrômbico	100

CHOI e colaboradores (2009) avaliaram os efeitos da temperatura de calcinação em óxido tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$. Os padrões de difração de raios X para os catalisadores sem adição de Ce, que foram calcinados a temperaturas acima de 873 K, apresentaram picos relativos a presença de LaFeO_3 (JCPDS n° 371.493) e LaNiO_3 (JCPDS

n° 330.711) que se submeteram a uma contração reticular pela substituição do Ni. Os difratogramas dos catalisadores substituídos com Ce também mostraram picos nas mesmas posições quando calcinados a altas temperaturas (superiores a 973 K). Portanto, os autores concluíram que estruturas cristalinas bem definidas de todos os catalisadores foram formadas em ambos os catalisadores após calcinação a temperaturas acima de 873 e 973 K, respectivamente. A Figura 2.11 apresenta os perfis da análise de RTP para os catalisadores estudados. A análise de RTP do catalisador $\text{LaFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ mostrou um perfil com picos de baixa intensidade e largos entre 573 K e 823 K, correspondente à redução de Ni^{+3} e Ni^{+2} , respectivamente. A baixa intensidade dos picos obtidos evidencia a baixa redução dos íons de níquel incorporados à estrutura do catalisador. Um resultado similar também foi observado quando Ce foi adicionado em pequenas quantidades, como 10% (perfil (b)). No entanto, houve a formação de picos cada vez mais intensos centrados em torno de 773 K, quando a quantidade adicionada de Ce aumentou para 20 e 30% (perfis (c) e (d)), indicando que os íons de níquel foram mais facilmente reduzidos nestas duas últimas condições. Já para adições de cério acima de 50% (perfil (e)), houve um deslocamento do pico principal para temperaturas maiores, em torno de 803 K, indicando que ocorreu a redução das espécies de CeO_2 presentes em excesso fora da estrutura. Este resultado indica que os íons Ni foram mais facilmente reduzidos em catalisadores contendo 20 e 30% de Ce do que nos catalisadores com 10% de cério e no $\text{LaFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$. Por fim, para o catalisador com substituição total de La por Ce (perfil (f)), além do pico correspondente à redução dos íons de níquel (a 803 K), foram observados dois picos, um a 723 e outro a 903 K. Esses picos foram atribuídos à redução de fases segregadas de NiO e Fe_2O_3 , respectivamente. Essas fases foram identificadas por DRX. Infelizmente, os autores não levaram os perfis de RTP até temperaturas mais elevadas para observar se houve redução do CeO_2 a temperaturas em torno de 1273 K.

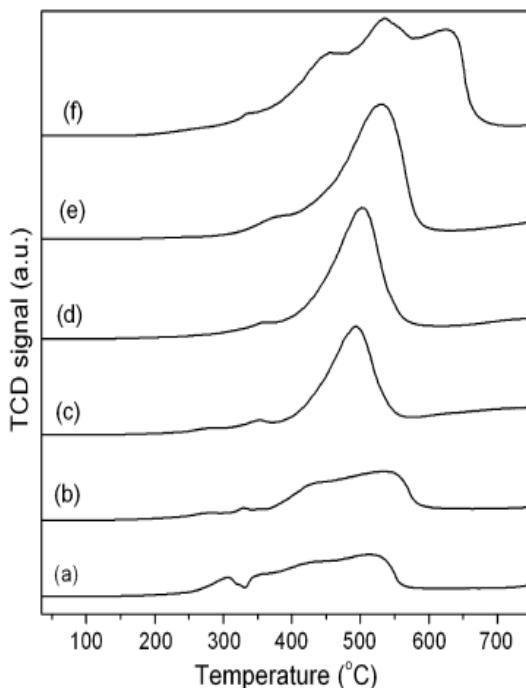


Figura 2.11 – Perfis de RTP para os catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$: (a) $\text{LaFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$, (b) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$, (c) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$, (d) $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$, (e) $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ e (f) $\text{CeFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ (CHOI e colaboradores, 2009).

LIMA e colaboradores (2006) realizaram um estudo das características estruturais dos óxidos mistos tipo perovskita $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0,05, 0,4, 0,7$ e $1,0$) e seu desempenho para a reforma seca de metano. Os materiais foram preparados por decomposição do citrato e calcinados a 1173 K. Um catalisador com substituição total de lantâno por cério também foi preparado para que fosse comparado com os demais catalisadores nas etapas de caracterização. Nas análises de DRX (Figura 2.12), os autores observaram que para a substituição de x igual a 0,05, o perfil exibe não só as linhas de difração da perovskita, mas também de NiO juntos com as linhas de uma fase de óxido misto La_2NiO_4 . Para a substituição de x igual a 0,40, as linhas da perovskita diminuíram drasticamente, enquanto que as intensidades das fases NiO e La_2NiO_4 tornaram-se mais intensas. Além disso, esta amostra apresentou forte linha de difração da fase de óxido de cério. Nesta estrutura, os cátions formam uma matriz cúbica de face centrada com átomos de oxigênio localizados no sítio tetraédrico. No entanto, as linhas de difração da estrutura perovskita não foram observadas para substituições maiores de Ce. Para substituições com 70% de cério ainda foi possível observar a presença da fase La_2NiO_4 coexistindo com a

formação dos óxidos NiO e CeO₂. Estes dois últimos óxidos foram as únicas fases cristalinas presentes no catalisador com substituição total do La por Ce. Os autores concluíram que, quando o lantâncio foi parcialmente substituído por cério em 5%, observou-se a presença das fases cristalinas CeO₂, NiO e La₂NiO₄ além da fase perovskita. A intensidade das principais linhas de difração aumentaram com o incremento de x, uma vez que a solubilidade de cério na estrutura do catalisador é limitada para teores menores que 5%.

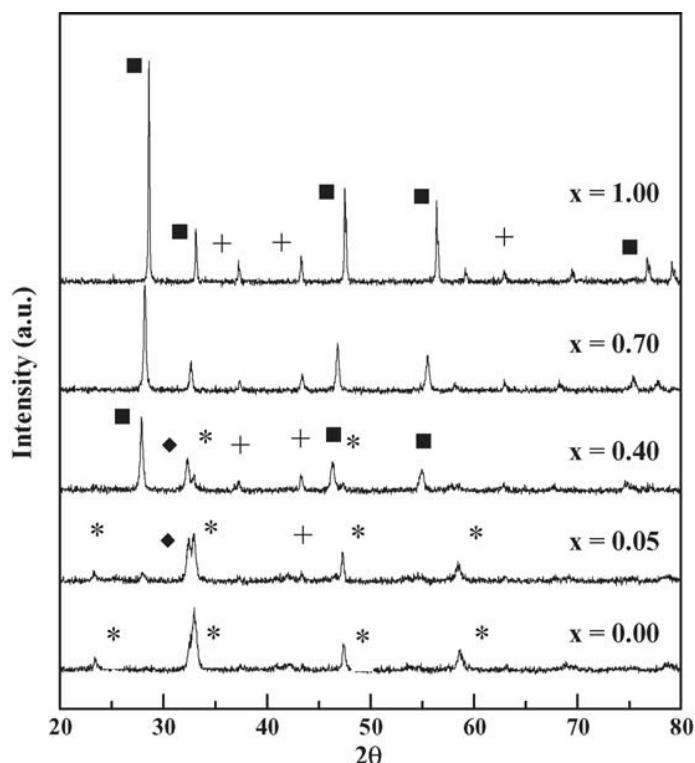


Figura 2.12 – DRX dos óxidos tipo perovskitas $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ calcinados a 1173 K. Perovskita LaNiO_3 (*), CeO_2 (■), NiO (+) e La_2NiO_4 (◆) (LIMA et al., 2006).

Os mesmos autores reportaram perfis de redução a temperatura programada apresentados na Figura 2.13. A amostra de LaNiO₃ é reduzida em duas etapas, com picos em torno de 663 e 778 K. Em geral, o pico em torno de 663 K está associado à redução do Ni⁺³ para Ni⁺² com a concomitante formação de La₂Ni₂O₅, enquanto que o segundo pico, em torno de 778 K é atribuído à redução de Ni⁺² em Ni⁰. Para a substituição de x = 0,40, a intensidade do primeiro pico aumentou em relação ao segundo. Conforme revelado pelo DRX da amostra padrão, a extensão da formação da estrutura perovskita em x = 0,40 é

menor porque houve segregação de NiO e CeO₂, juntamente com a presença do óxido La₂NiO₄. Para a amostra com substituição total de cério, em que apenas as fases NiO e CeO₂ foram detectadas por DRX, o pico de redução a temperatura mais baixa é atribuído à redução da fase NiO para Ni⁰, enquanto que os picos intermediários mais largos e com menor intensidade registrados a temperaturas mais elevadas correspondem à redução de Ce⁺⁴ para Ce⁺³, respectivamente. Nos outros sistemas onde o CeO₂ livre está presente (x = 0,7 e 0,4), não é fácil observar estes dois picos, uma vez que a concentração de Ce é menor.

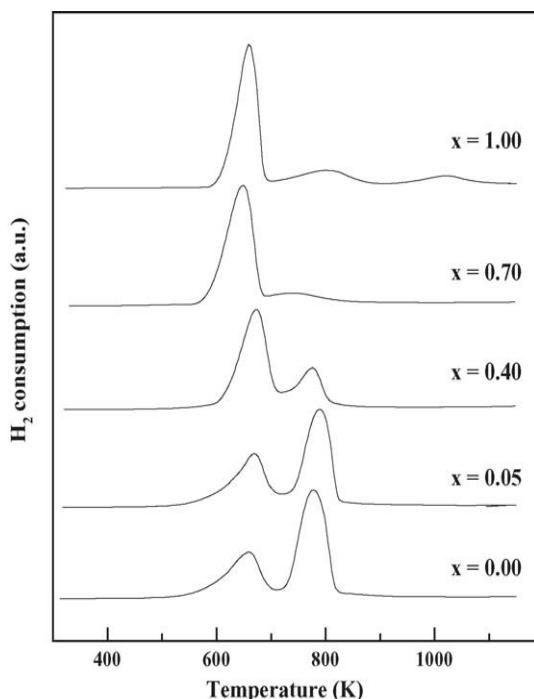


Figura 2.13 – Perfis de RTP para os diferentes catalisadores La_(1-x)Ce_xNiO₃ calcinados em ar a 1173 K (LIMA e colaboradores, 2006).

Outros autores que também substituíram metais na posição do sítio A na estrutura das perovskitas foram GALLEGOS e colaboradores (2009). Os autores estudaram a substituição de Ce e Pr no catalisador La_{1-x}A_xNiO₃, formando os compostos LaNiO₃, La_{0,9}Ce_{0,1}NiO₃ e La_{0,9}Pr_{0,1}NiO_{3-δ}. Eles observaram que os máximos dos picos de consumo de hidrogênio foram deslocados da temperatura de 822 K para 805 K e 774 K com adição de 10% de Ce e Pr, respectivamente. Esse comportamento foi relacionado ao aumento da estabilidade na estrutura da perovskita com a adição gradativa do íon lantanídeo. Os autores citam LIMA e colaboradores (2006) que relataram que a estabilidade da estrutura é determinada pelo tipo de cátions na posição A, ou seja, a estabilidade diminui com a

diminuição do raio iônico do elemento lantanídeo. A facilidade de redução aumenta com a diminuição da energia de ligação entre metal e oxigênio. Neste caso, a substituição de La (103,2 pm) por Ce (101 pm) ou Pr (99 pm), resulta na diminuição na temperatura, pois a adição de ambos os metais diminui a estabilidade do material, por possuir menor raio iônico e, consequentemente, energia de ligação mais fraca.

CIAMBELLI e colaboradores (2001) avaliaram o comportamento do catalisador $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ frente à adição gradativa de Ca em substituição ao La, com variações de x iguais a 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5. As amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas, entretanto aquelas calcinadas a 1073 K tiveram estudo detalhado. No catalisador LaFeO_3 ortorrômbico, os íons La^{3+} e Fe^{3+} ocupam respectivamente as posições A e B da rede perovskita ABO_3 . Entretanto, uma pequena quantidade (1,3%) de Fe^{4+} também está presente no catalisador. A substituição de lantânio pelo cálcio no sítio A se torna viável devido à semelhança entre o raio iônico das duas espécies – 1,36 Å para o La^{3+} e 1,34 Å para o Ca^{2+} . Segundo os autores, esta substituição provoca uma desordem estrutural que provavelmente acarreta em um atraso no crescimento dos cristalitos durante

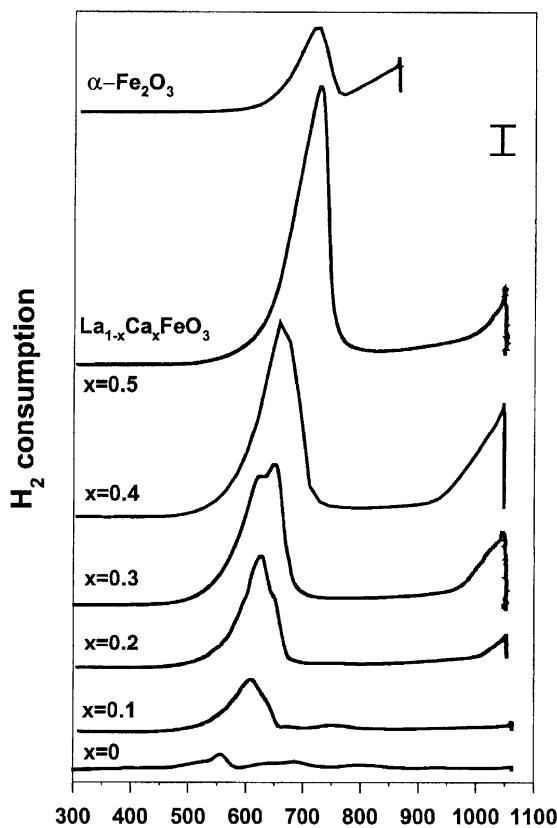


Figura 2.14 – Perfis de RTP de amostras de $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinadas a 1073 K e de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (CIAMBELLI e colaboradores, 2001).

o tratamento térmico. Em temperaturas suficientemente altas, como 1073 K, este efeito é reduzido, podendo ser perceptível apenas nas amostras com alto teor de cálcio ($x = 0,4$ e $0,5$). Nas soluções sólidas contendo $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, a menor carga de Ca^{2+} é compensada pela oxidação parcial de Fe^{3+} a Fe^{4+} . A presença de Fe^{4+} é responsável pela diminuição do volume da célula unitária do material. De fato, enquanto Ca^{2+} e La^{3+} têm raio iônico similares, a diferença entre o raio iônico do Fe^{3+} ($0,645$ Å) e Fe^{4+} ($0,585$ Å), em coordenação octaédrica, dá lugar à retração estrutural. Com base na análise química para terminação de Fe^{4+} , o pico principal dos perfis de RTP foi atribuído à redução do ferro de Fe^{4+} a Fe^{3+} . Partindo-se deste pressuposto, a quantidade de Fe^{4+} estimada pelos autores na análise química pode ser associada à formação do pico de RTP a baixa temperatura. Este pico está deslocado para maiores temperaturas na amostra com 50% de substituição de cálcio. Este fato pode ser atribuído à menor área superficial deste material, o que reduz a taxa de difusão H_2 para o centro das partículas do catalisador, ou pela contribuição da redução de parte do óxido de ferro, provavelmente presente como cristais muito pequenos não detectados nas análises. O início da redução à temperatura superior a 923 K está atribuída, segundo os autores, ao consumo de hidrogênio referente à redução de Fe^{+3} a Fe^0 . A redução a ferro metálico foi promovida pela substituição parcial de lantâni por cálcio, sendo detectado a presença de Fe^0 como fase segregada na análise de DRX nas substituições superiores a 20% de Ca. Os mesmos concluíram que a quantidade de Fe^{+4} aumenta com o aumento da substituição de cálcio no material com a finalidade de compensar a deficiência de cargas negativas, porém a relação $\text{Fe}^{+4}/\text{Ca}^{+2}$ é sempre menor que o necessário para estabelecer o equilíbrio estrutural, fazendo com que as vacâncias de oxigênio estejam presentes.

NALBANDIAN e colaboradores (2009) investigaram o potencial redox dos óxidos tipo perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe}$) para a produção de hidrogênio a partir da decomposição termoquímica da água. Na primeira etapa do teste, foram utilizados os catalisadores mássicos em reatores no formato de tubo em U. A redução dos catalisadores foi realizada com pulsos de 100 μL de metano diluído em hélio (50% mol). Posteriormente, foi realizada a oxidação com pulsos de água. Foram realizados três ciclos redox sucessivos. Durante os testes, a temperatura foi mantida constante a 1173 K nas etapas de redução e oxidação do material. Na segunda etapa do experimento, os autores usaram um sistema de reator de membrana (Figura 2.15). A membrana catalítica, fixada no

interior do tudo, dividiu o sistema dois compartimentos. De um lado foi alimentado metano e de outro a água, fazendo com que a redução e oxidação ocorressem simultaneamente, produzindo hidrogênio e oxigênio em compartimentos diferentes. Os experimentos indicaram que os materiais podem ser utilizados como catalisadores em processo redox, tanto pelo método convencional (catalisador mássico) quanto pelo uso como forma de membrana. A adição de Sr apresentou melhora significativa nos rendimentos de hidrogênio, em comparação aos catalisadores com presença apenas de lantâno. Como resultado deste trabalho, os autores selecionaram o catalisador $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ para dar sequência às investigações das propriedades catalíticas do material.

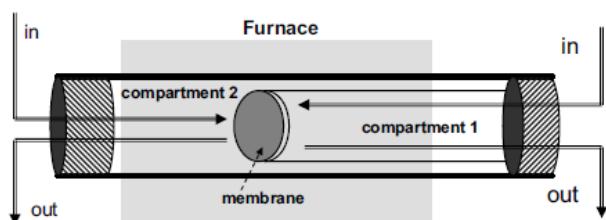


Figura 2.15 – Sistema de reator de membrana (NALBANDIAN et al., 2009)

Recentemente, o mesmo grupo, agora encabeçado por EVDOU e colaboradores (2010) estudaram o uso da perovskita $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0,3, 0,7$ e $1,0$) como material redox, aplicada em um reator de membrana, idêntico ao apresentado na Figura 2.15, para a produção simultânea de gás de síntese e hidrogênio puro. Os catalisadores foram preparados pelo método de precipitação de precursores metálicos, com adição de peróxido de hidrogênio e amônia aquosa. O produto resultante seco e homogeneizado foi então calcinado sob fluxo de ar a uma temperatura de 1273 K. Os materiais preparados foram submetidos a testes para avaliar a conversão de CH_4 durante a etapa de redução, a fim de produzir gás de síntese, bem como a sua capacidade de dissociar água durante a etapa de oxidação, produzindo hidrogênio. Estes testes foram realizados com os catalisadores mássicos em reator de leito fixo convencional, com massa de aproximadamente 200 mg. Tanto a etapa de redução quanto a de oxidação foram realizadas por pulsos com volume constante de $100 \mu\text{L}$. A temperatura do catalisador foi mantida na faixa de 1073 a 1273 K. Os produtos do reator foram analisados quantitativamente com um espectrômetro de massas quadrupolo (Balzers-Omnistar) previamente calibrado com uma mistura de gases padrão de todos os reagentes e produtos do processo. Os resultados obtidos pelos autores estão apresentados na Figura 2.16.

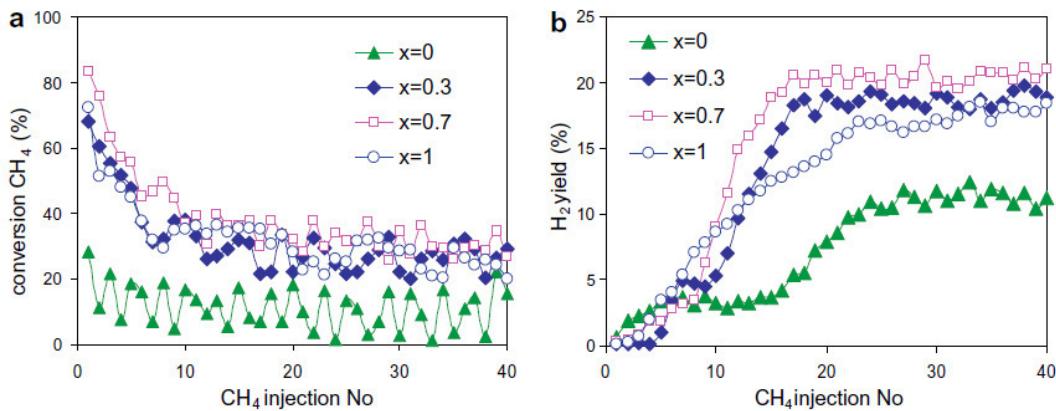


Figura 2.16 – Conversão de metano por pulso (a) e rendimento de H₂ (b) durante ativação do catalisador La_xSr_(1-x)FeO₃ com injeção de 100 μL de CH₄ a 1273 K (EVDOU e colaboradores, 2010).

Nestes testes, a conversão inicial de metano variou de 82% ($x = 0,7$) para 68% ($x = 0,3$) atingindo 30% para LaFeO₃. Posteriormente, como a deficiência de oxigênio no material atinge seu nível máximo de equilíbrio, a conversão de metano decresce cerca de 30% para todos os catalisadores com substituição de Sr e 10% para LaFeO₃. Os rendimentos máximos de hidrogênio obtidos com os materiais variam de 21% para 18% para os catalisadores La_(1-x)Sr_xFeO₃ com $x > 0$ e 11% para LaFeO₃.

Ainda no mesmo trabalho, EVDOU e colaboradores (2010) analisaram a conversão de água por pulso injetado e a quantidade de hidrogênio produzido durante o ciclo de oxidação. Os resultados estão apresentados na Figura 2.17.

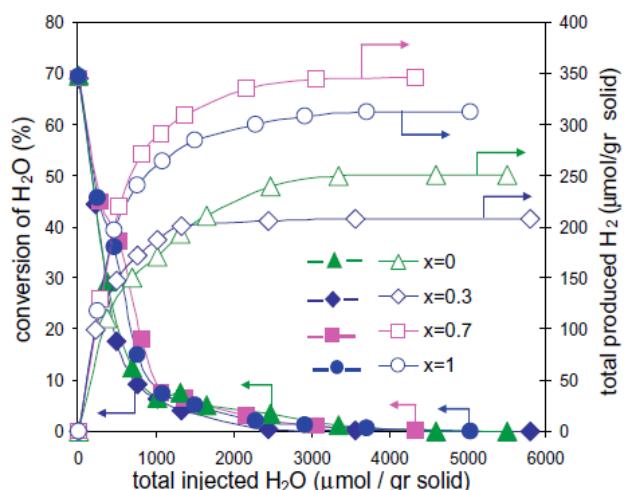


Figura 2.17 – Quantidade total de hidrogênio produzido e conversão de H₂O como uma função do total de água injetada durante a etapa de oxidação para amostras de La_xSr_(1-x)FeO₃ a 1273 K (EVDOU e colaboradores, 2010).

A ordem decrescente de hidrogênio produzido durante a etapa de dissociação da água foi: $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_3$ (345 $\mu\text{mol/g}$) > SrFeO_3 (312 $\mu\text{mol/g}$) > LaFeO_3 (250 $\mu\text{mol/g}$) > $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$ (208 $\mu\text{mol/g}$). CO ou CO_2 não estão presentes como produtos na etapa de oxidação, indicando a completa ausência de depósitos de carbono na superfície catalítica. Os autores concluíram que estes materiais são catalisadores redox ativos para a reação de reforma a vapor do metano em duas etapas para a produção de hidrogênio de alta pureza e para aplicação em um processo envolvendo um reator de membrana densa com condutividade mista para produção simultânea de gás de síntese e hidrogênio puro. A temperatura de calcinação é um parâmetro importante que afeta o desempenho dos materiais. As altas temperaturas de sinterização (1373-1573 K) necessárias para a densificação da membrana resultam na diminuição da conversão de metano bem como o rendimento de H_2 durante a etapa de redução em comparação com os valores correspondentes obtidos com os pós calcinados a 1273 K. A adição de pequenas quantidades de NiO nos catalisadores, por simples mistura mecânica, aumenta substancialmente a reatividade do metano na decomposição, a sua seletividade para CO e H_2 e sua atividade de decomposição da água. Os autores afirmam ainda que os resultados experimentais deste trabalho podem ser bem aplicados em processos de reforma por ciclos.

Diante dos estudos reportados na literatura, pôde-se verificar que óxidos do tipo perovskitas podem produzir estruturas muito estáveis com elevada dispersão metálica, e que podem ser usadas em ciclos envolvendo atmosferas redutoras e oxidantes conservando a sua estrutura (RIVAS e colaboradores, 2008). Assim, o uso de óxidos mistos tipo perovskitas pode ser uma boa alternativa para garantir a conservação das propriedades desses materiais mesmo depois de vários ciclos de oxidação e redução, sem que ocorra grande sinterização das partículas. Portanto, o uso de óxidos tipo perovskitas se apresentam como uma alternativa para aplicação em ciclos termoquímicos para produção de hidrogênio a partir da decomposição termoquímica da água.

CAPÍTULO 3

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, encontram-se especificadas as metodologias empregadas no procedimento experimental tanto da preparação, caracterização, e testes dos catalisadores.

Após o ajuste da metodologia para a preparação dos catalisadores, foram realizados testes que permitiram avaliar em vários aspectos as estruturas formadas. As análises são: área superficial específica (BET), difração de raios X (DRX), espectroscopia raman, fluorescência de raios X (FRX), determinação química de íons Fe^{+4} e ciclos redox com redução a temperatura programada (RTP) seguido de oxidação.

Os ensaios experimentais foram realizados na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, no Instituto Nacional de Tecnologia do Rio de Janeiro e na Universidade Federal de Ouro Preto.

3.1 – Materiais

- Nitrato Férrico P. A. Nanohidratado (Vetec) – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- Nitrato de Lantânia P. A. Hexahidratado (Vetec) – $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Nitrato de Estrôncio P. A. (Dinâmica) – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
- Nitrato de Cério IV e Amônio P. A. (Vetec) – $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$
- Ácido Cítrico P. A. – ACS (Dinâmica) – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Etilenoglicol P. A. – ACS (Dinâmica) – $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
- Óxido de Ferro III P. A. (Vetec) – Fe_2O_3
- Balança analítica
- Agitador magnético
- Termômetro
- Estufa de secagem
- Mufla

3.2 – Preparação dos catalisadores

A metodologia de preparação sol-gel foi selecionada por apresentar boa

reprodutibilidade na sintetização dos catalisadores, garantindo a formação do óxido tipo perovskita sem a presença de fases coexistentes e por necessitar de baixas temperaturas durante a preparação e calcinação. Além disso, contou-se com a experiência da profª Carla E. Hori que realizou um pós-doutorado na preparação e caracterização de perovskitas preparadas pelo método sol-gel.

Os catalisadores foram preparados pelo método sol-gel (LIMA e colaboradores, 2009), a partir dos nitratos dos metais La, Sr, Fe e Ce. Os reagentes foram pesados mantendo-se a estequiométria de cada catalisador (vide APÊNDICE A) e dissolvidos em água destilada o suficiente para a completa dissolução da mistura dos sais. Separadamente, em outro bêquer, foi preparado uma solução de etilenoglicol e ácido cítrico adicionando-se uma quantidade equimolar de cada um desses reagentes equivalentes à soma do número de mol dos metais que compõem os catalisadores (La, Sr, Fe e Ce).

Posteriormente, as duas soluções foram misturadas e submetidas a agitação por 2 horas a temperatura ambiente. Após esse período, iniciou-se o aquecimento a uma temperatura de 80°C no próprio agitador, mantendo-se a mesma agitação por mais 4 horas. Ao longo do aquecimento é perceptível um aumento na viscosidade da mistura.

A mistura viscosa foi transferida para secagem em estufa, a uma temperatura de 125°C, até a completa evaporação da água.

O sólido resultante dessa evaporação, que possui característica esponjosa, foi triturado em almofariz e peneirado a fim de se obter um material com partículas uniformes.

O material resfriado foi submetido a um aquecimento em mufla conforme programação apresentada na Figura 3.1. A temperatura foi elevada de 303 K a 723 K lentamente, a uma taxa de 1 K/min, já que em torno de 673 K começa a ocorrer a decomposição dos reagentes que compõem a mistura e, consequentemente, a evolução de compostos gasosos contendo nitrogênio. Para minimizar o risco de explosão e para que o interior da mufla não ficasse com uma concentração alta desses compostos nitrogenados, foi inserido em um orifício da mufla um tubo de cobre com diâmetro de 1/8" com uma pequena vazão de ar, favorecendo a reação de decomposição. A temperatura foi mantida a 723 K por 5 horas. Após esse período, iniciou-se a etapa de calcinação com uma nova rampa até uma temperatura de 1023 K permanecendo constante por 6 horas.

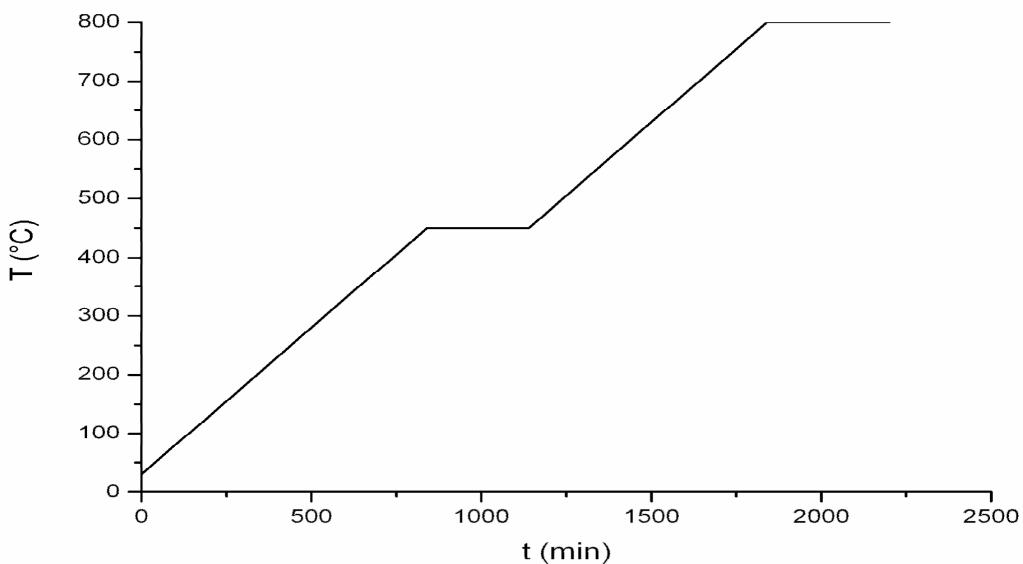


Figura 3.1 – Rampa de aquecimento na etapa de calcinação.

Os teores de 2,5 e 5,0% de adição de estrôncio e cério foram selecionados nesta dissertação tendo como base o trabalho de LIMA e colaboradores (2006) que afirmaram que somente teores inferiores a 5,0% de cério conseguiram entrar na estrutura do catalisador óxido tipo perovskita. A partir desta informação, adotou-se os mesmos valores para o estrôncio para possibilitar a comparação entre ambos os catalisadores. Os teores de 2,5% também foram preparados para possibilitar a observação das tendências de comportamento dos materiais durante a caracterização e os ciclos redox.

A partir deste capítulo, será adotada a nomenclatura listada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Simbologia adotada para os catalisadores.

Catalisador	Nomenclatura
$\text{La}_{0,975}\text{Ce}_{0,025}\text{FeO}_3$	LCFO25
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{FeO}_3$	LCFO50
LaFeO_3	LFO
$\text{La}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{FeO}_3$	LSFO25
$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{FeO}_3$	LSFO50

3.3 – Caracterização

A caracterização dos materiais tem como objetivo determinar a morfologia e a estrutura do material. Para isso foram utilizadas várias técnicas:

3.3.1 – Determinação de Área Superficial (BET)

O método BET (Brunauer-Emmet-Teller) consiste na medida da fisissorção (adsorção física) de um gás inerte (neste projeto é utilizado o N₂ no sistema a ser estudado). Desse modo, obtém-se, através da isoterma de BET, a área específica do catalisador, que é uma informação importante no que tange à atividade e à seletividade do mesmo, ou do suporte.

As medidas de área superficial específica foram realizadas em um aparelho Quantasorb Jr. (Quantachrome), que possui um detector de condutividade térmica, realizando medidas em sistema dinâmico e aberto. Nas medidas de área, usou-se uma massa de cerca de 0,5 g do catalisador, acondicionada em um reator de vidro, que foi aquecida sob fluxo de nitrogênio até 393 K. Este pré-tratamento promove a retirada da umidade que pode estar presente no material, permanecendo a esta temperatura durante 12 horas. A adsorção ocorreu com o reator submerso em banho de nitrogênio líquido, passando-se pelo reator uma mistura de N₂/He em diferentes concentrações, com o objetivo de se obter a isoterma de adsorção.

3.3.2 – Difração de Raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, com objetivo de avaliar as fases cristalinas do material e determinar o tamanho de partícula obtido, após os diversos tratamentos.

Uma informação importante na caracterização de amostras é o tamanho dos cristalitos que pode ser determinado através de cálculos, usando a equação de Scherrer

$$L_{(111)} = \frac{K\lambda}{\cos(\theta_{hkl}) \cdot \Delta 2\theta_{hkl}} \quad (3.1)$$

na qual: K (constante de Scherrer) $\approx 0,89$

λ – comprimento de onda da radiação

$2\theta_{hkl}$ – ângulo de Bragg do plano

$2\theta_{hkl}$ – largura à meia altura do pico de difração, em radianos

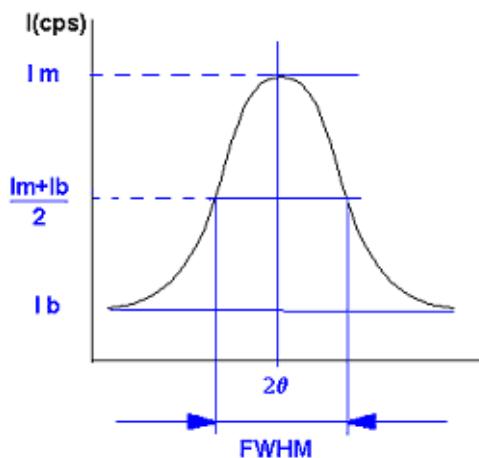


Figura 3.2 – Esquema para o cálculo da meia altura do pico de difração.

A partir da Figura 3.3 é possível deduzir a fórmula para determinar a largura a meia altura do pico de difração

$$\Delta 2\theta = \frac{FWHM * \pi}{180} \quad (3.2)$$

As análises dos catalisadores foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia (INT). O equipamento usado foi um difratômetro de raios X Rigaku International Corporation (modelo Miniflex), acoplado a um gerador de raios X, o qual operava com radiação $\text{CuK}\alpha$ com $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$. Os experimentos foram realizados nas seguintes condições: Varredura de 2θ entre 10 e 90° , com passo de $0,02^\circ$ por segundo e tempo de contagem de 1 segundo por passo.

3.3.2.1 – Difração de Raios X dos catalisadores frescos e usados

Os catalisadores frescos e usados (após os ciclos redox completos) foram submetidos à análise de DRX a fim de se comparar a estrutura do material antes e após as reações de redução e oxidação, podendo ser observado a capacidade de regeneração do mesmo.

Para uma verificação mais detalhada dos catalisadores frescos, foram calculados os parâmetros de rede para evidenciar a existência de deslocamento de pico em decorrência da variação do volume de célula. Os parâmetros foram calculados a partir das reflexões presentes na faixa de 2θ entre 10° e 90° . Para isso, utilizou-se o software livre UNITCELL que calcula os parâmetros de rede por um refinamento a partir do método dos mínimos quadrados usando 2θ e os índices hkl, com atribuição de estrutura ortorrômbica (APÊNDICE C).

3.3.2.2 – Difração de Raios X dos catalisadores passivados

Após a primeira redução a temperatura programada (RTP), os catalisadores foram submetidos a um processo de passivação que consiste na conservação das amostras reduzidas (instáveis) para futura análise de difratometria. A finalidade deste procedimento é verificar a existência de ferro metálico após a redução dos materiais.

Ao final do RTP, as amostras foram resfriadas sob fluxo de argônio (30 mL/min) até temperatura ambiente. Em seguida foi passado pelo reator uma mistura de O₂/Ar contendo 5% de O₂ durante um período de 1 hora para que se forme uma fina camada oxidada na superfície do catalisador capaz de evitar a oxidação do interior do material, preservando-o.

3.3.3 – Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman se baseia na análise da luz dispersada por um material ao incidir um feixe de luz monocromático. Esta luz permite pequenas trocas de freqüência específicas do material que está sendo analisado.

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas para detecção dos modos vibracionais característicos e a observação do grau de ordem e desordem, além da cristalinidade do material. Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Jobin Yvon T64000 equipado com um detector CCD (cooled charge coupled-device detector) resfriado com N₂ líquido na Universidade Federal de Ouro Preto.

3.3.4 – Análise de Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite tanto uma análise qualitativa, possibilitando a identificação dos elementos presentes numa amostra,

quanto quantitativa, permitindo estabelecer a concentração de cada elemento presente. Esta análise foi realizada no laboratório do NUCAT do Programa de Engenharia Química da COPPE na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

3.3.5 – Análise Química para Determinação de Fe^{+4}

A análise química para determinação de íons Fe^{+4} presente nas amostras foi determinada pela metodologia descrita por CIAMBELLI e colaboradores, (2001), de acordo com a seguinte reação redox:



As amostras, devidamente pesadas, foram dissolvidas em ácido sulfúrico concentrado em excesso, adicionando-se água destilada lentamente com o intuito de elevar a temperatura da solução e, com isso, possibilitar a abertura da amostra, ou seja, torná-la totalmente solúvel em meio ácido. Após esta etapa, as amostras foram transferidas quantitativamente para um balão volumétrico, completando seu volume com água destilada. Alíquotas de 5,0mL de cada uma das amostras foram retiradas para análise, adicionado-se um excesso conhecido da solução 0,0512 N de Sal de Mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2$). Utilizando aproximadamente 6 gotas de ferroína como indicador, as soluções foram tituladas com 0,0702 N de dicromato de potássio. A titulação determina os íons Fe^{2+} do Sal de Mohr que permaneceram em excesso após a reação de oxi-redução. As análises foram realizadas em triplicata e uma amostra em branco foi feita para servir como base de cálculo.

3.3.5 – Redução a Temperatura Programada - RTP

As análises de redução a temperatura programada visam avaliar a redutibilidade dos materiais. Ela é amplamente aplicada nos estudos de catalisadores, pois os perfis de RTP podem fornecer informações a respeito do método de preparação dos catalisadores, suportes e de tratamentos térmicos, na formação das fases ativas.

A RTP é uma técnica de caracterização relativamente simples que mede a quantidade de H_2 consumida enquanto a amostra é submetida a um aumento linear de temperatura. A amostra é submetida a um aumento de temperatura a uma taxa constante,

enquanto uma mistura gasosa redutora flui através dela. As variáveis que controlam e influenciam o processo da redução são: concentração e velocidade do fluxo do agente redutor e velocidade de incremento da temperatura. Esta técnica informa a quantidade de hidrogênio consumido, e então, pode-se calcular o grau de redução da amostra. Assim, obtém-se, no gráfico de consumo de H₂ (expresso na forma de diferença do sinal de hidrogênio x temperatura), o perfil de consumo do catalisador, de onde pode-se extrair diversas informações, como interações entre os metais, entre outras.

A análise de RTP foi monitorada por um espectrômetro de massas do tipo Quadrupolo da marca Balzers (modelo Omnistar), acoplando-se um micro-reator de quartzo em forma de tubo em U. Este micro-reator foi aquecido em um forno de cerâmica ligado a um controlador de temperatura que se auto-ajusta através de um termopar introduzido no conjunto forno-reator. Um esquema dessa unidade experimental está apresentado na Figura 3.4.

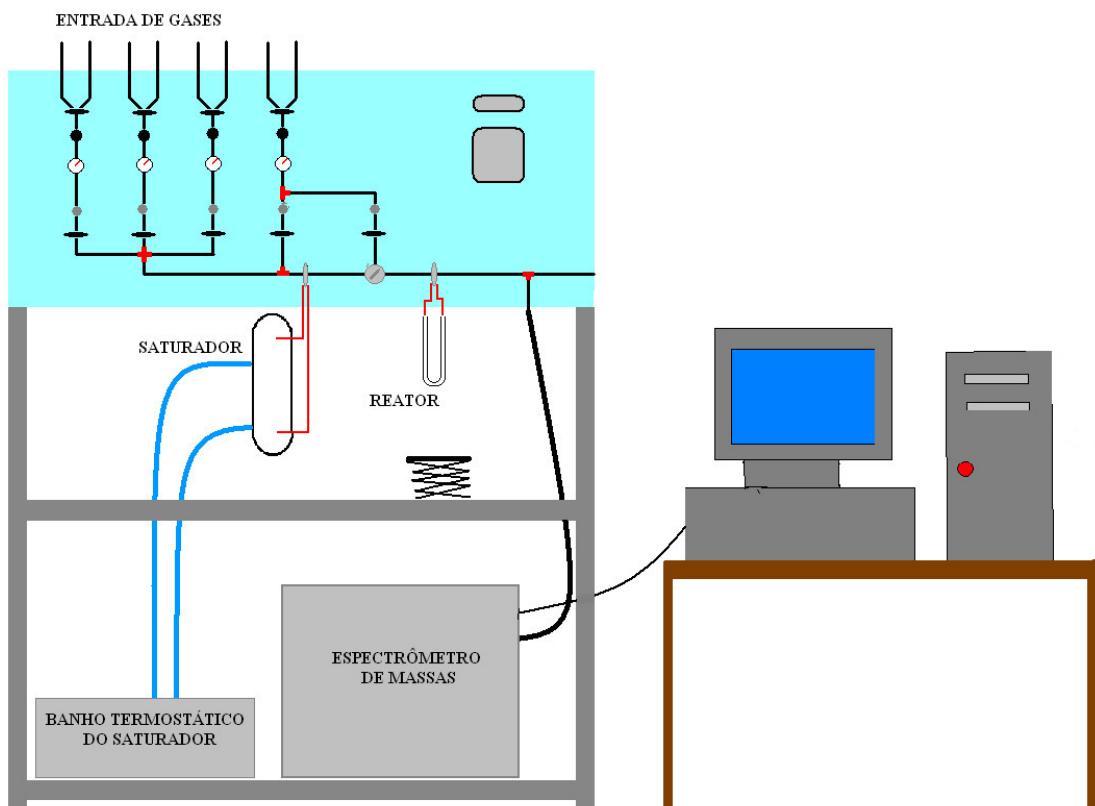


Figura 3.3 – Esquema da unidade experimental.

Os experimentos foram realizados usando 500 mg de catalisador. A análise foi iniciada com a alimentação de uma mistura de gases contendo 2,01% de hidrogênio em

hélio com uma vazão de 30 mL/min. A temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 K/min até que fosse atingido 1273 K, mantendo-se esta temperatura até que o sistema se estabilizasse e retornasse à linha de base. Os gases efluentes do reator eram analisados por um espectrômetro de massas. Foram monitorados os sinais correspondentes às razões $m/z = 2, 17, 18$ e 36 , relacionados ao H_2 , OH , H_2O e O_2 respectivamente. As amostras foram re-oxidadas (etapa descrita a seguir) a 1173 K, resfriadas em fluxo de 30 mL/min de argônio puro e uma segunda RTP foi realizada sob as mesmas condições experimentais da primeira RTP, descritas acima. Isso foi feito com o intuito de avaliar a capacidade de regeneração do catalisador, comparando-se os perfis de redução inicial e após re-oxidação.

A fim de ter um padrão para comparação, foram realizados ciclos de RTP/reação com a água para o óxido Fe_2O_3 comercial (VETEC). O experimento para o catalisador Fe_2O_3 totalizou uma bateria de quatro ciclos de oxi-redução. As condições de redução foram as mesmas empregadas para os catalisadores e as condições de reação estão descritas a seguir.

3.3.5.1 – Ciclos Redox

Entre as análises de RTP, os catalisadores foram submetidos a oxidação com oxigênio, através da reação de decomposição da água. Além de preparar os catalisadores para a redução sucessiva, esta etapa também possibilitou avaliar previamente o desempenho dos materiais no processo de decomposição termoquímica da água. Para isso, a unidade descrita na Figura 3.4 também foi dotada de um saturador ligado a um banho termostático contendo água para a etapa de oxidação, seguido de um reator de quartzo em forma de U com leito fixo. A saída desse reator foi acoplada a um espectrômetro de massas, com o objetivo de acompanhar a produção de H_2 .

Após a redução a temperatura programada, o reator foi resfriado, sob fluxo de argônio, de 1273 K a 1173 K, sendo esta a temperatura de decomposição da água. Com o intuito de estabelecer uma concentração constante de água na linha antes de proceder a reação, o reator foi isolado em atmosfera inerte e uma corrente de argônio com vazão de 30 mL/min foi passada pelo saturador contendo água destilada e deionizada. O saturador foi mantido a temperatura de 303 K adequada à obtenção de uma pressão parcial H_2O/Ar de 4% de água (Vide APÊNDICE B). Após 10 minutos, tempo necessário para a estabilização da concentração de água na mistura H_2O/Ar , essa corrente foi direcionada para o reator.

CAPÍTULO 4

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

4.1 – Área Específica (BET)

Os valores de área específica dos catalisadores apresentados na Tabela 4.1, mostraram que a substituição parcial de La por um segundo metal, que no caso foram Ce e Sr, não apresentaram variações de área específica significativas, visto que a faixa de variação de $17 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{CAT}}$ para $24 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{CAT}}$ foi, de modo geral, pequena. Estes resultados, se comparados com a área BET do catalisador LFO ($17 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{CAT}}$), apresentaram variações dentro do erro experimental. O erro desta técnica é alto para valores de áreas baixos. Tal fato pode ser justificado pela pequena introdução de apenas 2,5% e 5% desses metais. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Área específica (BET) dos catalisadores tipo perovskitas

Catalisador	Área Específica ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{CAT}}$)
LFO	17
LSFO25	18
LSFO50	16
LCFO25	17
LCFO50	24

Cabe ressaltar que a área específica (BET) está fortemente ligada ao método de preparação e à temperatura de calcinação à qual a amostra é submetida. Como foram observados resultados distintos na literatura, espera-se que as análises seguintes, como FRX, Raman e DRX possam evidenciar o que realmente ocorreu na estrutura do catalisador LCFO50 durante a etapa de preparação.

4.2 – Fluorescência de Raios X

As análises de FRX permitiram quantificar os reais teores de todos os elementos químicos que compõem cada uma das amostras preparadas, apresentando as quantidades, em porcentagens mássicas, dos metais La, Fe, O, Ce e Sr, como mostra a Tabela 4.2. Os valores contidos entre parênteses na referida Tabela são cálculos teóricos das porcentagens em massa de cada elemento, tendo como base a estequiometria de cada catalisador.

Tabela 4.2 – Resultado da análise de FRX.

Catalisadores	FRX - Porcentagem em peso (%)				
	La	Fe	O	Sr	Ce
LFO	57,668 (57,221)*	22,639 (23,006)	19,693 (19,773)	-	-
	48,393 (56,087)	29,550 (23,128)	21,213 (19,878)	0,844 (0,907)	-
LSFO25	47,498 (54,940)	29,583 (23,252)	21,229 (19,984)	1,690 (1,824)	-
	55,808 (55,784)	22,913 (23,003)	19,822 (19,770)	-	1,454 (1,443)
LCFO50	54,614 (54,346)	22,485 (23,000)	19,970 (19,769)	-	2,931 (2,885)

*Valores nominais estão entre parênteses.

Os resultados mostraram que as quantidades de metais presentes nos catalisadores LFO, LCFO25 e LCFO50 apresentaram boa concordância com os valores nominais (entre parênteses). Já os catalisadores contendo estrôncio tiveram valores inferiores de lantânia e superiores de ferro, quando comparado ao valor nominal. Esta variação provavelmente ocorreu durante a síntese destes materiais. Pode-se observar a partir dos resultados da Tabela 4.2, que durante a preparação do óxido misto LCFO50 houve um pequeno excesso de cério na composição do catalisador. Esta pequena diferença está associada, provavelmente, ao erro experimental.

4.3 – Difração de Raios X (DRX)

4.3.1 – DRX do Fe_2O_3 fresco

Como a amostra de óxido de ferro usada para realizar os experimentos de ciclos RTP-oxidação com a água era uma amostra comercial, foi feita a análise de DRX do Fe_2O_3 para verificar a existência de outras fases (impurezas) no material. O resultado apresentado na Figura 4.1 mostra que a fase presente era apenas Fe_2O_3 (cartão JCPDS 33-0664) sem a coexistência de outras fases, ou impurezas detectáveis por DRX.

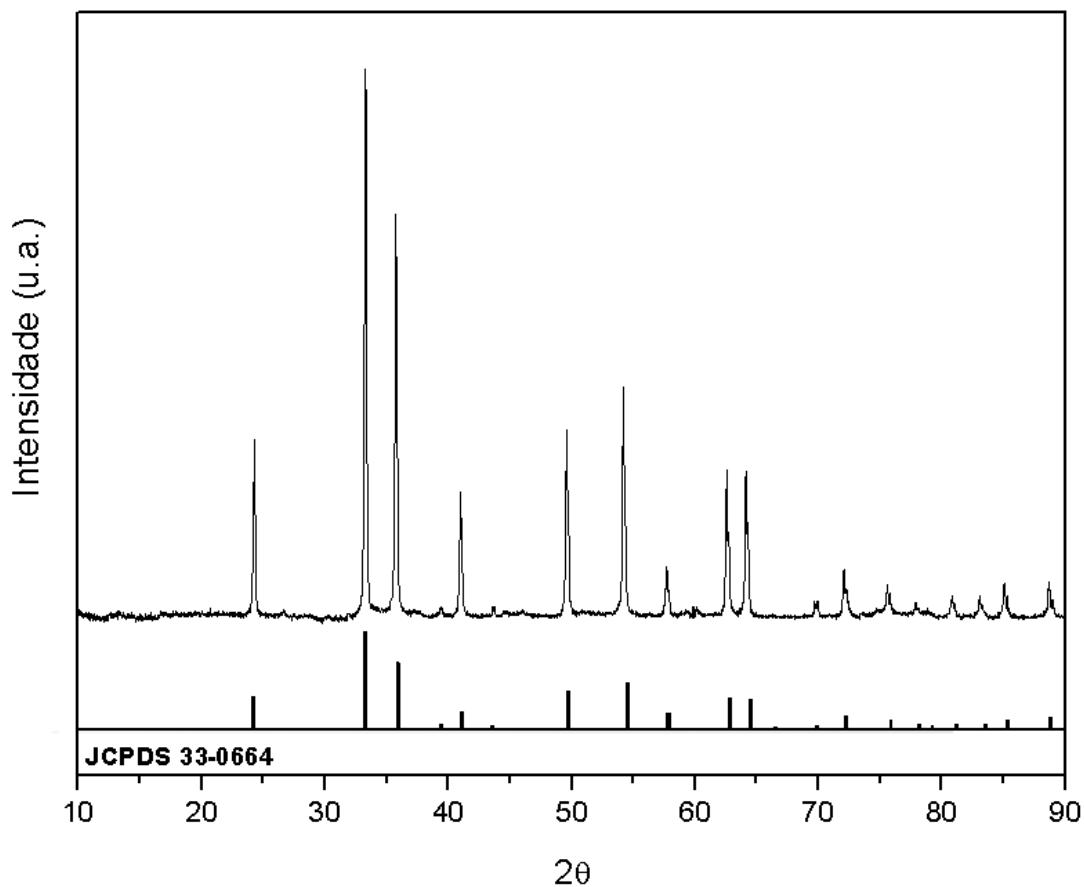


Figura 4.1 – DRX da amostra de óxido de ferro comercial.

4.3.2 – Difração de Raios X (DRX) dos Catalisadores Frescos

Os resultados da análise de difração de raios X para os catalisadores frescos estão apresentados na Figura 4.2, juntamente com o padrão JCPDS 37-1493 correspondente à perovskita LaFeO_3 . A análise de difração de raios X para o catalisador LFO apresentou os três principais picos com intensidades decrescentes em 2θ iguais a 32,22, 57,42 e 46,2°, respectivamente. Os dados de difração estão em concordância com o cartão JCPDS 37-

1493, indicando que o perfil corresponde a uma estrutura óxida tipo perovskita pura de LFO com estrutura ortorrômbia, sem formação de fases secundárias. O mesmo perfil foi observado por WANG e colaboradores (2006).

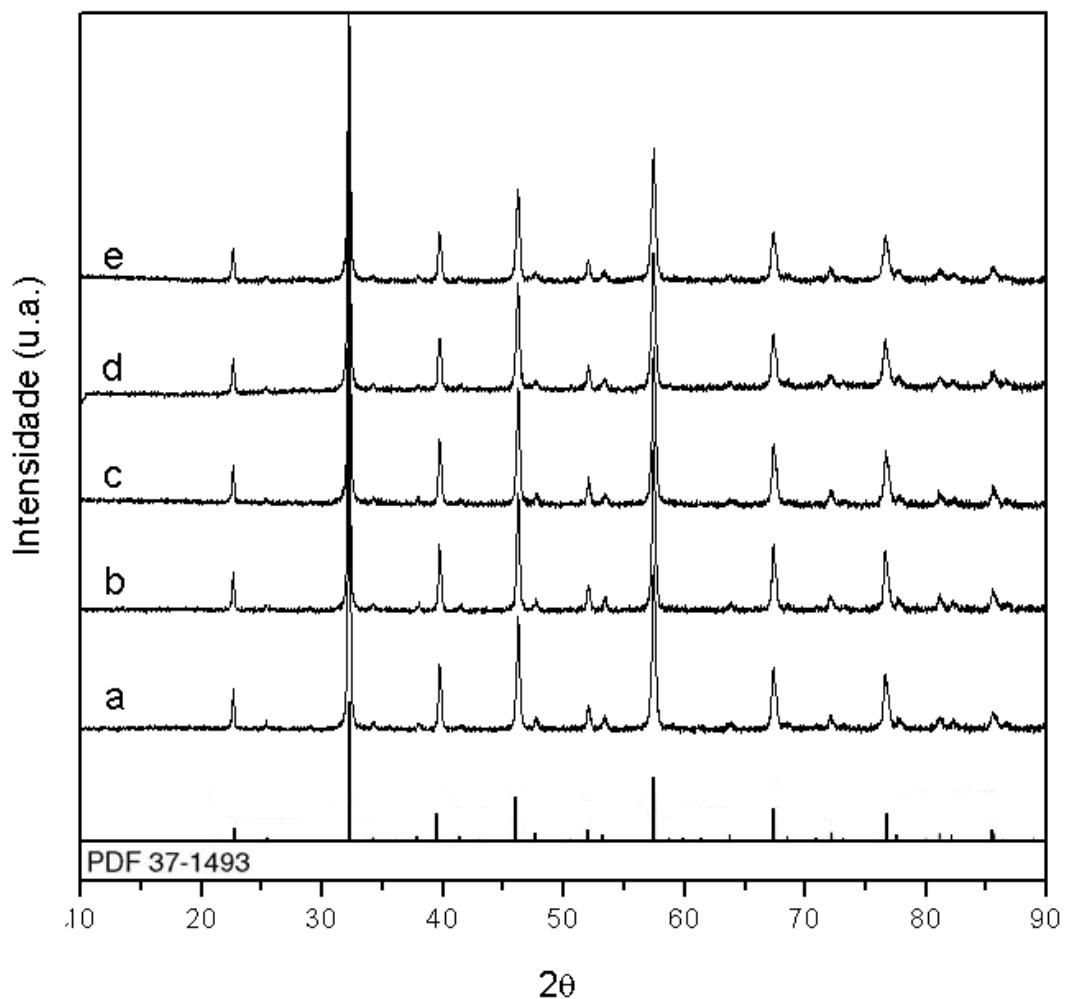


Figura 4.2 – Resultado de DRX das perovskitas: a) LFO, b) LSFO25, c) LSFO50, d) LCFO25 e e) LCFO50.

Com relação aos demais catalisadores, não foram observadas variações qualitativas tanto de intensidade quanto de deslocamento devido à adição de uma pequena quantidade de cério e estrôncio ao catalisador LFO. Os parâmetros de rede juntamente com o volume de célula unitária estão apresentados na Figura 4.3.

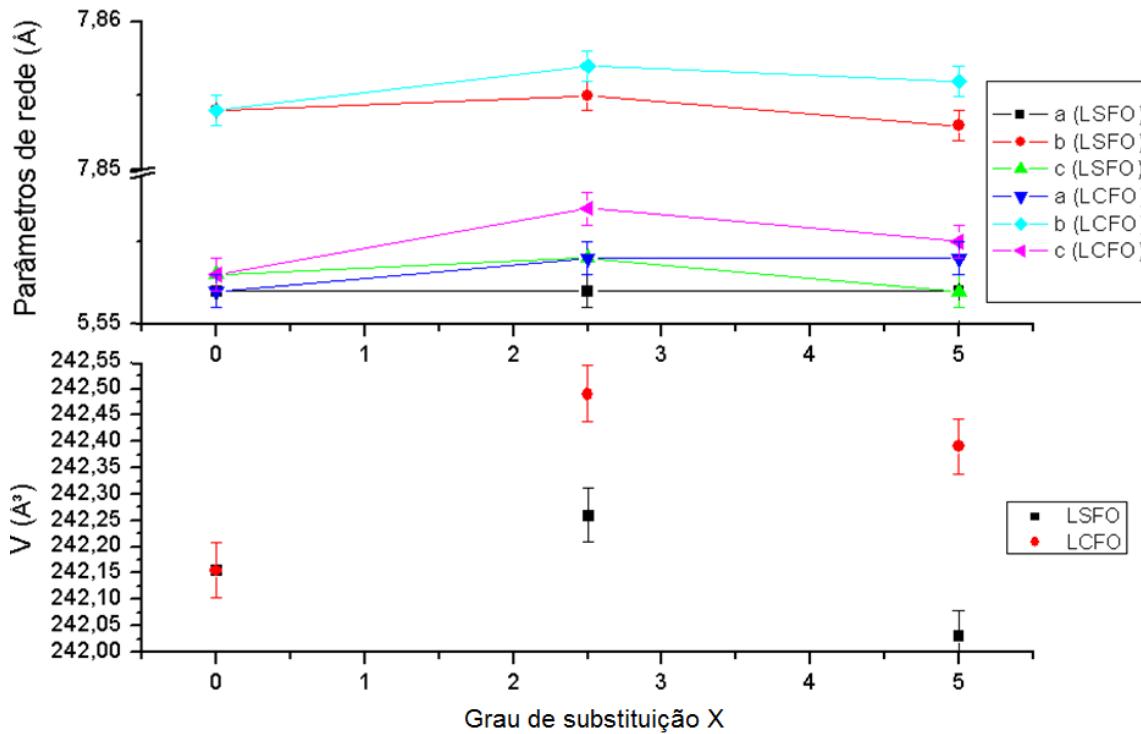


Figura 4.3 – Parâmetros de rede e volume de célula unitária em função do grau de substituição x.

Os parâmetros de rede apresentados na Figura 4.3 sofreram variações sutis com as substituições de Sr e Ce. O volume de célula calculado a partir dos parâmetros para o catalisador LFO ($242,15 \text{ \AA}^3$) estão condizentes e próximos aos valores reportados na literatura (PORTA et al., 2001 e CIAMBELLI et al., 2001). Os catalisadores com substituições parciais de Sr e Ce apresentaram tendências diferentes. Com a adição de estrôncio houve um pequeno decréscimo no volume de célula devido ao seu menor raio iônico que provocou uma retração estrutural. Essa tendência só pôde ser evidenciada no ponto do gráfico com adição de 5,0% de Sr, pois o ponto com substituição de 2,5% de Sr, a mudança observada está dentro da faixa dos erros experimentais e aleatórios. Essa contração no volume de célula também foi observado por CIAMBELLI e colaboradores (2001) que conseguiram substituir, em até 50%, lantânio por cálcio no catalisador LaFeO_3 . Analogamente, o cálcio e o estrôncio possuem íons com valência +2 e proximidade de seus raios iônicos ($\text{Ca} = 1,34 \text{ \AA}$ e $\text{Sr} = 1,18 \text{ \AA}$) inferiores ao do lantânio ($\text{La}^{+3} = 1,36 \text{ \AA}$). Diante da análise do difratograma e do volume de célula unitária, conclui-se que todo o estrôncio conseguiu entrar na estrutura cristalina durante a etapa de preparação, pois houve contração do volume de célula com o aumento das substituições.

Com a substituição parcial de cério, ocorreu uma tendência de aumento no volume de célula unitária devido à entrada do cério na estrutura do catalisador, apesar do Ce ter, como o Sr, um raio iônico menor do que o La. A tendência esperada era talvez uma pequena diminuição do volume de célula, uma vez que os raios iônicos do Ce e La são próximos. Ao contrário do Sr, que tem valência +2, o Ce pode assumir estado de oxidação +3 ou +4. Como o La tem estado de oxidação +3, o Ce^{+3} pode substituí-lo na estrutura cristalina, mantendo sua neutralidade. Sendo assim, o volume de célula unitária não deveria ter sido afetado com essa substituição. Algumas outras análises foram necessárias para explicar esse fato, e serão apresentadas nos tópicos a seguir.

O tamanho médio de cristalito dos catalisadores estudados no presente trabalho foi de aproximadamente 34 nm tomando-se como base o pico mais intenso, determinado a partir dos parâmetros da análise de DRX das estruturas, de acordo com a equação de Scherrer, como mostra a Tabela 4.3. Esse resultado está coerente com os reportados na literatura por outros grupos que usaram o mesmo tipo de perovskita e metodologia de preparação e temperaturas de calcinação semelhantes (XIAOPING et al., 2008). Observou-se, também, que a adição de pequenas quantidades de estrôncio e cério não alterou significativamente os diâmetros de cristalito obtidos. Esse resultado já era esperado, uma vez que os perfis de difração de raios X foram bastante semelhantes. Existem alguns trabalhos na literatura que quantificaram o tamanho médio da partícula desses catalisadores (XIAOPING et al., 2008 e GIANNAKAS et al., 2006). XIAOPING e colaboradores (2008), por exemplo, estudaram a interferência da temperatura de calcinação no dp do catalisador LaFeO_3 e obtiveram um valor de 31,7 nm para a mesma temperatura de calcinação utilizado no presente trabalho, que foi de 1073 K. À medida que a temperatura de calcinação foi aumentada para 1173, 1273 e 1373 K, o tamanho das partículas teve um aumento substancial de 40, 50,7 e 53,5 nm, respectivamente.

Tabela 4.3 – Comparação do tamanho de cristalitos (dp) das perovskitas calculado a partir do pico mais intenso ($32,22^\circ$).

Catalisador	dp (nm)
LFO	34
LSFO25	38

LSFO50	34
LCFO25	32
LCFO50	32

4.4 – Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman foi realizada com o objetivo de verificar se houve a formação de fase segregada. Como as análises de DRX não revelaram a presença de outras fases, essa técnica espectroscópica foi escolhida por possuir maior sensibilidade na detecção de quantidades muito pequenas de algumas fases segregadas como o óxido de cério. Os espectros Raman das amostras dos catalisadores estudados são mostrados na Figura 4.4. As análises comparativas das bandas apresentaram comportamento e intensidades característicos para cada catalisador. Para o LFO o mesmo perfil foi observado por WANG e colaboradores (2006) e BARBERO e colaboradores (2006), apresentando elevado grau de cristalinidade e principais bandas em 103,8, 155,2, 176,9 e 433,6 cm^{-1} .

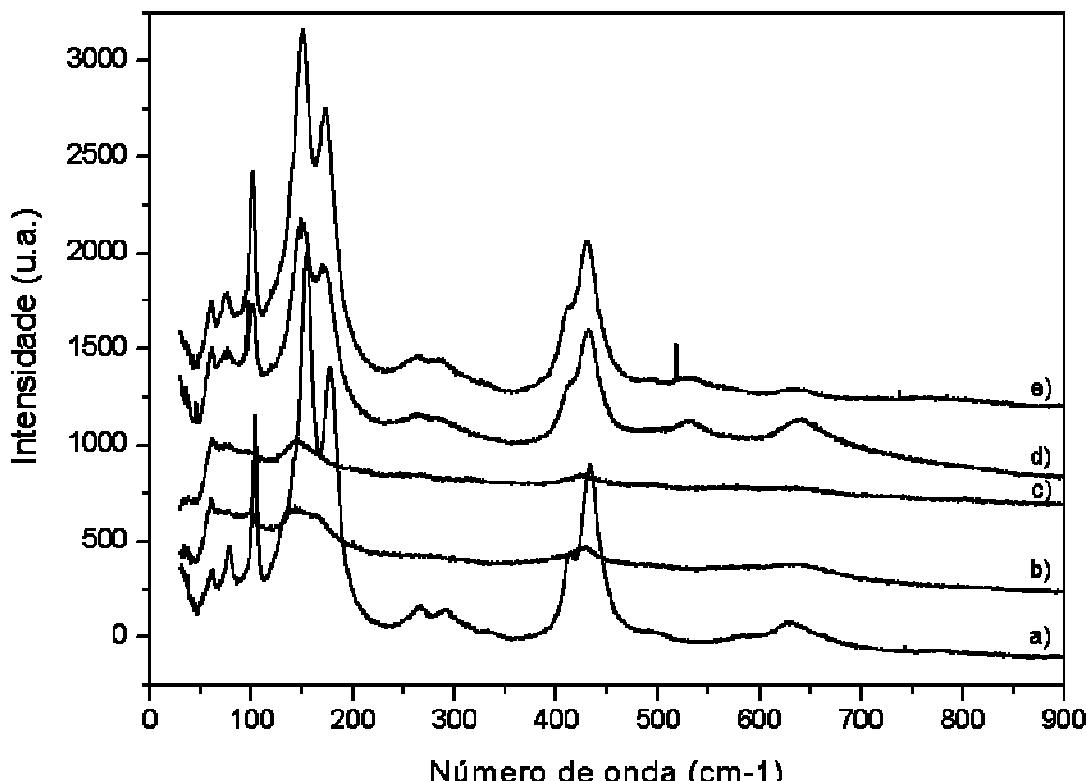


Figura 4.4 – Espectros Raman para os catalisadores frescos: a) LFO, b) LSFO25, c) LSFO50, d) LCFO25 e e) LCFO50.

Nos espectros Raman dos catalisadores contendo Sr percebeu-se que a adição gradativa deste elemento químico provocou a extinção das principais bandas presentes no catalisador LFO. Bandas de fraca intensidade foram observadas em 150, 439,4 e 650,2 cm⁻¹. De acordo com LI e SMITH, 2008, mesmo com a diminuição das bandas, a adição de estrôncio não faz com que o material perca sua estrutura cristalina, sendo este perfil uma característica particular do material. Por sua vez, a adição de 2,5 e 5,0% de Ce não provoca alterações visíveis nas bandas Raman da perovskita LFO. BARBERO e colaboradores (2006), trabalhando com o catalisador $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, observaram que substituições de até $x = 0,2$ não geram praticamente nenhuma modificação no perfil. Os resultados confirmam, então, que não houve formação de fases segregadas.

4.5 – Análise Química para Determinação de Íons Fe⁺⁴

Os cálculos para quantificar a presença de íons Fe⁺⁴ foram efetuados a partir da porcentagem em peso de ferro total real obtidos anteriormente pela análise de fluorescência de raios X, como mostra a Tabela 4.4. Para a amostra LFO foi detectada uma porcentagem de íons Fe⁺⁴ de 1,33%. No catalisador LFO ortorrômbico, os íons La³⁺ e Fe³⁺ ocupam respectivamente as posições A e B da rede perovskita ABO₃. Entretanto, uma pequena quantidade (1,3%) de Fe⁴⁺ também está presente no catalisador. Tal fato pode ser justificado pela maior quantidade de lantâncio usado na etapa de preparação do catalisador, como foi observado na análise de FRX. Com isso, o La em excesso forma uma fase segregada de La₂O₃ para compensar o menor teor de Fe. Esta fase segregada foi tão pequena, a ponto de não ser detectada na análise de DRX. Esse resultado está de acordo com o reportado na literatura (CIAMBELLI e colaboradores, 2001). Pequenas quantidades de Fe⁺⁴ já eram esperadas para a análise química, pois a maior parte do ferro na estrutura da perovskita se encontra como Fe⁺³ seguindo assim estequiometria teórica esperada.

Nos catalisadores contendo Sr, a substituição parcial do La gerou a maior quantidade de Fe⁺⁴. A substituição do La³⁺ por um cátion com menor valência, como o Sr²⁺ em perovskitas, leva à formação de uma carga negativa na estrutura, que é compensada pela oxidação do Fe³⁺ a Fe⁴⁺. Segundo CIAMBELLI e colaboradores (2001), a presença de Fe⁺⁴ associada à presença de um íon de menor valência, é responsável pela diminuição do volume da célula unitária do material. Os autores concluíram que, enquanto Ca²⁺ (1,34 Å)

Tabela 4.4 – Resultado da análise química para determinação de Fe^{+4} .

Catalisador	Porcentagem média de Fe^{+4}	Porcentagem média de $\text{Fe}^{+4}/\text{Sr}^{+2}$	Porcentagem média de $\text{Fe}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$
LFO	1,33±0,01	-	-
LSFO25	2,49±0,01	0,87	-
LSFO50	3,13±0,01	0,55	-
LCFO25	1,78±0,01	-	0,28
LCFO50	2,33±0,01	-	0,18

e La^{3+} (1,36 Å) têm raio iônico próximos, a diferença entre o raio iônico do Fe^{3+} (0,645 Å) e Fe^{4+} (0,585 Å), em coordenação octaédrica, dá lugar à retração estrutural. A substituição do La^{3+} por um cátion com menor valência, como o Sr^{2+} em perovskitas, leva à formação de uma carga negativa na estrutura, que é compensada pela oxidação do Fe^{3+} a Fe^{4+} . Caso a carga fosse totalmente compensada pela oxidação dos íons Fe^{3+} para Fe^{4+} , a relação íons $\text{Fe}^{4+}/\text{Sr}^{2+}$ deveria ser igual a 1,0. Entretanto, alguns autores mostraram que a relação $\text{Fe}^{4+}/\text{cátion substituído}$, na maioria das vezes, foi menor do que 1,0 para perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ e $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$, indicando que a quantidade de Fe^{4+} é inferior à necessária para a compensação da carga da estrutura. Assim, foi proposto que, quando essa relação é menor do que 1,0, a compensação da carga da estrutura é feita através da ocorrência de dois fenômenos: oxidação de íons Fe^{3+} a Fe^{4+} e geração de vacâncias aniónicas na estrutura do material. Esse fato leva à formação de materiais com estruturas deficientes em oxigênio ($-\delta$), como, por exemplo, as perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ e $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$, cujo valor de δ aumentou com o aumento do teor de Ca e Mg. De acordo com os resultados já apresentados da medida da quantidade de Fe^{+4} nas amostras contento Sr, as relações $\text{Fe}^{4+}/\text{Sr}^{2+}$ são menores do que 1, sendo 0,87 para LSFO25 e 0,55 para LSFO50. Isso é uma indicação de que essas estruturas possuem uma deficiência de oxigênio.

Para os catalisadores contendo Ce, a substituição parcial do lantâno também resultou em um pequeno aumento na quantidade de Fe^{+4} . Por ser uma substituição de íons de mesma valência, a razão entre os íons $\text{Fe}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ deveria ser zero, pois a carga +3 presente no cério é compensada pelo Fe^{+3} . Entretanto, a pequena presença de Fe^{+4} existente também pode ser justificada pela situação semelhante à ocorrida para o catalisador LFO. Por sua vez, este pequeno aumento na porcentagem de Fe^{+4} justifica a tendência no

aumento do volume de célula unitária da perovskita com substituição parcial de cério, apresentado na Figura 4.3.

4.6 – Redução a Temperatura Programada (RTP)

4.6.1 – RTP do Fe_2O_3

Antes da realização das análises de redução a temperatura programada das perovskitas, foram feitas análises de RTP de Fe_2O_3 para servir como parâmetro de comparação para os catalisadores estudados no presente trabalho. Neste teste, o óxido de ferro (óxido de ferro III P. A. - Vetec) foi submetido à etapa de redução e em seguida foi submetido à reação de oxidação através da decomposição termoquímica da água, totalizando quatro repetições de ciclos RTP-reação. Os perfis de RTP para o óxido de ferro estão presentes na Figura 4.5.

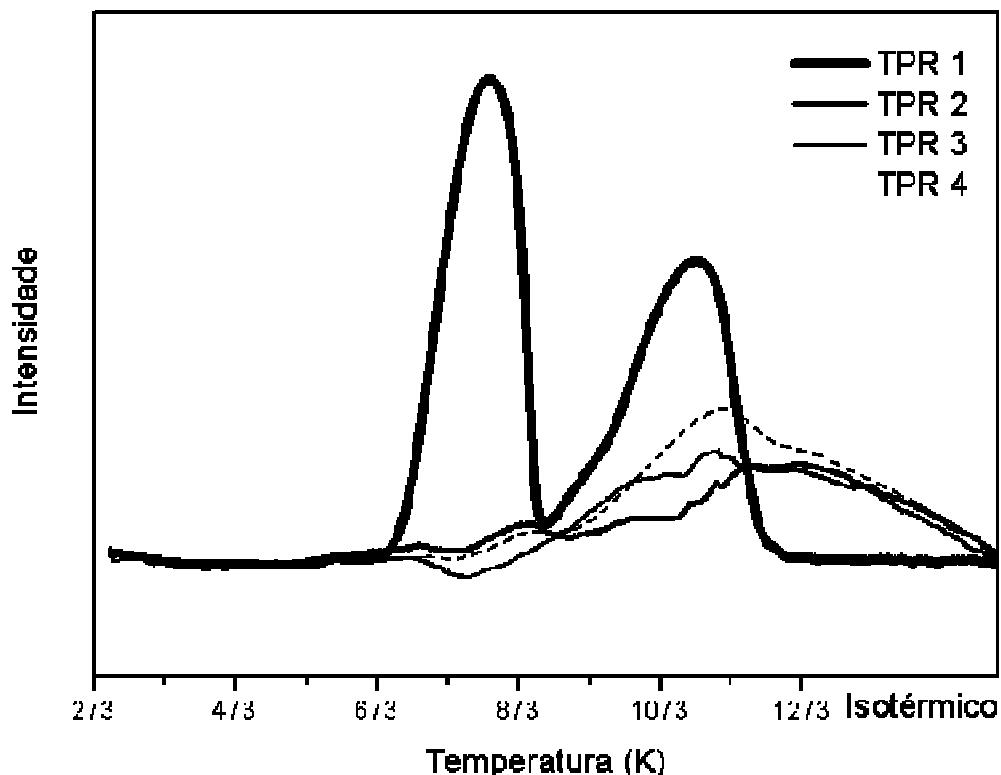


Figura 4.5 – Comparativo entre os perfis dos ciclos de RTP do óxido de ferro.

Na análise do primeiro RTP do óxido Fe_2O_3 (Figura 4.5), foram observados dois picos de redução em 834 K, com consumo de H_2 de $2157 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ e em 1118 K com consumo de $2337 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$. O primeiro pico foi atribuído à redução do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 e o segundo foi atribuído à formação simultânea de FeO e Fe^0 (equações 4.2 e 4.3), como

apresentado no trabalho de LIANG e colaboradores (2009).



O perfil de RTP para óxido de ferro mais comumente reportado na literatura (ILIEVA et al., 1997; LIANG et al., 2009) possui um pequeno pico de consumo de H₂ na faixa de 773 a 873 K e outro pico bem maior que o primeiro (geralmente razão 1:8) em temperaturas entre 973 e 1273 K. Nos cálculos teóricos para o óxido de ferro era esperado um consumo de H₂ de 4.020,9 μmol/g_{cat} que seria correspondente à redução de todo o Fe₂O₃ e Fe⁰. Entretanto, observa-se que no segundo pico não houve completa redução do ferro, coexistindo as fases FeO e Fe⁰. Tal fato explica a formação do primeiro e do segundo pico com intensidades tão próximas. Segundo NERI e colaboradores (1997), outros perfis de RTP podem ser obtidos, dependendo da taxa de aquecimento, da concentração de H₂ na mistura redutora e da área específica do Fe₂O₃, dentre outros fatores. Materiais com área específica baixa formam picos em temperaturas mais elevadas, com maior consumo de H₂ no primeiro pico do que no segundo. À medida que a área específica aumenta, a temperatura de redução diminui e ocorre uma inversão na grandeza dos picos formados.

A formação dos picos em temperaturas mais elevadas pode ser justificada por outro fator que interfere na análise de RTP, que é a concentração de H₂ na mistura redutora. Na maioria dos trabalhos relatados na literatura, esta concentração é de 5% H₂/Ar (NERI e colaboradores, 1999) ou de 10% H₂/Ar (ILIEVA e colaboradores, 1997). No presente trabalho foi utilizada uma concentração de apenas 2% H₂/Ar. De acordo com o embasamento teórico da análise de RTP, quanto menor a concentração de H₂ na mistura redutora, maior a temperatura do pico de redução. Isso justificaria a diferença dos máximos dos picos encontrados no presente trabalho (834 e 1118 K) e os reportados na literatura (ILIEVA et al., 1997; LIANG et al., 2009). Segundo LIANG et al. (2009), o perfil de RTP de um óxido α-Fe₂O₃ pode apresentar dois ou três picos, dependendo da taxa de aquecimento utilizada. Quando os autores utilizaram taxas de aquecimento de 10 K/min, foi observada a formação de apenas 2 picos. O mesmo resultado foi obtido no presente trabalho.

Os perfis de RTP obtidos para a amostra Fe₂O₃, após a reação com água (RTP 2)

apresentaram apenas consumo de H₂ em temperaturas acima de 900 K, que poderia ser atribuído a formação simultânea de FeO e ferro metálico e/ou redução de Fe₃O₄ a ferro metálico. Esse resultado indica que, durante a reação, ocorreu a formação de uma mistura de Fe²⁺ e Fe³⁺. Comparando este perfil com aquele obtido antes da reação, observou-se que o consumo de H₂ foi muito menor durante o segundo RTP, mostrando que apenas parte do ferro metálico foi oxidado pela água. A Tabela 4.5 apresenta os resultados de consumo de H₂ e uma estimativa da quantidade de óxido de ferro presente no catalisador após a etapa de oxidação durante os sucessivos RTPs para o óxido de ferro.

Tabela 4.5 – Consumo de H₂ e quantidade de Fe₂O₃ oxidado durante sucessivos RTPs

Repetições	H ₂ consumido durante a redução do Fe ₂ O ₃ (μ mol/g _{CAT})	Quantidade de Fe ₂ O ₃ presente no início dos TPRs (μ mol/g _{CAT})
1	4494	-
2	1573	4605
3	1612	4566
4	1931	4247

Em concordância com as análises qualitativas dos perfis, os cálculos de consumo de H₂ apresentaram um decréscimo expressivo após o 1º RTP. Durante o 1º RTP, 4494 μ mol/g_{cat} de ferro foi reduzido a Fe⁰, ou seja, somente este ferro metálico está disponível para oxidação. Durante a 1^a oxidação com água, apenas uma parte do Fe⁰ foi oxidada à Fe⁺², podendo formar também uma pequena parte de Fe⁺³, já que a água não é um oxidante forte. Assim, no 2º RTP, apenas uma pequena quantidade de Fe⁰ (1573 μ mol/g_{cat}) teria sido formada. Tal fato justifica o pequeno consumo de hidrogênio em temperaturas mais altas. O restante do ferro presente no material ficou sob a forma de Fe₃O₄, como mostra a Tabela 4.5. Durante a 2^a oxidação com água, uma maior parte do Fe⁰ pode ter sido oxidada a Fe⁺² e/ou Fe⁺³, justificando, assim, um maior consumo de H₂ no 3º RTP. O consumo de H₂ apresentou um crescimento sucessivo a partir do segundo RTP, o que indica que o ferro metálico gerado nos RTPs após as sucessivas oxidações com a água deve estar sendo mais facilmente oxidado a Fe⁺² e/ou Fe⁺³ nos ciclos subsequentes.

4.6.2 – Análise de RTP das perovskitas realizada nas amostras frescas

A figura 4.6 apresenta os perfis da primeira RTP para todas as amostras. O perfil

de RTP obtido para a amostra LFO antes da reação com água apresentou um consumo de H₂ a baixa temperatura (entre 573 e 823 K, com máximo em torno de 723 K e um ombro em torno de 758 K) e um pequeno consumo de H₂ em temperaturas acima de 873 K. Em perovskitas LaFeO₃, a maior parte do ferro presente está na forma de Fe³⁺ e apenas uma pequena fração se encontra na forma de Fe⁴⁺, conforme verificado experimentalmente no presente trabalho e reportado anteriormente na literatura. De fato, CIAMBELLI e colaboradores (2001) reportaram a presença de apenas 1,4 % de Fe⁴⁺ em perovskitas a base de La e Fe.

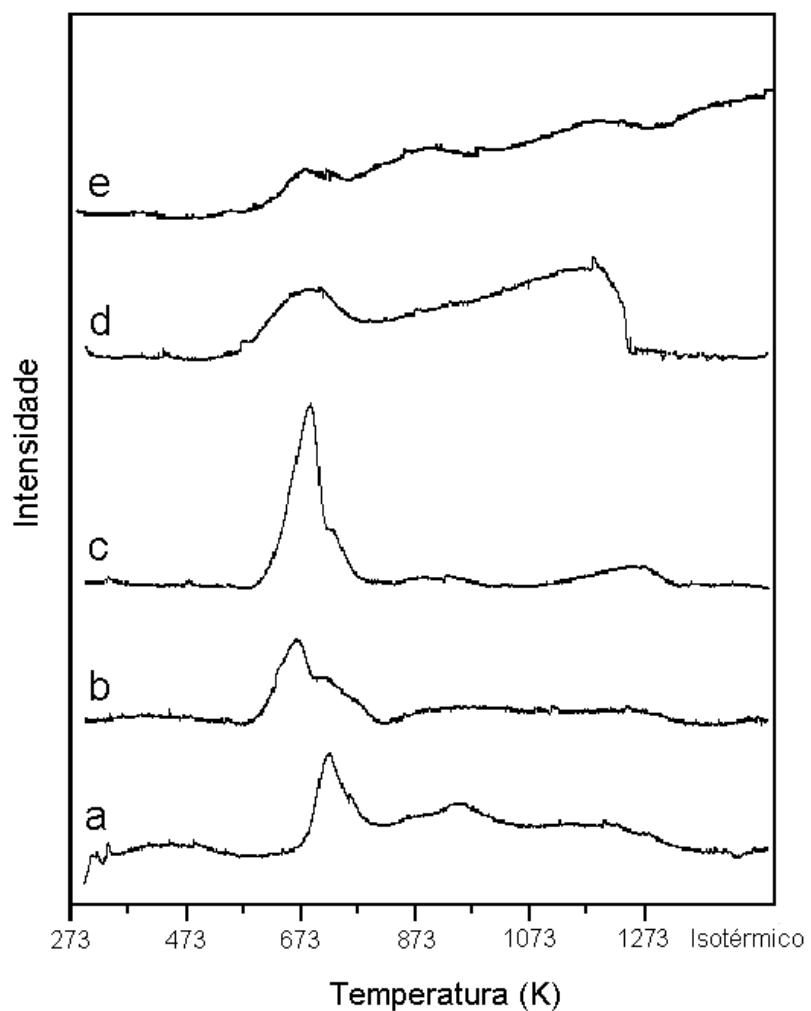


Figura 4.6 – Perfis de RTP das perovskitas frescas: a) LFO, b) LSFO25, c) LSFO50, d) LCFO25 e e) LCFO50.

Em geral, os perfis de redução de perovskitas LaFeO₃ apresentam um pequeno

pico em torno de 560 K. Na literatura, existem duas explicações para esse pequeno consumo a baixa temperatura. São elas: (i) redução da pequena fração de íons Fe^{4+} a Fe^{3+} e (ii) remoção do excesso de átomos de oxigênio não estequiométrico presente na estrutura do óxido. Segundo PEÑA e FIERRO (2001), esses dois fenômenos podem ocorrer entre 500 e 700 K. No entanto, a presença de excesso de oxigênio não estequiométrico em perovskitas não é muito comum, já que a introdução de oxigênio intersticial na estrutura desses materiais não seria termodinamicamente favorável. Até o momento, apenas alguns sistemas estudados apresentaram esse excesso de oxigênio, como $\text{LaFeO}_{3+\lambda}$, $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$, $\text{Ba}_{1-\lambda}\text{La}_\lambda\text{TiO}_{3+\lambda/2}$ e $\text{Eu/TiO}_{3+\lambda}$. No caso da perovskita a base de La e Fe, foi observado que o excesso de oxigênio ($\lambda = 0,05$) diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação (LICHTENBERG e colaboradores, 2008).

Para fazer a distinção entre os dois fenômenos (redução dos íons Fe^{4+} e/ou remoção do excesso de oxigênio) foi necessária a realização da análise química para determinação de Fe^{+4} presente no material após o preparo. Os resultados obtidos nesses testes apresentaram presença de 98,67% de Fe^{+3} e 1,33% de Fe^{+4} , mostrando que no caso do presente trabalho, a quantidade de Fe^{+4} presente é muito baixa. Esse resultado é coerente com a alta temperatura de calcinação usada na etapa de preparação. Além disso, é possível observar pelas análises de FRX se há ou não oxigênio não estequiométrico. Os resultados apontaram que a porcentagem em peso de oxigênio na amostra foi de 19,693%, enquanto que o valor teórico de oxigênio nessa estrutura seria de 19,773%. Com este resultado de teor de oxigênio próximo e ligeiramente menor do que o esperado pela estequiometria do material, e com a baixa porcentagem de Fe^{+4} detectada nas análises de titulação, as hipóteses (i) e (ii) poderiam ser descartadas. Outro fator que também ajuda a excluir essas hipóteses é que o primeiro pico de redução observado para a amostra LFO ocorre em uma temperatura um pouco mais alta (a 723 K), permanecendo acima da faixa de temperatura em que estas duas hipóteses ocorrem. ZHANG e colaboradores (2006), analisando o perfil de RTP do catalisador LaFeO_3 , atribuíram a formação dos picos a baixa temperaturas ($T < 573$ K) à redução dos íons Fe^{+4} a Fe^{+3} . Em temperaturas intermediárias (entre 573 K e 973 K) os autores observaram a presença de dois picos, atribuindo-os à redução de Fe^{+3} a Fe^{+2} . Temperaturas superiores a 973 K foram atribuídas a redução dos íons Fe^{+2} a Fe^0 . Dentro das três faixas de temperatura estabelecidas por ZHANG e colaboradores (2006), foram calculados, no presente trabalho, o consumo de hidrogênio

dos picos existentes ao longo da análise de RTP, como apresentado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Consumo de hidrogênio durante o 1º RTP.

Catalisador	Consumo H ₂ – RTP 1	
	($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	
	573 K < T < 823K	T > 823 K
LFO	372	433
LSFO25	1083	670
LSFO50	1205	640
LCFO25	870	530
LCFO50	467	794

Em temperaturas inferiores a 573 K, não foram observados consumos de H₂ correspondente à redução de Fe⁴⁺ em nenhum dos catalisadores. O consumo de H₂ (372 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) no catalisador LFO se concentrou na redução dos íons Fe³⁺, visto que este íon está presente em grande percentual no catalisador. De acordo com o perfil de RTP obtido para a amostra Fe₂O₃, o consumo de H₂ a 723 K (372 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) seria compatível com a redução dos íons Fe³⁺ a Fe²⁺. TEJUCA e colaboradores (1989) também reportaram a ocorrência de redução de íons Fe³⁺ a Fe²⁺ seguida de formação de ferro metálico em perovskitas LaFeO₃. O consumo de H₂ na segunda faixa de temperatura de 433 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ corresponde à formação de ferro metálico. Como o consumo de H₂ foi maior na temperatura acima de 823 K, o ferro existente na forma de íons Fe²⁺ e parte do Fe³⁺ foram reduzidos a Fe⁰.

Para as amostras contendo Sr (ainda na Figura 4.5), foi observado um consumo de H₂ em torno de 583 e 712 K e um pequeno ombro entre 717 e 803 K. O consumo de H₂ entre 583 e 803 K aumentou com o aumento do teor de Sr, apresentando consumo de H₂ de 1083 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ para o catalisador LSFO25 e 1205 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ para o LSFO50. A substituição do La³⁺ por um cátion com menor valência, como o Sr²⁺ em perovskitas, leva à formação de uma carga negativa na estrutura, que é compensada pela oxidação do Fe³⁺ a Fe⁴⁺. Sendo assim, o aumento do teor de Sr na perovskita causaria uma maior formação de Fe⁴⁺, o que levaria a um aumento do consumo de H₂ na região de baixa temperatura nas análises de RTP, como apresentado na Tabela 4.6.

Para o catalisador contendo 2,5% de Ce, houve a formação de um pico de H₂ entre

566 e 784 K, com um consumo de H_2 de $1000 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$. Nesta faixa de temperatura, a redução pode ter provavelmente ocorrido pela remoção de oxigênio disponível na estrutura, em decorrência do desarranjo estrutural provocado pela adição de cério (DEGANELLO et al. 2006). Acima desta temperatura, foi observado um baixo consumo de H_2 que perdurou até o final da análise, caracterizando-se assim como uma redução incompleta até a temperatura de 1273 K. Em temperaturas superiores a 973 K, a quantidade de H_2 consumida ($530 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) corresponde à redução de íons Fe^{+3} a Fe^{+2} e, eventualmente, a Fe^0 (DEGANELLO et al. 2006).

A substituição de 5% de cério no material apresentou um comportamento semelhante ao descrito para o catalisador LCFO25. A única diferença foi a diminuição do consumo de hidrogênio ($467 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) na faixa de temperatura entre 573 e 973 K. Em altas temperaturas, superiores a 973 K, houve aumento no consumo de H_2 , atingindo valores de $794 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$. Isso indica que houve uma pequena redução entre 573 e 973 K pela remoção de oxigênio disponível na estrutura provocado pela desordem estrutural, e que a maior redução ocorreu a temperaturas elevadas, onde ocorre a redução de íons Fe^{+3} a Fe^{+2} e Fe^0 simultaneamente. Em ambos os catalisadores contendo cério, o consumo de H_2 aumentou levemente durante o decorrer da análise até a temperatura final de 1273 K, indicando também que a redução foi incompleta.

4.6.2.1 – DRX das amostras passivadas após análise de RTP

A Figura 4.7 apresenta os resultados de DRX das amostras passivadas ao final da análise de RTP. Pode-se observar que todos os catalisadores mantiveram as fases cristalinas predominantes de cada um dos catalisadores, indicando que uma pequena parte do material foi reduzida a outras fases como La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ e Fe^0 . No entanto, para os catalisadores LFO, LSFO25, LSFO50 e LCFO25, foram observados picos correspondentes a ferro metálico em $2\theta = 30, 44,7$ e $55,5^\circ$. Esse resultado indica que apesar da redução ter ocorrido durante a análise de RTP, existe ainda uma grande parte da perovskita que não foi reduzida. Esse resultado é coerente com os perfis dos primeiros RTPs que mostram que mesmo após 30 minutos na temperatura de 1273 K após a rampa de aquecimento da RTP, a redução ainda estava ocorrendo.

RIVAS e colaboradores (2008) analisaram catalisadores óxidos tipo perovskitas a base de lantânio e níquel e observaram, por meio de análises de DRX in situ, que este tipo

de material possui a capacidade de se regenerar. Nesse trabalho, os autores detectaram que durante o processo de redução, o níquel sai da estrutura cristalina, formando níquel metálico suportado em óxido de lantânia. Durante a re-oxidação, esse níquel metálico é reoxidado e volta a ocupar o seu lugar na estrutura da perovskita.

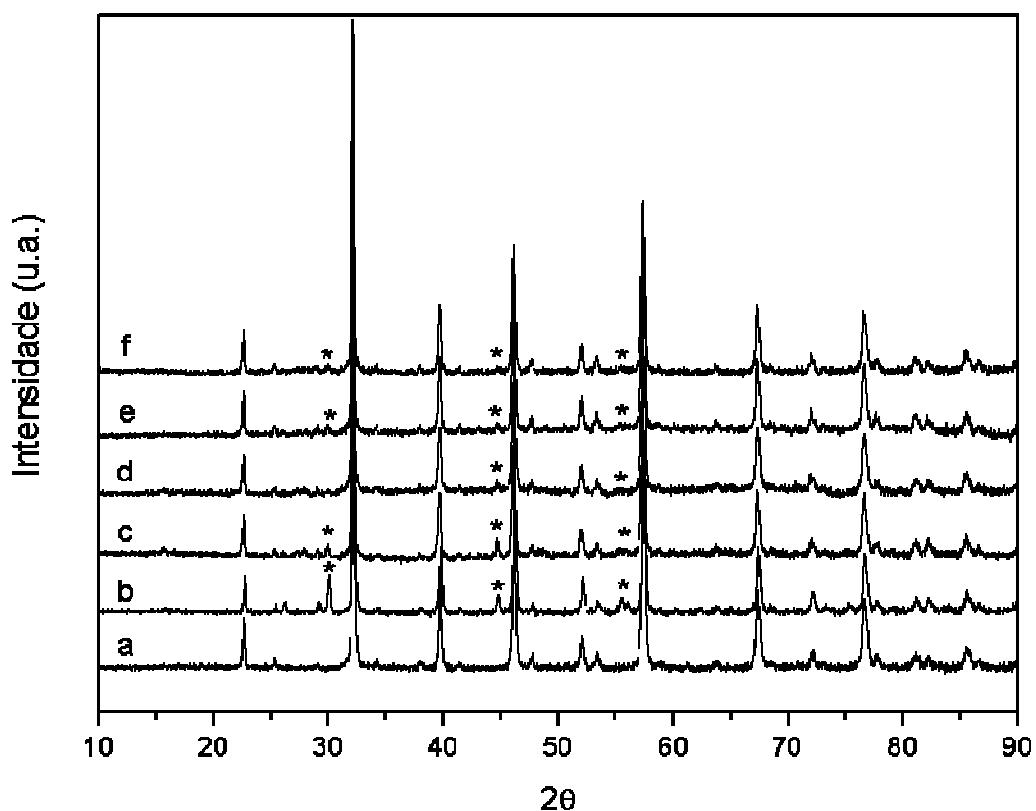


Figura 4.7 - Resultado de DRX das perovskitas passivadas evidenciando a presença de (*) Fe^0 em: a) LFO, b) LFO passivado, c) LSFO25 passivado, d) LSFO50 passivado, e) LCFO25 passivado e f) LCFO50 passivado.

Apesar da análise de DRX, apresentada na Figura 4.7, não ter sido “in situ”, mas com as amostras passivadas, o mesmo comportamento foi observado. No caso do catalisador LFO, a formação de picos de Fe^0 foi mais intensa, indicando que durante a redução parte do material pode ter originado os seguintes compostos: La_2O_3 , Fe_2O_3 e Fe^0 , sendo este último o mais expressivo a ponto de ser detectado na análise de DRX. Os compostos La_2O_3 e Fe_2O_3 não foram identificados nos difratogramas apresentados na figura 4.7, provavelmente devido à pequena quantidade formada. Já nos catalisadores com adição de 2,5% e 5% de Ce ou Sr, os picos de ferro metálico perderam intensidade. Isso pode ter ocorrido devido a uma redução parcial do Fe para estados de oxidação

intermediários como Fe^{+2} ao invés de Fe metálico nessas amostras.

O pequeno consumo de hidrogênio observado em temperaturas acima de 823 K para a amostra contendo 5 % de Sr poderia ser atribuído à redução de uma pequena quantidade de Fe^{3+} a Fe^0 , como foi observado na análise de DRX passivado da Figura 4.2. CIAMBELLI e colaboradores (2001) observaram que a substituição de La^{3+} por Ca^{2+} em perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ provocou um aumento do consumo de H_2 em temperaturas acima de 923 K nas análises de RTP. Esse efeito foi mais significativo para $x \geq 0,2$. Segundo esses autores, a substituição de La por Ca promoveu a redução dos íons Fe^{3+} a Fe^0 .

4.6.3 – Análise de RTP realizadas após a reação com a água

A Figura 4.8 apresenta os perfis do segundo RTP para todas as amostras. Os perfis do primeiro RTP foram mantidos nesta Figura 4.6 para facilitar a comparação entre ambos.

No caso das perovskitas, após a reação com água, foi observado um comportamento semelhante ao detectado para a amostra Fe_2O_3 , ou seja, não ocorreu consumo de hidrogênio na região entre 500 e 773 K em todas as amostras. Para a amostra LFO, foi observada a formação de um pico largo a partir de 673 K com máximo a, aproximadamente, 823 K. Esse consumo poderia ser atribuído à redução de espécies Fe^{3+} a Fe^{2+} , seguida possivelmente pela formação de ferro metálico. De acordo com os resultados apresentados anteriormente, após a calcinação, a estrutura da perovskita LaFeO_3 era composta, principalmente, por espécies Fe^{3+} . Após a redução, uma parte dos íons Fe^{3+} seria reduzida a Fe^{2+} . Assim, o material reduzido seria formado principalmente por espécies Fe^{3+} e Fe^{2+} . Após a reação com a água, uma pequena parte das espécies Fe^{2+} seria oxidada a Fe^{3+} . Com isso, a amostra continuaria sendo formada por uma mistura de espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} . Com o aumento na conversão de Fe^{3+} a Fe^{2+} , pode haver a formação gradativa de ferro metálico nos sucessivos ciclos de RTP. Se isso ocorrer de fato, existe a possibilidade de que a produção de hidrogênio durante a reação também aumente ao longo dos ciclos redox. Segundo a literatura (NALBANDIAN e colaboradores, 2009), a reação com a água em perovskitas a base de La, Sr e Fe leva apenas à oxidação das espécies Fe^{2+} a Fe^{3+} . A água não é um agente oxidante forte o suficiente para a oxidação de espécies Fe^{3+} a Fe^{4+} . Tal fato poderia justificar o desaparecimento do pico na temperatura de 723 K.

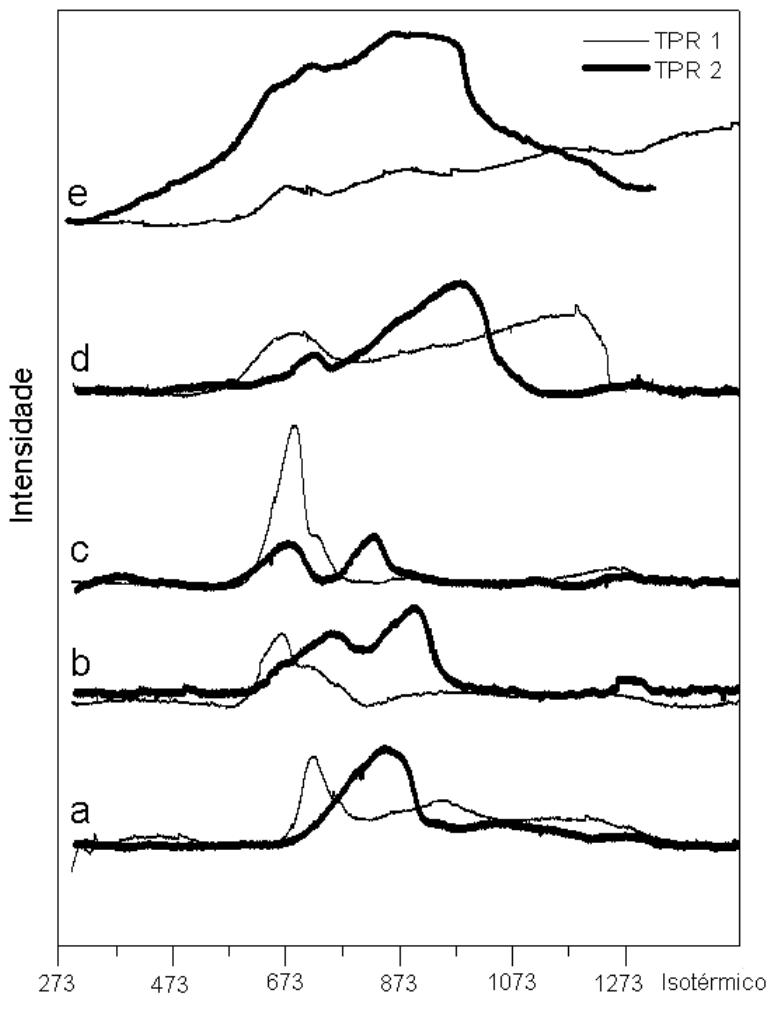


Figura 4.8 – Comparação entre os perfis do primeiro e segundo RTPs das perovskitas: a) LFO, b) LSFO25, c) LSFO50, d) LCFO25 e e) LCFO50.

No caso das amostras contendo 2,5 % de Sr, o perfil do 2º RTP apresentou dois picos a, aproximadamente, 773 e 873 K, que podem ser atribuídos à redução de íons Fe^{3+} a Fe^{2+} e à redução de Fe^{2+} a Fe^0 , respectivamente. As temperaturas necessárias para a redução do ferro foram maiores neste 2º RTP. Uma possível causa desse aumento nas temperaturas pode ser que a primeira oxidação não foi capaz de oxidar o material completamente, aumentando a dificuldade de reduzir mais ferro bivalente e trivalente a ferro metálico. Para a amostra com maior teor de Sr, também foram observados dois picos de redução no segundo RTP em torno de 673 e 823 K, que poderiam ser associados à redução de espécies Fe^{3+} a Fe^{2+} e à redução das espécies Fe^{3+} e Fe^{+2} . Aparentemente, a reação com a água levou à oxidação de uma fração das espécies Fe^{2+} a Fe^{3+} . Assim, as

amostras com Sr calcinadas seriam compostas por íons Fe^{4+} e Fe^{3+} . Após a primeira redução, essas amostras seriam constituídas, principalmente, por íons Fe^{3+} e Fe^{2+} e uma pequena fração de íons Fe^0 . As espécies Fe^{+3} , geradas a partir da oxidação das espécies Fe^{+2} pela água, são mais facilmente reduzidas a ferro metálico. A oxidação dos íons Fe^{+2} produz espécies Fe^{+3} com menor interação com a estrutura.

Para os catalisadores contendo Ce, a adição de 2,5% deste metal não acarretou consumo expressivo no segundo RTP. Foi observado apenas um discreto pico na faixa de 723 a 923 K, indicando que a água não foi capaz de oxidar completamente o material. Para o catalisador LCFO50, a redução no segundo RTP foi superior ao primeiro, com redução que perdurou por uma extensa faixa de temperatura: 373 a 1273 K. Uma possível explicação para esse aumento no consumo de H_2 no catalisador LCFO50 é que as espécies de Fe^{+3} , geradas a partir da oxidação das espécies Fe^{+2} pela água, são mais facilmente reduzidas a ferro metálico, pois a oxidação dos íons Fe^{+2} produz espécies Fe^{+3} com menor interação com a estrutura. Em ambos os materiais (com 2,5 e 5% de Ce) era esperado que o consumo de H_2 permanecesse próximo em relação ao primeiro e ao segundo RTP, demonstrando que a redução do processo é totalmente reversível (DEGANELLO et al. 2006).

Os resultados de consumo de H_2 durante o primeiro e o segundo RTP estão apresentados na Tabela 4.7. O consumo de hidrogênio para o catalisador LFO foi de 805 $\mu mol/g_{cat}$, apresentando um decréscimo desse consumo durante o segundo RTP. Todos os outros catalisadores, com adição de Ce ou Sr tiveram consumo de hidrogênio aproximadamente 3 vezes maior que o LFO. Nos materiais contendo Sr, o consumo de H_2 entre os dois RTPs se manteve aproximadamente constante para uma substituição de 2,5%. Para o catalisador LSFO50, houve um decréscimo considerável do consumo de H_2 no 2º RTP. Por outro lado, foi observado um comportamento diferente com os catalisadores que tiveram substituição parcial de La por Ce. O catalisador LCFO25 apresentou um consumo de H_2 de 1456 $\mu mol/g_{cat}$ durante o primeiro RTP. Durante o segundo RTP, este consumo cai cerca de 450 $\mu mol/g_{cat}$. Já o LCFO50 apresentou o menor consumo de hidrogênio (1261 $\mu mol/g_{cat}$) e teve um considerável aumento durante o segundo RTP com 2475 $\mu mol/g_{cat}$.

Os valores bem inferiores ao consumo teórico, calculado para redução do ferro total a ferro metálico, podem ser associados à presença de pequenos picos correspondentes

à formação de Fe^0 nos materiais passivados na análise de DRX. Isto evidencia que somente uma pequena parte do material foi reduzido e que a estrutura da perovskita se manteve como fase predominante, ou seja, acredita-se que a maior parte do ferro presente no material apresentou apenas alternância entre Fe^{+3} e Fe^{+2} .

De modo geral, os resultados quantitativos de consumo de H_2 apresentados na Tabela 4.7 mostraram um decréscimo no consumo de H_2 entre o primeiro e o segundo RTP, com exceção apenas do catalisador LCFO50. A diminuição deste consumo pode estar associada à baixa capacidade de oxidação da água durante a primeira reação, fazendo com que apenas uma pequena parte do oxigênio liberado na redução volte para a estrutura do material. Acredita-se que a segunda redução seja inferior à primeira pelo fato de o material já se encontrar parcialmente reduzido.

Tabela 4.7 – Resultados de consumo de H_2 durante as análises de RTP

Catalisador	Consumo H_2 teórico ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	RTP 1 - H_2 consumido ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	RTP 2 - H_2 consumido ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)
LFO	6177	805	678
LSFO25	6211	1750	1708
LSFO50	6244	1845	1078
LCFO25	6178	1456	1005
LCFO50	6177	1261	2475

4.6.4 – Oxidação das perovskitas na presença de água

As etapas de oxidação dos catalisadores foram realizadas após cada uma das etapas de Redução a Temperatura Programada (RTP), com o intuito de verificar a capacidade de oxidação da água. A Tabela 4.8 apresenta os valores de produção de H_2 durante a reação de decomposição termoquímica da água após o primeiro e o segundo RTPs, respectivamente.

A produção de H_2 do catalisador LFO foi maior que a produção do LSFO25, LSFO50 e LCFO25. Apenas o catalisador LCFO50 apresentou resultado superior ao catalisador padrão, com $44 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ e $51 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$, do primeiro para o segundo RTP, respectivamente. Os resultados obtidos para a produção de hidrogênio durante a etapa de decomposição termoquímica da água foram bem inferiores aos valores de consumo de

hidrogênio obtidos durante as análises de RTP. Entretanto, foi observado um pequeno aumento na produção de H₂ da primeira para a segunda reação, para todos os catalisadores estudados. O aumento de Fe⁰, observado na análise de DRX das amostras passivadas, justifica o aumento na produção de H₂ da primeira para a segunda etapa de oxidação. As espécies Fe⁺³ e Fe⁺² geradas na primeira etapa da oxidação seriam, então, reduzidas a ferro metálico durante o segundo RTP, podendo estar relacionadas ao aumento da produção de H₂ durante a reação no segundo ciclo.

Tabela 4.8 – Resultados de produção de H₂ durante a decomposição termoquímica da água.

Catalisador	Reação 01	Reação 02
	H ₂ produzido (μ mol/gcat)	H ₂ produzido (μ mol/gcat)
LFO	35	38
LSFO25	30	35
LSFO50	22	28
LCFO25	21	24
LCFO50	44	51

A maior produção de H₂ do catalisador LCFO50, tanto na primira etapa de oxidação quanto na segunda, pode estar relacionada à maior redutibilidade do cério (DEGANELLO et al., 2006). Segundo CHOI e colaboradores (2009), a presença de Ce na estrutura, mesmo em pequenas quantidades, favorece a redução do metal presente no sítio B do catalisador. Isto ocorre pois o Ce possui alta capacidade para transitar entre os íons Ce⁺⁴ e Ce⁺³.

4.6.4.1 – DRX das amostras passivadas após dois ciclos redox completos

Após dois ciclos redox completos, as amostras LFO, LCFO25 e LCFO50 foram submetidas a nova análise de DRX (Figura 4.9). O resultado apresentado mostra que, mesmo após dois ciclos, os catalisadores permaneceram com os mesmos picos de difração, inclusive os de menor intensidade ($2\theta = 25,40, 34,18, 37,98, 41,43, 63,89$ e $73,10$), praticamente inalterados. Isso mostra a grande capacidade de regeneração do catalisador. De acordo com RIVAS e colaboradores, (2008) óxidos do tipo perovskitas podem produzir estruturas muito estáveis com elevada dispersão metálica, e que podem ser submetidas a

atmosferas redutoras e depois oxidantes, como em um ciclo, e mesmo assim conseguem conservar a sua estrutura. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por YANG e colaboradores (2007) que também avaliaram a estabilidade do catalisador LaFeO_3 , também preparado pelo método sol-gel, com uma temperatura de calcinação de 1073 K. As fases cristalinas dos catalisadores antes e após os ciclos redox também foram determinadas por DRX. A atividade e estrutura de óxido tipo perovskita do catalisador LaFeO_3 não sofreu grandes alterações mesmo após 12 ciclos de redox. Isso sugere que as perovskitas do tipo LaFeO_3 possuem excelente capacidade de regeneração, o que seria uma boa indicação de que esses catalisadores serão apropriados para a produção de hidrogênio a partir da decomposição térmica da água em duas etapas.

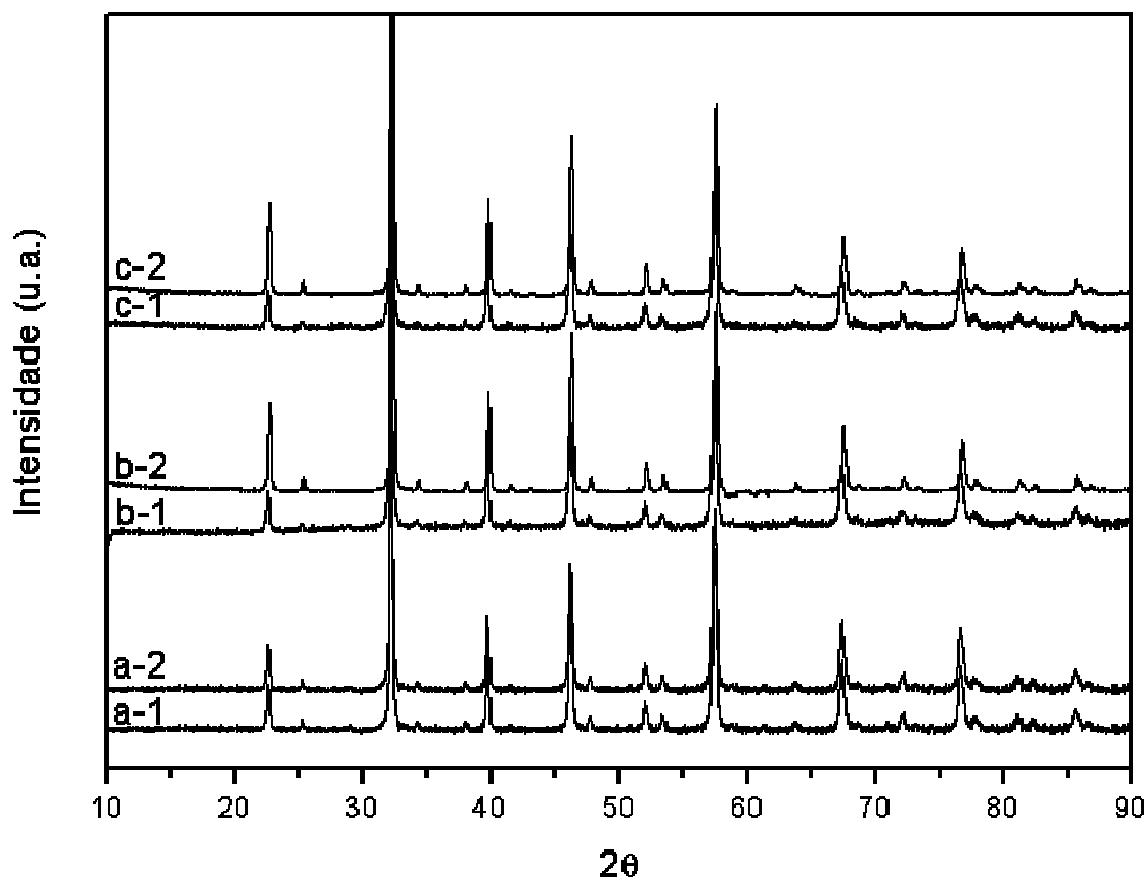


Figura 4.9 – DRX dos catalisadores: a) LFO, b) LCFO25 e c) LCFO50 (1- fresco e 2 após dois ciclos de RTP- reação).

Ainda podemos observar na Figura 4.9 que houve um aumento na intensidade dos picos dos catalisadores contendo cério após os dois ciclos de RTP-reação. A quantificação destes picos foi feita utilizando a equação de Scherrer (Eq. 3.1), como mostra a Tabela 4.9.

Os catalisadores LCFO25 e LCFO50, ambos com dp igual a 32 nm quando frescos, tiveram um aumento no cristalito de 45 nm e 41 nm, respectivamente.

Tabela 4.9 – Comparaçāo do tamanho de cristalitos (dp) entre as perovskitas frescas e apōs dois ciclos de RTP-reação, calculado a partir do pico mais intenso (32,22°).

Catalisador	dp (nm) catalisador fresco	dp (nm) apōs dois ciclos
LFO	34	34
LCFO25	32	45
LCFO50	32	41

CAPÍTULO 5

5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – Conclusões

Com base nos resultados obtidos nas caracterizações e ciclos redox realizados neste trabalho, pode-se concluir que:

- O método sol-gel, utilizando ácido cítrico e etilenoglicol como agente complexante, foi efetivo para a síntese de compostos tipo perovskitas $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{SrO}_3$ e $\text{La}_{(1-y)}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$, resultando em materiais de alta pureza, homogeneidade química, boa cristalinidade e boa reproduzibilidade.
- As substituições catiônicas do La, tanto por Ce quanto por Sr, não resultaram em mudanças significativas na área BET, que apresentaram baixos valores de área específica para os catalisadores preparados, com exceção para o catalisador contendo 5% de Ce que teve um aumento na área específica.
- As análises de FRX mostraram que as quantidades de metais presentes em todos os materiais sintetizados apresentaram boa concordância entre os valores nominais e os obtidos experimentalmente.
- As análises de DRX e Raman confirmaram a formação de uma única fase correspondente ao óxido tipo perovskita para todos os catalisadores estudados neste trabalho.
- A determinação de íons Fe^{+4} nos materiais revelou a presença de pequenas quantidades destes íons, pois a maior parte do ferro presente na estrutura da perovskita se encontra como Fe^{+3} seguindo assim a estequiometria teórica esperada.
- As análises de RTP realizadas apresentaram baixos consumos de H_2 , evidenciando que somente uma pequena parte do material foi reduzida e que a estrutura da perovskita se manteve como fase predominante, ou seja, acredita-se que a maior parte do ferro presente no material apresentou apenas alternância entre Fe^{+3} e Fe^{+2} .

- A água, que foi usada como reagente oxidante das perovskitas durante os ciclos de redução e oxidação, não se apresentou como um oxidante forte o suficiente para a oxidação de espécies Fe^{3+} a Fe^{4+} , indicando apenas uma alternância entre Fe^{2+} a Fe^{3+} .
- Todas as amostras apresentaram uma maior produção de H_2 durante o 2º ciclo de reação com a água, indicando que não houve a completa re-oxidação das amostras durante a reação com a água. Sendo assim, durante o 2º ciclo, uma maior fração do Fe pode ter se reduzido a estados de oxidação mais baixos favorecendo a formação de Fe metálico e, consequentemente, a produção de H_2 durante a reoxidação desse material.
- A análise de DRX da perovskita LaFeO_3 realizada após a repetição dos ciclos redox, mostrou que a estrutura do material não sofreu alterações significativas, indicando que estes materiais possuem um bom potencial para realizar as reações de decomposição de água usando ciclos de oxidação e redução visando a produção de hidrogênio.
- A amostra contendo 5% de Ce obteve a maior produção de H_2 tanto no 1º quanto no 2º ciclo, provavelmente devido às boas propriedades redox do Ce.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar testes catalíticos usando metano como agente redutor e água como agente oxidante visando avaliar a capacidade de produção de H_2 e regeneração dos materiais;
- Avaliar o efeito do uso de um precursor de cério com íons Ce^{+3} e comparar os resultados com os obtidos no presente trabalho que foi realizado com precursor de cério contendo íons Ce^{+4} ;
- Suportar as perovskitas em alumina ou outro material inerte e resistente a altas temperaturas;

- Estudar a substituição de Sr e Ca nos catalisadores a base de La e Fe, uma vez que a literatura relata que é possível realizar essas substituições em todas as faixas de composição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABANADES, S.; CHARVIN, P.; FLAMANT, G.; NEVEU, P.; Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy, Energy, v 31, p. 2805-2822, 2006.

AGRAFIOTIS, C. C.; PAGKOURA, C.; LORENTZOU, S.; KOSTOGLOU, M.; KONSTANDOPOULOS, A. G., Hydrogen production in solar reactors, Catalysis Today, v 127, p. 265-277, 2007.

ALIFANTI, M.; AUER, R.; KIRCHNEROVA, J.; THYRION, F.; GRANGE, P.; DELMON, B.; Activity in methane combustion and sensitivity to sulfur poisoning of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ perovskite oxides, Applied Catalysis B: Environmental, v 41, p. 71-81, 2003.

ALVANI, C.; ENNAS, G.; LA BARBERA, A., MARONGIU, G.; PADELLA, F.; VARSANO, F.; Synthesis and characterization of nanocrystalline MnFe_2O_4 : advances in thermochemical water splitting, International Journal of Hydrogen Energy, v 30, p. 1407-1411, 2005.

BALTA, M. T.; DINCER, I.; HEPBASLI, A., Thermodynamic assessment of geothermal energy use in hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy, v 34, p. 2925-2939, 2009.

BARBERO, B. P.; GAMBOA, J. A.; CADÚS, L. E., Synthesis and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds, Applied Catalysis B: Environmental, v 65, p. 21-30, 2006.

BAYKARA, S. Z.; Hydrogen production by direct solar thermal decomposition of water, possibilities for improvement of process efficiency, International Journal of Hydrogen Energy, v 29, p. 1451-1458, 2009.

BEDEL, L.; ROGER, A. C.; ESTOURNES, C.; KIENNEMANN A., Co⁰ from partial reduction of La(Co,Fe)O₃ perovskites for Fischer-Tropsch synthesis, Catalysis Today, v 85, p. 207-218, 2003.

BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY R.; The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology, Materials Research Innovations, v 4, p. 3-26, 2000.

BONTEMPI, E.; GARZELLA, C.; VALETTI, S.; DEPERO, L. E., Structural study of LaNi_xFe_{1-x}O₃ prepared from precursor salts, Journal of the European Ceramic Society, v 23, p. 2135-2142, 2003.

BRADFORD, M. C. J.; KONDURU, M. V.; FUENTES, D. X., Preparation, characterization and application of Cr₂O₃/ZnO catalysts for methanol synthesis, Fuel Processing Technology, V 83, p. 11-25, 2003.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W., Sol-Gel Science, San Diego, Academic Press Inc., 1990, 912 p.

CHOI S. O., MOON S. H., Performance of La_{1-x}Ce_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ perovskite catalysts for methane steam reforming, Catal. Today, v.146, p 148-153, 2009.

CIAMBELLI P., CIMINO S., LISI L, FATICANTI M., MINELLI G., PETTITI I., PORTA P., La, Ca and Fe oxide perovskites: preparation, characterization and catalytic properties for methane combustion, Appl. Catal. B, v. 33, p 193-203, 2001.

COLONNA, S.; ROSSI, S.; FATICANTI, M.; PETTITI, I.; PORTA, P., XAS characterization and CO oxidation on zirconia-supported LaFeO₃ perovskite, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v 187, p. 269-276, 2002.

DAI, H. X.; NG, C. F.; AU, C. T., Perovskite-Type Halo-oxide La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}X_σ (X=F, Cl) Catalysts Selective for the Oxidation of Ethane to Ethene, Journal of Catalysis, v 189, p. 52-62, 2000.

DEGANELLO, F.; LIOTTA, L. F.; LONGO, A.; CASALETTO, M. P.; SCOPELLITI, M.; Cerium effect on the phase structure, phase stability and redox properties of Ce-doped strontium ferrates, Journal of Solid State Chemistry, V 179, p. 3406-3419, 2006.

DENG G.; CHEN Y.; TAO M.; WU C.; SHEN X.; YANG H.; LIU M., Preparation and electrochemical properties of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_3$ as negative electrode of Ni/MH batteries, International Journal of Hydrogen Energy, v 34, p. 5568-5573, 2009.

DOBAL, P. S.; KATIYAR, R. S.; JIANG, Y.; GUO, R.; BHALLA, A. S., Structural transformation in $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ ceramics, Journal of Physics and Chemistry of Solids, v 61, p. 1805-1808, 2000.

EHRENSBERGER, K.; FREI, A.; KUHN, P.; OSWALD, H. R.; HUG, P., Comparative experimental investigations of the water-splitting reaction with iron oxide Fe_{1-y}O and iron manganese oxides $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{1-y}\text{O}$, Solid State Ionics, V 78, p. 151-160, 1995.

ERRI, P.; DINKA, P.; VARMA, A.; Novel perovskite-based catalysts for autothermal JP-8 fuel reforming, Chemical Engineering Science, v 61, p. 5328-5333, 2006.

EVDOU, A.; ZASPALIS, V.; NALBANDIAN L., $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskites as redox materials for application in a membrane reactor for simultaneous of pure hydrogen and synthesis gas, Fuel, v 89, p. 1265-1273, 2010.

FAGHRI, A.; GUO, Z., Challenges and opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling, International Journal of Heat and Mass Transfer, v 48, p. 3891-3920, 2005.

FISCHEDICK, M.; NITSCH, J.; RAMESOHL, S.; The role of hydrogen for the long term development of sustainable energy systems—a case study for Germany, Solar Energy, v 78, p. 678-686, 2005.

FOURNAUD B.; ROSSIGNOL S.; TATIBOUËT J.; THOLLON S., Spherical pellets of BaTiO_3 and $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ perovskite-type compounds made by a sol-gel oil

drop process for non-thermal plasma applications, Journal of Materials Processing Technology, v 209, p. 2515-2521, 2009.

FUNK, J. E.; Thermochemical hydrogen production: past and present, International Journal of Hydrogen Energy, v 26, p. 185-190, 2001.

GALLEGOS, G. S.; BATIO-DUPEYRAT, C.; BARRAULT, J.; FLOREZ, E.; NONDRAGON, F.; Dry reforming of methane over $\text{LaNi}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (B = Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor, Applied Catalysis A: General, v 334, p. 251-258, 2008.

GIANNAKAS A. E., LEONTOU A. A., LADAVOS A. K., POMONIS P. J., Characterization and catalytic investigation of NO + CO reaction on perovskites of the general formula $\text{La}_x\text{M}_{1-x}\text{FeO}_3$ (M = Sr and/or Ce) prepared via a reverse micelles microemulsion route, Appl. Catal. A: General, v. 309, p 254-262, 2006.

GIANNAKAS A. E.; LADAVOS A. K.; POMONIS P. J., Preparation, characterization and investigation of catalytic activity for NO+CO reaction of LaMnO_3 and LaFeO_3 perovskites prepared via microemulsion method, Applied Catalysis B: Environmental, v 49, p. 147-158, 2004.

GIANNAKAS A. E.; LADAVOS A. K.; G.S. ARMATAS, D.E. PETRAKIS, P.J. POMONIS, Effect of composition on the conductivity of CTAB–butanol–octane–nitrate salts ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) microemulsions and on the surface and textural properties of resulting spinels ZnAl_2O_4 , Applied Surface Science, v 252, p. 2159-2170, 2006.

GOLDWASSER, M. R.; RIVAS, M. E.; PIETRI, E.; PÉREZ-ZURITA, M. J.; CUBEIRO, M. L.; GRIVOBAL-CONSTANT, A.; LECLERCQ, G., Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v 228, p. 325-331, 2005.

GOLDWASSER, M. R.; RIVAS, M. E.; PIETRI, E.; PÉREZ-ZURITA, M. J.; CUBEIRO, M. L.; GINGEMBRE, L.; LECLERCQ, L.; LECLERCQ, G., Perovskites as

catalysts precursors: CO₂ reforming of CH₄ on Ln_{1-x}Ca_xRu_{0.8}Ni_{0.2}O₃ (Ln = La, Sm, Nd), Applied Catalysis A: General, v 255, p. 45-57, 2003.

GOLTSOV, V. A.; VEZIROGLU, T. N.; From hydrogen economy to hydrogen civilization, International Journal of Hydrogen Energy, v 26, p. 909-915, 2001.

ILIEVA, L. I.; ANDREEVA, D. H.; ANDREEV, A. A., RTP and TPD investigation of Au/α-Fe₂O₃, Thermochimica Acta, v 292, p. 169-174, 1997

INOUE, M.; HASEGAWA, N.; UEHARA, R.; GOKON, N.; KANEKO, H.; TAMAURA, Y.; Solar hydrogen generation with H₂O/ZnO/MnFe₂O₄ system, Solar Energy, v 76, p. 309-315, 2004.

KAKIHANA M.; ARIMA M.; YOSHIMURA M.; IKEDA N.; SUGITANI Y., Synthesis of high surface area LaMnO_{3+d} by a polymerizable complex method, Journal of Alloys and Compounds, v 283, p. 102-105, 1999.

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M.; Synthesis and Characteristics Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method, Bulletin of Chemistry Society of Japan, v 72, p. 1427, 1999.

KANEKO, H.; OCHIAI, Y.; SHIMIZU, K.; HOSOKAWA, Y.; GOKON, N.; TAMAURA, Y., Thermodynamic study based on the phase diagram of the Na₂O–MnO–Fe₂O₃ system for H₂ production in three-step water splitting with Na₂CO₃/MnFe₂O₄/Fe₂O₃, Solar Energy, v 72, p. 377-383, 2002.

KANEKO, H.; GOKON, N.; HASEGAWA, N.; TAMAURA, Y.; Solar thermochemical process for hydrogen production using ferrites, Energy, v 30, p. 2171-2178, 2005.

KANEKO, H.; TAMAURA, Y., Reactivity and XAFS study on (1-x)CeO₂-xNiO (x=0.025–0.3) system in the two-step water-splitting reaction for solar H₂ production, Journal of Physics and Chemistry of Solids, v 70, p. 1008-1014, 2007.

KODAMA, T., High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels, Progress in Energy and Combustion Science, v 29, p. 567-597, 2003.

KODAMA, T.; KONDOH, Y.; YAMAMOTO, R.; ANDOU, H.; SATOU, N., Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO_2 -supported Co(II)-ferrite, Solar Energy, v 78, p. 623-631, 2005.

LEONTIOU A. A.; LADAVOS A. K., POMONIS P. J., Catalytic NO reduction with CO on $La_{1-x}Sr_x(Fe^{3+}/Fe^{4+})O_{3\pm\delta}$ perovskite-type mixed oxides ($x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80, \text{ and } 0.90$), Applied Catalysis A: General, v 241, p. 133-141, 2003.

LI, J.; SMITH, K. J., Methane decomposition and catalyst regeneration in a cyclic mode over supported Co and Ni catalysts, Applied Catalysis A: General, v 349, p. 116-124, 2008.

LIANG M., KANG W., XIE K., Comparison of reduction behavior of Fe_2O_3 , ZnO and $ZnFe_2O_4$ by RTP technique, J. Natural Gas Chem, v. 18, p 110-113, 2009.

LICHT, S., FUELS - HYDROGEN PRODUCTION | Photothermally and Thermally-Assisted Photovoltaic Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, p. 350-368, 2009.

LICHTENBERG, F.; HERMBERGER, A.; WIEDENMANN, K., Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $A_nB_nO_{3n+2}$, $A'A_{k-1}B_kO_{3k+1}$ and $A_mB_{m-1}O_{3m}$, Solid State Chemistry, v 36, p. 253-387, 2008.

LIMA, R. K. C.; BATISTA, M. S.; WALLAU M.; SANCHES E. A.; MASCARENHAS Y. P.; URQUIETA-GONZALEZ E. A., High specific surface area $LaFeCo$ perovskites-Synthesis by nanocasting and catalytic behavior in the reduction of NO with CO, Appl. Catal. B, v. 90, p 441-450, 2009.

LIU, Y.; ZHENG, H.; LIU, J.; ZHANG, T.; Preparation of high surface area $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Ba, Sr \text{ or } Ca$) ultra-fine particles used for CH_4 oxidation, Chemical Engineering Journal, v 89, p. 213-221, 2002.

NALBANDIAN, L.; EVDOU, A.; ZASPALIS, V., $La_{1-x}Sr_xMO_3$ ($M = Mn, Fe$) perovskites as materials for thermochemical hydrogen production in conventional and

membrane reactors, International Journal of Hydrogen Energy, v 34, p. 7162-7172, 2009.

NERI, G.; VISCO, A. M.; GALVAGNO, S.; DONATO, A.; PANZALORTO, M., Au/iron oxide catalysts: temperature programmed reduction and X-ray diffraction characterization, Thermochimica Acta, v 329, p. 39-46, 1999.

PARVARV, M.; JAZAVERI, S. H.; TAEB, A.; PETIT, C.; KIENNEMANN, A., Promotion of active nickel catalysts in methane dry reforming reaction by aluminum addition, Catalysis Communications, v 2, p. 357-362, 2001.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G., Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, Chemical Reviews, v 101, p. 1981-2018, 2001.

PECCHI, G.; REYES, P.; AMORA, R.; CAMPOS, C.; CADUS, L. E.; BARBERO B. P., Effect of the preparation method on the catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, Catalysis Today, v 133-135, p. 420-427, 2008.

PERKINS, C.; WEIMER, A. W., Likely near-term solar-thermal water splitting technologies, International Journal of Hydrogen Energy, v 29, p. 1587-1599, 2004.

PETER, M.; RAGER, J.; SCHURR, C.; ALDINGER, F., Phase relations and homogeneity region of $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$ at 1200°C in air, International Journal of Inorganic Materials, v 3, p. 733-736, 2001.

PIETRI, E.; BARRIOS, A.; GONZALEZ, O.; GOLDWASSER, M. R.; PÉREZ-ZURITA, M. J.; CUBEIRO, M. L.; GOLDWASSER, J.; LECLERCQ, L.; LECLERCQ, G.; GINGEMBRE, L., Perovskites as catalysts precursors for methane reforming: Ru based catalysts, Studies in Surface Science and Catalysis, v 136, p. 381-386, 2001.

POPA, M.; FRANTTI, J.; KAKIHANA, M., Characterization of LaMeO_3 (Me: Mn, Co, Fe) perovskite powders obtained by polymerizable complex method, Solid State Ionics, v. 154-155, p. 135-141, 2002

PORTA, P.; CIMINO, S., DE ROSSI, SERGIO.; FATICANTI, M.; MINELLI, G.; PETTITI, M., AFeO₃ (A = La, Nd, Sm) and LaFe_{1-x}Mg_xO₃ perovskites: structural and redox properties, Materials Chemistry and Physics, v 71, p. 165-173, 2001.

RAVEAU, B., The perovskite history: More than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magnetoresistance via high T_C superconductivity, Progress in Solid State Chemistry, v 35, p. 171-173, 2007.

RIVAS, M. E.; HORI, C. E.; FIERRO, J. L. G.; GOLDWASSER, M. R.; GRIBOVAL-CONSTANT. A., H₂ production from CH₄ decomposition: Regeneration capability and performance of nickel and rhodium oxide catalysts, Journal of Power Sources, v 184, p. 265-275, 2008.

RYDEN, M.; LYNGFELT, A.; MATTISSON, T.; CHEN, D.; HOLMEN, A.; BJORGUM, E., Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming; La_xSr_{1-x}Fe_yCo_{1-y}O_{3-δ} perovskites and mixed-metal oxides of NiO, Fe₂O₃ and Mn₃O₄, International Journal of Greenhouse Gas Control, v 2, p. 21-36, 2008.

SHU, J.; KALIAGUINE, S.; Well-dispersed perovskite-type oxidation catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, v 16, p. L303-L308, 1998.

STEINFELD, A., Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions, International Journal of Hydrogen Energy, v 27, p. 611-619, 2002.

STEINFELD, A.; SANDERS, S.; PALUMBO, R., Design aspects of solar thermochemical engineering – a case study: two-step water-splitting cycle using the Fe₃O₄/FeO redox system, Solar Energy, v 65, p. 43-53, 1999.

TAMAURA, Y.; STEINFELD, A.; KUHN, P.; EHRENSBERGER, H., Production of solar hydrogen by a novel, 2-step, water-splitting thermochemical cycle, Energy, v 20, p. 325-330, 1995.

TAMAURA, Y.; KANEKO, H., Oxygen-releasing step of ZnFe₂O₄/(ZnO + Fe₃O₄)-system in air using concentrated solar energy for solar hydrogen production, Solar Energy, v 78, p. 616-622, 2005.

TAMAURA, Y.; HASEGAWA, N.; KOJIMA, M.; UEDA, Y.; AMANO, H.; TSUJI, M.; Water splitting with the Mn(II)-ferrite–CaO–H₂O system at 1273K, Energy, v 23, p. 879-886, 1998.

TANAKA, H.; MISONO, M., Advances in designing perovskite catalysts, Current Opinion in Solid State and Materials Science, v 5, p. 381-387, 2001.

TEJUCA L. G., FIERRO J. L. G., TASCÓN J. M. D., Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides, Adv. Catal., v. 36, p 237-328, 1989.

TROVARELLI A.; LEITENBURG C.; BOARO M.; DOLCETTI G., The utilization of ceria in industrial catalysis, Catalysis Today, v 50, p. 353-367, 1999.

UTAKA, T.; AL-DREES, S. A.; UEDA, J.; IWASA, Y.; TAKEGUCHI, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K., Partial oxidation of methane over Ni catalysts based on hexaalminate- or perovskite-type oxides, Applied Catalysis A: General, v 247, p. 125-131, 2003.

UTSUMI S.; VALLEJOS-BURGOS F. E.; CAMPOS C. M.; GARCÍA X.; GORDON A. L.; PECCHI G.; RADOVIC L. R., Preparation and characterization of inexpensive heterogeneous catalysts for air pollution control: Two case studies, Catalysis Today, v 123, p. 208-217, 2007.

VALDERRAMA, G.; GOLDWASSER, M.R.; URBINA, C.; TATIBOUËT, J.M.; BARRAULT, J.; BATOIOT-DUPEYRAT, C.; MARTÍNEZ, F. , Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides, Catalysis Today, v 107-108, p. 785-791, 2005.

WALLIN M.; CRUISE N.; KLEMENT U.; PALMQVIST A.; SKOGLUNDH M., Preparation of Mn, Fe and Co based perovskite catalysts using microemulsions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v 238, p. 27-35, 2004.

WANG, Y.; ZHU, J.; ZHANG, L.; YANG, X.; LU,L.; WANG, X.; Preparation and characterization of perovskite LaFeO₃ nanocrystals, Materials Letters, v 60, p. 1767-1770, 2006.

XIAOPING, D.; YU, C.; LI, R.; WU, Q.; SHI, K.; HAO, Z.; Effect of calcination temperature and reaction conditions on methane partial oxidation using lanthanum-based perovskite as oxygen donor, J. Rare Earths, v. 26, p 341-346, 2008.

YANG, M.; XU, A.; DU, H.; SUN, C.; LI, C.; Removal of salicylic acid on perovskite-type oxide LaFeO₃ catalyst in catalytic wet air oxidation process, Journal of Hazardous Materials, v139, p. 86-92, 2007.

ZHANG R., ALAMDARI H., KALIAGUINE S., Fe-based perovskites substituted by copper and palladium for NO + CO reaction, Journal of Catalysis, v. 242, p 241-253, 2006.

APÊNDICE A

PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

CÁLCULO PARA A PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Dados gerais:

Peso molecular dos elementos químicos:

$$\text{La} = 138,91\text{g/mol}$$

$$\text{Ce} = 140,12\text{g/mol}$$

$$\text{Fe} = 55,85\text{g/mol}$$

$$\text{Sr} = 87,62\text{g/mol}$$

$$\text{O} = 16,0\text{g/mol}$$

$$\text{N} = 14,0\text{g/mol}$$

1 – Preparação do catalisador LaFeO_3

$$\text{PM do LaFeO}_3 = 242,76\text{g/mol}$$

Base de cálculo: 1,0g de catalisador

Cálculo para Lantânia

$$242,76\text{g de LaFeO}_3 \dots\dots\dots 138,91\text{g La}$$

$$1,0\text{g de LaFeO}_3 \dots\dots\dots \text{X}$$

$$\text{X} = 0,5722\text{g de La/g}_{\text{CAT}}$$

$$433,01\text{g La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 138,91\text{g La}$$

$$\text{Y} \dots\dots\dots 0,5722\text{g La}$$

$$\text{Y} = 1,7837\text{g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Pureza:

$$1,7837\text{g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 99\%$$

$$\text{Z} \dots\dots\dots 100\%$$

$$\text{Z} = 1,8017\text{g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Cálculo para Ferro

$$242,76\text{g de LaFeO}_3 \dots\dots\dots 55,85\text{g de Fe}$$

$$1,0\text{g de LaFeO}_3 \dots\dots\dots \text{X}$$

$$\text{X} = 0,2301\text{g de Fe/g}_{\text{CAT}}$$

$$404,00\text{g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \dots 55,85\text{g Fe}$$

$$\text{Y} \dots\dots\dots 0,2301\text{g Fe}$$

$$\text{Y} = 1,6645\text{g de Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

Pureza:

$$1,7837\text{g de Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 99,5\%$$

$$\text{Z} \dots\dots\dots 100\%$$

$$\text{Z} = 1,6725\text{g de Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

Adicionar todos os reagentes pesados em 60 mL de água destilada para completa dissolução dos mesmos.

2 – Preparação do catalisador $\text{La}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{FeO}_3$

PM do $\text{La}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{FeO}_3$ = 241,48g/mol

Base de cálculo: 1,0g de catalisador

Cálculo para Lantânia

241,48g $\text{La}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{FeO}_3$ 135,44g La

1,0g de $\text{La}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{FeO}_3$ X

X = 0,5609g de La/g_{CAT}

433,01g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$... 138,91g La

Y 0,5609g La

Y = 1,7484g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

1,7484g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%

Z 100%

Z = 1,7660g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo para Estrôncio

241,48 g $\text{La}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{FeO}_3$ 2,19 g Sr

1,0 g de $\text{La}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{FeO}_3$ X

X = 0,00906 g de Sr/g_{CAT}

211,62 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$... 87,62 g Sr

Y 0,00906 g Sr

Y = 0,0219 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Pureza:

0,0219 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 99%

Z 100%

Z = 0,0221 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Cálculo para Ferro

241,48g $\text{La}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{FeO}_3$ 55,85g Fe

1,0g de $\text{La}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{FeO}_3$ X

X = 0,2313g de Fe/g_{CAT}

404,00g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$... 55,85g Fe

Y 0,2313g Fe

Y = 1,6730g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

1,7837g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 99,5%

Z 100%

Z = 1,6814g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Adicionar todos os reagentes pesados em 60 mL de água destilada para completa dissolução dos mesmos.

3 – Preparação do catalisador $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{FeO}_3$

PM do $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{FeO}_3 = 240,20 \text{ g/mol}$

Base de cálculo: 1,0g de catalisador

Cálculo para Lantânia

240,20g $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{FeO}_3 \dots 131,96\text{g La}$

1,0g de $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{FeO}_3 \dots \text{X}$

$\text{X} = 0,5494 \text{ g de La/g}_{\text{CAT}}$

433,01g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 138,91\text{g La}$

$\text{Y} \dots 0,5494\text{g La}$

$\text{Y} = 1,7126 \text{ g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

1,7126 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 99\%$

$\text{Z} \dots 100\%$

$\text{Z} = 1,7299 \text{ g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo para Estrôncio

240,20 g $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{FeO}_3 \dots 4,38 \text{ g Sr}$

1,0 g de $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{FeO}_3 \dots \text{X}$

$\text{X} = 0,0182 \text{ g de Sr/g}_{\text{CAT}}$

211,62 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \dots 87,62 \text{ g Sr}$

$\text{Y} \dots 0,0182 \text{ g Sr}$

$\text{Y} = 0,0439 \text{ g de Sr}(\text{NO}_3)_2$

Pureza:

0,0439 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \dots 99\%$

$\text{Z} \dots 100\%$

$\text{Z} = 0,0443 \text{ g de Sr}(\text{NO}_3)_2$

Cálculo para Ferro

240,20g $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{FeO}_3 \dots 55,85\text{g Fe}$

1,0g de $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{FeO}_3 \dots \text{X}$

$\text{X} = 0,2325 \text{ g de Fe/g}_{\text{CAT}}$

404,00g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \dots 55,85\text{g Fe}$

$\text{Y} \dots 0,2325 \text{ g Fe}$

$\text{Y} = 1,6818 \text{ g de Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

1,6818 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \dots 99,5\%$

$\text{Z} \dots 100\%$

$\text{Z} = 1,6988 \text{ g de Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Adicionar todos os reagentes pesados em 60 mL de água destilada para completa dissolução dos mesmos.

4 – Preparação do catalisador $\text{La}_{0,975}\text{Ce}_{0,025}\text{FeO}_3$

PM do $\text{La}_{0,975}\text{Ce}_{0,025}\text{FeO}_3 = 242,79 \text{ g/mol}$

Base de cálculo: 1,0g de catalisador

Cálculo para Lantânia

242,79g $\text{La}_{0,975}\text{Ce}_{0,025}\text{FeO}_3 \dots 135,44 \text{ g La}$

1,0g de $\text{La}_{0,975}\text{Ce}_{0,025}\text{FeO}_3 \dots \text{X}$

$\text{X} = 0,5578 \text{ g de La/g}_{\text{CAT}}$

433,01g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 138,91 \text{ g La}$

$\text{Y} \dots 0,5578 \text{ g La}$

$\text{Y} = 1,7387 \text{ g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

1,7387g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 99\%$

$\text{Z} \dots 100\%$

$\text{Z} = 1,7563 \text{ g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo para Cério

242,79g $\text{La}_{0,975}\text{Ce}_{0,025}\text{FeO}_3 \dots 3,503 \text{ g Ce}$

1,0g de $\text{La}_{0,975}\text{Ce}_{0,025}\text{FeO}_3 \dots \text{X}$

$\text{X} = 0,0144 \text{ g de Ce/g}_{\text{CAT}}$

548,21g $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \dots 140,12 \text{ g Ce}$

$\text{Y} \dots 0,0144 \text{ g Ce}$

$\text{Y} = 0,0563 \text{ g de NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

0,0563 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 99\%$

$\text{Z} \dots 100\%$

$\text{Z} = 0,0569 \text{ g de NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Cálculo para Ferro

242,79g $\text{La}_{0,975}\text{Ce}_{0,025}\text{FeO}_3 \dots 55,85 \text{ g Fe}$

1,0g de $\text{La}_{0,975}\text{Ce}_{0,025}\text{FeO}_3 \dots \text{X}$

$\text{X} = 0,2300 \text{ g de Fe/g}_{\text{CAT}}$

404,00g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \dots 55,85 \text{ g Fe}$

$\text{Y} \dots 0,2300 \text{ g Fe}$

$\text{Y} = 1,6637 \text{ g de Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

1,6637g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \dots 99,5\%$

$\text{Z} \dots 100\%$

$\text{Z} = 1,6805 \text{ g de Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Adicionar todos os reagentes pesados em 60 mL de água destilada para completa dissolução dos mesmos.

5 – Preparação do catalisador $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{FeO}_3$

PM do $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{FeO}_3 = 242,82\text{g/mol}$

Base de cálculo: 1,0g de catalisador

Cálculo para Lantânia

242,82g $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{FeO}_3$ 131,96 g La

1,0g de $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{FeO}_3$ X

X = 0,5435 g de La/g_{CAT}

433,01g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$... 138,91 g La

Y 0,5435 g La

Y = 1,6941 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

1,6941 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%

Z 100%

Z = 1,7112 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo para Cério

242,82g $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{FeO}_3$ 7,006 g Ce

1,0g de $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{FeO}_3$ X

X = 0,0288 g de Ce/g_{CAT}

548,21g $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$... 140,12 g Ce

Y 0,0288 g Ce

Y = 0,1129 g de $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

0,1129 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%

Z 100%

Z = 0,1140 g de $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Cálculo para Ferro

242,82g $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{FeO}_3$ 55,85 g Fe

1,0g de $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{FeO}_3$ X

X = 0,2300 g de Fe/g_{CAT}

404,00g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$... 55,85 g Fe

Y 0,2300 g Fe

Y = 1,6638 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

1,6638 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 99,5%

Z 100%

Z = 1,6806 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Adicionar todos os reagentes pesados em 60 mL de água destilada para completa dissolução dos mesmos.

APÊNDICE B

CURVA DE SATURAÇÃO DA ÁGUA

Curva de saturação da água obtida pelo software livre de Simulador de Processos COCO.

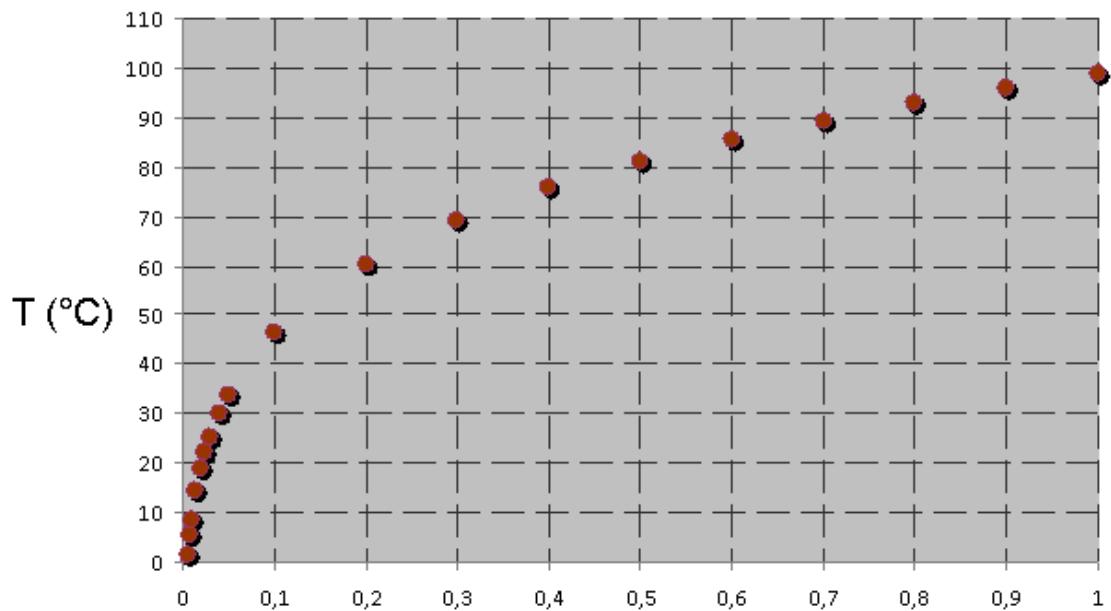


Figura 1 – Curva de Saturação da água para todas as faixas de composição.

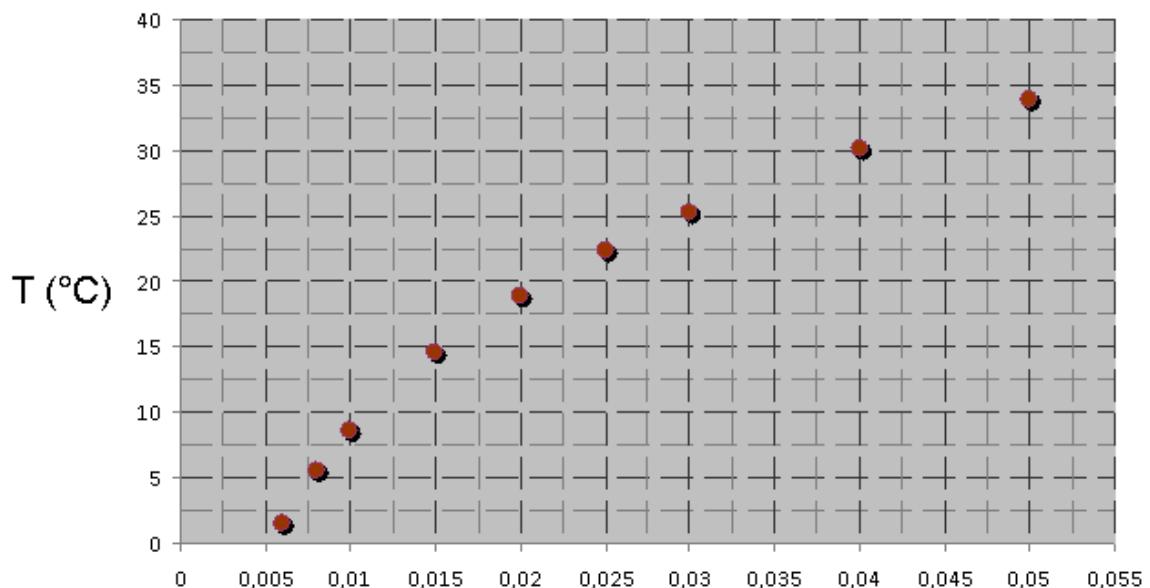


Figura 2 – Curva de saturação da água para composições iniciais.

APÊNDICE C

PARÂMETROS DE REDE E VOLUME DE CÉLULA

1 - Tabelas contendo os índices hkl e os valores de 2θ obtidos por ajuste de curvas no software Oringin 7.0, utilizados para determinação dos parâmetros de rede e do volume de célula unitária dos óxidos tipo perovskitas.

Tabela 1 – Valores de 2θ obtidos a partir ajuste de curva na análise de DRX.

(hkl)	2θ				
	LFO	LSFO25	LSFO50	LCFO25	LCFO50
(121)	32,218	32,203	32,212	32,195	32,201
(240)	57,440	57,431	57,446	57,417	57,418
(202)	46,204	46,199	46,212	46,182	46,189
(220)	39,734	39,725	39,736	39,714	39,717
(242)	67,402	67,389	67,419	67,383	67,378

2 - Resultados gerados para obtenção dos parâmetros de rede e volume de célula a partir dos valores de 2θ da Tabela 1.

- LFO

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995
 sample title: LFO
 refined in orthorhombic system, using wavelength 1.540593 Å
 minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of sigma(2theta) = 0.005 deg
 Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	5.55172	0.00108	0.00465
b	7.85379	0.00097	0.00420
c	5.55357	0.00119	0.00513
cell vol	242.1469	0.0380	0.1641

residuals: standard, average, and maximum deviations:-

sd (2T) = 0.0020 aad (2T) =0.0016 maxdev (2T) =0.0041

sigmafit = 0.6444

students t = 4.32

correlation matrix :

	a	b	c
a	1.000		
b	-0.668	1.000	
c	-0.582	0.120	1.000

Reciprocal cell parameters:

	a*	b*	c*
params	0.1801244	0.1273271	0.1800643
sigma	0.0000349	0.0000158	0.0000385

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	1	2	1	2.77619	2.77653	-0.00034	32.218	32.214	0.004 *
2	2	4	0	1.60302	1.60298	0.00004	57.440	57.441	-0.001
3	2	0	2	1.96319	1.96316	0.00004	46.204	46.205	-0.001
4	2	2	0	2.26666	2.26672	-0.00006	39.734	39.733	0.001
5	2	4	2	1.38827	1.38826	0.00001	67.402	67.403	-0.001

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
1	1	2	1	0.123	1.129	3.017	0.2867	-55.5
limit :				1.000	1.549	2.000		

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	db	dc	dV
2	2	4	0	-9	-36	25	-4
3	2	0	2	-38	58	-56	-78
4	2	2	0	81	-36	-56	-5

- LCFO25

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: LCFO25

refined in orthorhombic system, using wavelength 1.540593 Å

minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of sigma(2theta) = 0.005 deg

Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	5.55404	0.00108	0.00465
b	7.85711	0.00097	0.00420
c	5.55676	0.00119	0.00514
cell vol	242.4898	0.0381	0.1645

residuals: standard, average, and maximum deviations:-

sd (2T) = 0.0191 aad (2T) = 0.0120 maxdev (2T) = 0.0397

sigmapit = 6.0482

students t = 4.32

correlation matrix :

	a	b	c
a	1.000		
b	-0.668	1.000	
c	-0.582	0.120	1.000

Reciprocal cell parameters:

	a*	b*	c*
params	0.1800492	0.1272732	0.1799610
sigma	0.0000349	0.0000158	0.0000385

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	1	2	1	2.78115	2.77780	0.00334	32.159	32.199	-0.040 *
2	2	4	0	1.60360	1.60366	-0.00005	57.417	57.415	0.002
3	2	0	2	1.96408	1.96413	-0.00005	46.182	46.181	0.001
4	2	2	0	2.26775	2.26767	0.00009	39.714	39.716	-0.002
5	2	4	2	1.38862	1.38890	-0.00028	67.383	67.367	0.016

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
1	1	2	1	0.123	-2.980	-7.965	1.0654	-82.4
limit :				1.000	1.549	2.000		

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	db	dc	dV
1	1	2	1	144	-215	-196	-259
2	2	4	0	13	52	-37	6
3	2	0	2	55	-83	80	113
4	2	2	0	-116	52	80	7
5	2	4	2	-330	494	449	593

- LCFO50

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: LCFO50

refined in orthorhombic system, using wavelength 1.540593 Å

minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of sigma(2theta) = 0.005 deg

Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	5.55400	0.00108	0.00465
b	7.85652	0.00097	0.00420
c	5.55487	0.00119	0.00513
cell vol	242.3873	0.0380	0.1643

residuals: standard, average, and maximum deviations:-

sd (2T) = 0.0010 aad (2T) = 0.0007 maxdev (2T) = 0.0019

sigmfit = 0.3048

students t = 4.32

correlation matrix :

	a	b	c
a	1.000		
b	-0.668	1.000	
c	-0.582	0.120	1.000

Reciprocal cell parameters:

	a*	b*	c*
params	0.1800505	0.1272828	0.1800222
sigma	0.0000349	0.0000158	0.0000385

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	1	2	1	2.77761	2.77746	0.00016	32.201	32.203	-0.002 *
2	2	4	0	1.60358	1.60357	0.00001	57.418	57.418	-0.000
3	2	0	2	1.96380	1.96379	0.00001	46.189	46.189	-0.000
4	2	2	0	2.26759	2.26760	-0.00001	39.717	39.717	0.000
5	2	4	2	1.38871	1.38873	-0.00002	67.378	67.377	0.001

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
1	1	2	1	0.123	-0.889	-2.376	0.1672	-45.1
5	2	4	2	0.655	1.885	1.368	0.2543	-16.6
limit :				1.000	1.549	2.000		

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	db	dc	dV
5	2	4	2	-22	33	30	39

- LSFO25

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: LSFO25

refined in orthorhombic system, using wavelength 1.540593 Å

minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of sigma(2theta) = 0.005 deg

Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	5.55241	0.00108	0.00465
b	7.85558	0.00097	0.00420
c	5.55448	0.00119	0.00513
cell vol	242.2719	0.0380	0.1643

residuals: standard, average, and maximum deviations:-
 sd (2T) = 0.0024 aad (2T) = 0.0019 maxdev (2T) = 0.0048
 sigmafit = 0.7673
 students t = 4.32

correlation matrix :

	a	b	c
a	1.000		
b	-0.668	1.000	
c	-0.582	0.120	1.000

Reciprocal cell parameters:

	a*	b*	c*
params	0.1801019	0.1272980	0.1800350
sigma	0.0000349	0.0000158	0.0000385

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	1	2	1	2.77745	2.77704	0.00040	32.203	32.208	-0.005 *
2	2	4	0	1.60325	1.60329	-0.00004	57.431	57.429	0.002
3	2	0	2	1.96339	1.96344	-0.00005	46.199	46.198	0.001
4	2	2	0	2.26715	2.26708	0.00007	39.725	39.726	-0.001
5	2	4	2	1.38851	1.38852	-0.00001	67.389	67.388	0.001

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
1	1	2	1	0.123	-1.057	-2.824	0.3622	-52.8
limit :				1.000	1.549	2.000		

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	db	dc	dV
2	2	4	0	11	44	-31	6
3	2	0	2	47	-71	69	96
4	2	2	0	-100	44	69	6

- LSFO50

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: LSFO50

refined in orthorhombic system, using wavelength 1.540593 Å

minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of sigma(2theta) = 0.005 deg

Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	5.55175	0.00108	0.00465
b	7.85261	0.00097	0.00420
c	5.55170	0.00119	0.00512
cell vol	242.0306	0.0379	0.1640

residuals: standard, average, and maximum deviations:-

sd (2T) = 0.0039 aad (2T) = 0.0031 maxdev (2T) = 0.0072

sigmfit = 1.2265

students t = 4.32

correlation matrix :

	a	b	c
a	1.000		
b	-0.668	1.000	
c	-0.582	0.120	1.000

Reciprocal cell parameters:

	a*	b*	c*
params	0.1801233	0.1273462	0.1801250
sigma	0.0000349	0.0000158	0.0000385

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	1	2	1	2.77669	2.77609	0.00060	32.212	32.219	-0.007 *
2	2	4	0	1.60286	1.60282	0.00004	57.446	57.448	-0.002
3	2	0	2	1.96287	1.96283	0.00004	46.212	46.213	-0.001
4	2	2	0	2.26655	2.26661	-0.00006	39.736	39.735	0.001
5	2	4	2	1.38797	1.38805	-0.00008	67.419	67.415	0.004

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
5	2	4	2	0.655	2.311	1.677	0.8882	-27.6
limit :				1.000	1.549	2.000		

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	db	dc	dV
1	1	2	1	26	-39	-35	-47
2	2	4	0	-9	-39	28	-5
3	2	0	2	-42	63	-61	-86
4	2	2	0	88	-39	-61	-5
5	2	4	2	-93	139	127	167