

ESTUDO DA OXIDAÇÃO TOTAL DO ETANOL USANDO ÓXIDOS TIPO PEROVSKITA LaBO_3 (B= Mn, Ni, Fe)

Ana Brígida Soares*

Centro de Ciências e Tecnologias Químicas, Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo, CP 5139, 29040-780 Vitória – ES. Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 28015-620 Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil

Paulo Roberto Nagipe da Silva

Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Av. Alverto Lamego, 2000, 28015-620 Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil

Jair C. C. Freitas

Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Campus de Goiabeiras, 29060-400 Vitória-ES, Brasil

Clara Muniz de Almeida

Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente, 225, 22453-900 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 16/11/05; aceito em 1/3/07; publicado na web em 30/7/07

STUDY OF TOTAL OXIDATION OF ETHANOL USING THE PEROVSKITE-TYPE OXIDES LaBO_3 (B= Mn, Ni, Fe). The present work investigated the effect of coprecipitation-oxidant synthesis on the specific surface area of perovskite-type oxides LaBO_3 (B= Mn, Ni, Fe) for total oxidation of ethanol. The perovskite-type oxides were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption (BET method), thermogravimetric analysis (TGA-DTA), TPR and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Through method involving the coprecipitation-oxidant was possible to obtain catalysts with different BET specific surface areas, of 33-51 m^2/g . The results of the catalytic test confirmed that all oxides investigated in this work have specific catalytic activity for total oxidation of ethanol, though the temperatures for total conversion change for each transition metal.

Keywords: perovskites; oxidation; ethanol.

INTRODUÇÃO

Há uma crescente necessidade de aprimorar os processos de produção industrial, racionalizar as formas de utilização de energia e desenvolver métodos de obtenção de produtos com menor impacto ao meio ambiente, levando desta forma a inovações tecnológicas que passam obrigatoriamente pelo desenvolvimento de catalisadores¹. Essa necessidade deve-se ao fato de que cerca de 90% dos produtos de transformação da indústria química utilizam catalisadores em alguma etapa de sua produção². Essa utilização é, ainda, superior quando se consideram as reações de controle ambiental^{1,3}.

O etanol é muito usado na geração de energia, principalmente como combustível em veículos automotores, que produzem altas emissões de aldeídos (principalmente formaldeído e acetaldeído). Estes compostos, quando emitidos diretamente para a atmosfera, participam como precursores de reações fotoquímicas, produzindo ácido nítrico e nitrato de peroxiacetila (PAN), entre outros. Esses compostos são, em geral, fitotóxicos ou irritantes para os olhos e vias respiratórias⁴.

A combustão catalítica constitui uma alternativa mais conveniente para eliminar compostos orgânicos, em baixas concentrações, em fase de vapor. As principais vantagens deste processo, comparado com outras formas de descontaminação, são a alta eficiência em baixas concentrações de poluentes, pouco consumo de energia, uso de unidade de depuração de pequeno porte e baixa produção de poluentes secundários, principalmente óxido de nitrogênio⁵. A uti-

lização de catalisadores em veículos automotores é um importante exemplo do emprego de processos catalíticos no controle da emissão de poluentes³.

As perovskitas, cujo nome deriva do titanato de cálcio CaTiO_3 , são estruturas com fórmula ABX_3 . Em geral são materiais cerâmicos que combinam elementos metálicos com não-metálicos, usualmente oxigênio⁶. Os mais numerosos e interessantes compostos com a estrutura da perovskita são os óxidos, porém alguns carbetos, nitretos, haletos e hidretos também cristalizam com essa estrutura. Os óxidos com esta estrutura apresentam a fórmula geral ABO_3 (sendo o cátion A maior que B) e demonstram alta atividade catalítica e boa estabilidade térmica até temperaturas da ordem de 1000 °C⁷.

As propriedades catalíticas dos óxidos tipo perovskita (OTPs) são estudadas desde a década de 50 e esses materiais têm sido empregados em reações de oxidação total de hidrocarbonetos^{8,9}, $\text{CO}^{10,11}$, COVs (compostos orgânicos voláteis)¹²⁻¹⁴ e COVC (compostos orgânicos voláteis clorados)¹⁵. A larga diversidade das propriedades que esses compostos exibem deve-se à possibilidade de síntese dos OTPs pela substituição parcial de cátions na posição A e B, originando compostos substituídos que seguem a fórmula $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$ ¹⁶. Essas características são responsáveis pela grande variedade de reações nas quais são usados como catalisadores. Outro aspecto importante das perovskitas está relacionado à estabilidade do estado de oxidação e/ou estado de oxidação pouco comum na estrutura cristalina, que pôde ser percebido pela descoberta do Cu^{+2} e Cu^{+3} na estrutura La-Ba-Cu, que favoreceu o desenvolvimento de perovskitas e, conseqüentemente, a supercondutividade a altas temperaturas¹⁷.

*e-mail: brigida@cefetes.br

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

No óxido tipo perovskita ABO_3 , A é o cátion maior que B, o cátion B está hexacoordenado e o cátion A é dodecacoordenado com os ânions oxigênio. Na estrutura da perovskita o cátion B ocupa a posição central no cubo e o cátion A localiza-se no centro do octaedro. Desvios da estrutura cúbica ideal, como ortorrômbica, romboédrica, tetragonal, monoclínica e triclínica, são conhecidos, mas os três últimos casos são mais raros de ocorrer. As estruturas ortorrômbica e romboédrica são mais comuns¹⁶. De acordo com a literatura, sabe-se que poucos óxidos tipo perovskita apresentam estrutura cúbica simples à temperatura ambiente, apesar de muitos assumirem esta estrutura a temperaturas mais elevadas¹⁸.

O presente trabalho enfoca a síntese, caracterização e avaliação catalítica das perovskitas preparadas pelo método desenvolvido por Barnard e colaboradores¹⁹ na oxidação do etanol. Foram utilizadas perovskitas de lantânio à base de vários metais de transição, tais como ferro, níquel e manganês, comparando-se a atividade específica das perovskitas de acordo com o metal empregado em sua síntese.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos catalisadores

Inicialmente, foram preparadas as soluções de 100 mL do sal do metal de transição (Tabela 1) e 100 mL de nitrato de lantânio contendo 20 mmol de cada um desses sais. Posteriormente, em outro recipiente, preparou-se uma solução oxidante contendo 7 g de hidróxido de sódio em hipoclorito de sódio (3,5 M; 30 mL).

Em seguida, sob atmosfera inerte de nitrogênio, adicionou-se, gota a gota e sob constante agitação, a solução dos sais na mistura oxidante. A agitação requerida foi obtida através da passagem de um fluxo elevado de nitrogênio pela solução. O emprego da atmosfera inerte é necessário para minimizar a formação de carbonato no produto final. Tem sido constatado que o CO_2 proveniente do ar atmosférico, sorve-se facilmente sobre os géis de hidróxido de metais de terras raras, formando carbonatos. O gel obtido foi lavado três vezes com 100 mL de água deionizada. A cada lavagem, o gel foi separado da fase líquida por filtração. Procedeu-se, então, à lavagem com acetona, aproximadamente 300 mL, sendo cada etapa de 100 mL. O material preparado foi seco à temperatura ambiente, calcinado inicialmente durante 1 h a 400 °C e mais 1 h a 600 °C.

Tabela 1. Sal do metal usado no preparo do respectivo óxido tipo perovskita

Perovskita	Sal do metal
$LaMnO_3$	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$
$LaNiO_3$	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
$LaFeO_3$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Caracterização físico química

Difração de raios-X

A identificação da fase do catalisador foi conduzida em um difratômetro de raios-X do tipo URD 65 - Rich Seifert & Co. As condições usadas foram: radiação $Cu K\alpha$, filtro Ni, 30 kV, 40 mA, varredura 0,05 (2 θ)/5 s. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do JCPDS.

BET

As medidas de fisissorção foram realizadas em um equipamento do tipo Autosorb 1C da Quantachrome. A área superficial BET foi determinada por meio da adsorção de nitrogênio a 77 K e pressão relativa na faixa de 0,05 (p/p^0) a 0,20, considerando-se para a molécula de nitrogênio uma área de 0,162 nm². Antes das medidas de adsorção, as amostras foram degaseificadas em vácuo de 10⁻⁶ torr a 573 K por 1 h.

Análise térmica ATD - ATG

Os catalisadores foram analisados na forma de pó, por ATD (análise térmica diferencial) e ATG (análise termogravimétrica) nos equipamentos DSC-50, TGA-50 da Shimadzu e TA Instruments, variando-se da temperatura ambiente (15 min) até 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 1,2 L/h.

XPS

Para as análises de XPS foi utilizado um analisador de elétrons modelo VGESCALAB MKII, com uma resolução de aproximadamente 1,0 eV na linha $3d_{5/2}$ da Ag, montado em uma câmara de ultra alto vácuo mantida à pressão de aproximadamente 3×10^{-8} torr. Nessa câmara, também foi instalado um canhão de raios-X com anodo duplo de Mg e Al. Para as medidas apresentadas, foi utilizado raio-X proveniente do anodo de Mg. As medidas foram tomadas com um ângulo de saída perpendicular à superfície da amostra.

TPR

As análises foram realizadas em um microrreator de leito fixo operando em pressão atmosférica. Pesaram-se 200 mg do catalisador, que foi colocado no reator, sendo aquecido a uma taxa de 10 °C/min até 600 °C, em que permaneceu por mais 1 h e 30 min, sendo alimentado por uma mistura redutora com a seguinte composição: 3% de H_2 (v/v) e N_2 (balanço). O fluxo da mistura reacional foi de 1,8 L/h.

Teste catalítico

As medidas de atividade foram realizadas em um microrreator de leito fixo de vidro, com 6 mm de d.i. operando à pressão atmosférica. O microrreator foi colocado em um forno elétrico também vertical com altura de 250 mm e a temperatura do catalisador foi monitorada por um termopar de chromel - alumel associado a um programador linear de temperatura. O catalisador é pré-tratado por 1 h e 20 min a 400 °C, sendo alimentado por uma mistura padrão com a seguinte composição: O_2 (20 \pm 0,5)% e N_2 (80 \pm 0,5)%. O fluxo da mistura reacional foi de 1,8 L/h. Os produtos foram analisados em linha por cromatografia gasosa (Finnigam 9001) com detector de ionização de chama para análise dos compostos orgânicos e coluna empacotada do tipo Carbowax 20M de 3 m de comprimento e 1/8" de diâmetro, utilizando nitrogênio como gás de arraste com fluxo de 1,5 L/h. Os fluxos de hidrogênio e ar sintético foram de 0,9 e 10,5 L/h, respectivamente. O dióxido de carbono proveniente da oxidação do etanol foi monitorado através de um analisador FTIR (Hartmann and Braun URAS 14).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na preparação dos óxidos tipo perovskita $LaMnO_3$, $LaNiO_3$ e $LaFeO_3$ empregou-se um método de coprecipitação-oxidante, desenvolvido anteriormente por Barnard e colaboradores¹⁹ na preparação de catalisadores $LaCoO_3$ e modificado por da Silva¹⁰.

Na preparação das amostras em meio alcalino, devido à presença de hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio como agentes

oxidantes, obteve-se provavelmente LaBOH (B= Mn, Fe ou Ni) conforme descrito por Vydiyasagar e colaboradores²⁰ como sendo o hidróxi-gel que, posteriormente, é desidratado.

A vantagem deste método em relação a outros é que a desidratação do gel formado é realizada a baixas temperaturas, devido à desidratação inicial em presença de acetona. Tal desidratação controlada de hidrogéis, usando água e um solvente miscível, já mostrou resultados positivos na obtenção de sólidos com elevadas áreas específicas¹⁹.

Os OTPs LaMnO_3 , LaNiO_3 e LaFeO_3 obtiveram as respectivas áreas específicas: 33, 38 e 51 m^2/g .

Os catalisadores, após secos, foram analisados por ATG-DTG.

Em todas as curvas de TG e DTG as amostras apresentaram picos endotérmicos a baixas temperaturas, que correspondem à eliminação de água fisissorvida.

Os picos existentes entre 300 e 400 °C endotérmicos ocorrem pela possível decomposição de carbonato na superfície das amostras. No niquelato de lantânio (LaNiO_3), esta quantidade foi maior quando comparada com os outros catalisadores pelo fato da amostra ter ficado em processo de filtração durante 72 h, devido à formação de grãos muito finos, que dificultaram a filtração e, conseqüentemente, a eliminação de carbonatos pela lavagem com acetona.

Observou-se um pico exotérmico para o LaMnO_3 em aproximadamente 600 °C e picos endotérmicos em 400 e 500 °C para LaNiO_3 e LaFeO_3 , respectivamente. Esses picos correspondem à decomposição do hidróxi-gel e à conseqüente formação da estrutura cristalina dos OTPs. Essa diferença de comportamento ocorre, provavelmente, devido aos diferentes mecanismos de decomposição dos hidróxi-géis.

Os OTPs a baixas temperaturas apresentam estrutura típica da perovskita, que pôde ser confirmada, comparando-se com os arquivos padrões JCPDS e com a literatura²¹⁻²³. Na Tabela 2 é apresentada a estrutura obtida para cada OTP. Nos catalisadores LaNiO_3 e LaFeO_3 percebe-se um pico representado na Figura 1 por (*), referente ao óxido de lantânio (La_2O_3), o que pode indicar um excesso catiônico. No LaNiO_3 verifica-se ainda um pico (*), que parece confirmar a presença de NiO , como foi também observado por outros autores²⁴. A manganita de lantânio (LaMnO_3) não apresentou o pico de La_2O_3 . Possivelmente, esse óxido apresenta vacâncias catiônicas acompanhadas por um excesso de espécies negativas de oxigênio. Esse fato pode originar uma transição espontânea de 15-30% de Mn^{3+} a Mn^{4+} para restabelecer a eletroneutralidade do sistema²⁵.

Tabela 2. Identificação da estrutura cristalina para os OTPs usando o arquivo padrão JCPDS

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

A caracterização da superfície dos catalisadores foi realizada por análise XPS com a utilização de C1s como referência. A Tabela 3 lista os valores das energias de ligação correspondentes para: O 1s, La 3d, Mn 2p, Ni 2p e Fe 2p. Vários trabalhos têm demonstrado que a maioria dos cátions está presente na forma trivalente²⁶.

No caso do catalisador LaMnO_3 (Figura 2), o pico na região de menor energia indica a presença do oxigênio da rede. O espectro XPS do catalisador apresenta a deconvolução do pico O1s em dois picos que correspondem a duas espécies de oxigênio. O pico de menor energia pode ser associado com o oxigênio da rede, enquan-

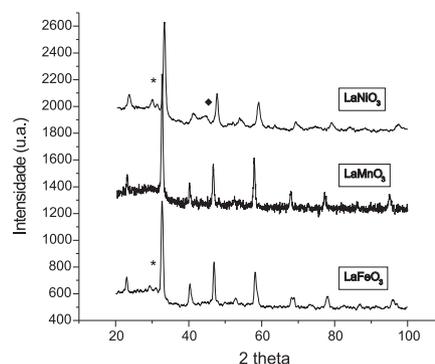


Figura 1. Difratoograma dos óxidos tipo perovskita LaBO_3 (B= Ni, Mn, Fe). * La_2O_3 ♦ NiO

Tabela 3. Resultado de XPS para as perovskitas

Nível	LaMnO_3 (eV)	LaNiO_3 (eV)	LaFeO_3 (eV)
O(1s)	535,25	529,78	529,69
	536,82	531,79	531,70
La(3d)	840,15	835,54	833,99
	844,26	854,14	851,64
B(2p)	648,04	851,45	710,09
	659,50	854,14	723,88
O/La	5,31	4,02	2,93
La/B	0,89	1,56	1,30
B/La	1,12	0,64	0,76
O/ (La + B)	2,50	2,45	1,55

Sendo B o respectivo metal de transição.

to o de maior energia pode ser associado a espécies de oxigênio adsorvido, embora esta fração contenha também oxigênio adsorvido. A fração do oxigênio adsorvido – adsorvido pode ser representada pelas espécies O^- e OH^- ²⁶.

Na literatura²⁶, os valores de energia correspondentes à espécie de oxigênio O^- aparecem em 528,3 e 531,9 eV. O primeiro representa o oxigênio da rede e o segundo a parte adsorvida. Já no caso da espécie OH^- , esses valores passam a 529,7 e 532,2 eV. Convém ressaltar a semelhança dos resultados de energia de ligação para a espécie OH^- com os apresentados neste trabalho, indicando uma maior probabilidade da existência do mesmo.

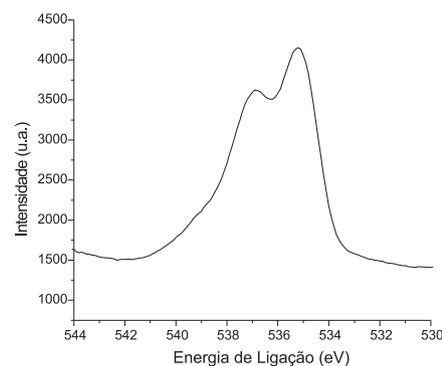


Figura 2. Espectro do nível O1s do catalisador LaMnO_3

O Mn 2p apresenta dois sinais nas regiões características correspondentes a Mn^{3+} e Mn^{4+} .

A razão La/Mn é de 0,89, sugerindo que a fase da manganita de lantânio não é estequiométrica e sim com deficiência em lantânio. Para manter o equilíbrio de cargas, a seguinte conversão pode ser

considerada; $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$, sendo essa mais estável. Para compensar o excesso de cargas positivas que é gerada na perovskita, uma quantidade de oxigênio, maior que a estequiométrica encontrada nessa estrutura. A razão $La/Mn < 1$ provavelmente está indicando que parte do manganês não está incorporada à estrutura da perovskita; encontra-se na forma de óxido segregado e não compo- nendo uma estrutura única (perovskita). Taguchi e colaboradores²⁷ encontraram para o catalisador $LaMnO_3$, dependendo do método de preparação, razões La/Mn que variavam de 1,5 – 2. Entretanto, parte do lantânio não estava incorporado à perovskita, mas se apresentava na forma de óxidos e parte desses óxidos estava carbonatada.

A razão oxigênio-íon metálico total $[O/(La + B)]$ no catalisador $LaMnO_3$ é de aproximadamente 2,5, superior à razão de 1,5 esperada, caso a estequiometria fosse obedecida. Isso comprova que esses materiais possuem excesso de oxigênio que, no caso da manganita, caracteriza a formação de vacâncias catiônicas. Estamos diante de uma manganita com deficiência em lantânio, indicando vacâncias catiônicas que podem ser minimizadas pela transição $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$.

No espectro O1s do $LaNiO_3$ (Figura 3), observam-se dois picos que, assim como no caso do catalisador $LaMnO_3$, podem ser associados ao oxigênio da rede e ao oxigênio absorvido, respectivamente.

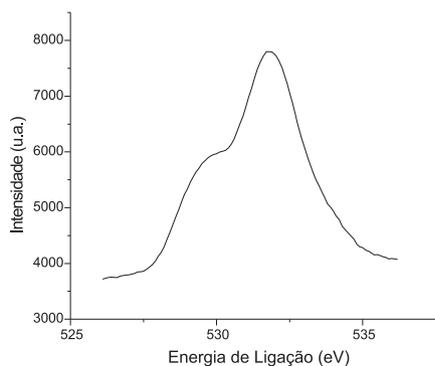


Figura 3. Espectro do nível O1s do catalisador $LaNiO_3$.

Os picos de lantânio e níquel localizam-se na mesma faixa de energia (835-855 eV) havendo sobreposição entre os picos, como foi verificado para o $La3d_{3/2}$ e $Ni2p_{3/2}$. O pico em aproximadamente 870 eV é característico de Ni^{2+} do NiO.

A razão atômica La/Ni na superfície é de aproximadamente 1,6. Isso sugere a presença de excesso de lantânio ou deficiência de níquel na superfície do óxido $LaNiO_3$.

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

Devido a essa grande quantidade de íons positivos na estrutura, existe um excesso de íons oxigênio porém, como se verifica na Figura 3, grande parte desse oxigênio está na rede da estrutura.

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

Para o lantânio, os picos $La 3d_{3/2}$ e $La 3d_{5/2}$ apresentaram as energias de ligação de 833,99 e 851,64 eV, em conformidade com a literatura²⁸. Os picos satélites com alta energia de ligação correspondem ao estado de organização do $La 3d$, resultante da transferência de elétrons da banda de valência do $O 2p$ para o orbital vazio $4f$. Para $Fe2p_{3/2}$ apresenta energia de ligação de 710,9 eV. Os resultados indicam a presença de ferro e lantânio na forma trivalente. Porém, existe um pico de energia superior em 740,65 eV, podendo indicar a presença de Fe^{4+} .

A razão La/Fe é de 1,15, sugerindo, assim como no caso do

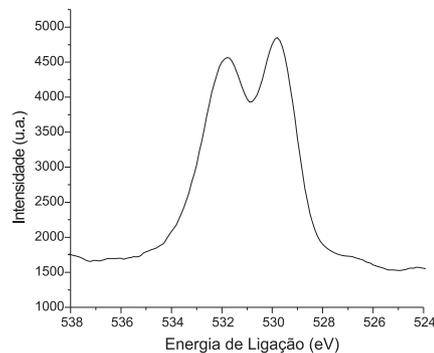


Figura 4. Espectro do nível O1s do catalisador $LaFeO_3$.

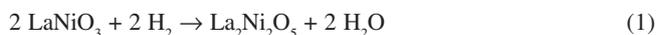
niquelato de lantânio, um excesso de íons lantânio, devido à formação da fase de óxido de lantânio.

Verifica-se um excesso de oxigênio no $LaFeO_3$, como sendo a relação oxigênio-íon metal total $[O/(La + B)]$ superior a 1,5. Alguns autores consideram esse óxido como não-estequiométrico. Segundo Tascon e colaboradores²⁹ ocorre uma grande quantidade de oxigênio, sendo este excesso devido à quantidade de oxigênio não-estequiométrico, para balancear esse excesso, pode haver a formação da espécie Fe^{4+} . Esta relação para o $LaNiO_3$ é de aproximadamente 2,5, o que confirma o excesso de oxigênio.

Para obter informações sobre a redutibilidade das espécies em estudo e identificar a faixa de temperatura de redução dos catalisadores, foram realizadas análises de termorredução com programação de temperatura (TPR).

No caso da manganita de lantânio, observou-se a formação de um único pico, talvez devido a um mecanismo de redução parcial, já que nesta faixa de temperatura (aproximadamente 400 a 580 °C) dificilmente ocorrerá a redução total da espécie de Mn de grau de oxidação (+4)⁷. O pico provavelmente se refere à redução do oxigênio δ , não-estequiométrico, acompanhado da redução de Mn^{4+} a Mn^{3+} , como foi averiguado por Lee e colaboradores³⁰. Para a redução de Mn^{3+} para Mn^{2+} seria necessária uma temperatura superior 700 °C, gerando um outro pico de redução que não foi observado devido à limitação de temperatura.

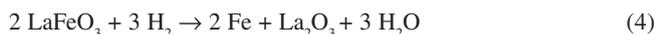
No caso do $LaNiO_3$ foi observado um pequeno ombro formado em aproximadamente 451 °C, que corresponde à formação da espécie $La_2Ni_2O_5$, ou seja, resulta da redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} , e o segundo pico (600 °C) deve-se à redução do Ni^{2+} a Ni^0 como verificado por outros autores. Essa transformação segundo Lima e Assaf²⁴ ocorre conforme a reação



Esse ombro leva à suposição de que, além da fase perovskita, existe a presença de NiO, que também foi verificado pelos autores supracitados e identificado por difração de raios-X. O primeiro pico corresponde à redução de Ni^{3+} a Ni^{2+} da estrutura perovskita juntamente com a redução do óxido de níquel presente na amostra e o segundo corresponde à redução de Ni^{2+} a Ni^0 do composto $La_2Ni_2O_5$ conforme a Equação 3.

Por fim, no TPR do catalisador $LaFeO_3$ notou-se que o mesmo apresentou uma redução incompleta na faixa de temperatura utilizada. Provavelmente, esse fato está relacionado à estrutura bastante estável apresentada por esse catalisador, necessitando de temperaturas bem mais altas para que a redução ocorra.

Tejuca e colaboradores⁷ observaram apenas um passo na redução do LaFeO₃, levando à formação de Fe⁰ e La₂O₃, conforme a Equação



As medidas de conversão dos catalisadores preparados foram determinadas por meio da seguinte reação



Os resultados da oxidação do etanol relativos a cada catalisador podem ser vistos na Tabela 4, onde se apresenta a porcentagem de conversão em CO₂. Pôde-se constatar, por cromatografia gasosa, a presença de pequenas quantidades de produtos orgânicos, principalmente na região de baixas temperaturas, tais como: etileno, butadieno e acetona. A quantidade de CO₂ foi monitorada como auxílio do URAS, sendo os resultados compatíveis com cromatografia em fase gasosa.

Tabela 4. Conversão do etanol a CO₂ em função da temperatura

Temperatura (°C)	% de conversão de etanol a CO ₂ Catalisador [área (m ² /g)]		
	LaMnO ₃ [38]	LaNiO ₃ [33]	LaFeO ₃ [51]
200	3,5	1,9	2,0
220	6,0	2,3	2,7
230	14,8	4,6	3,3
240	26,7	3,3	1,9
250	100	3,2	1,8
260	100	4,5	2,1
270	100	80,0	2,3
300	100	100	80,0
310	100	100	100

A baixas temperaturas, como 200 °C, os catalisadores apresentam pouca conversão, sendo necessária uma temperatura mais elevada para que a oxidação seja iniciada. Entre 230 e 260 °C há um brusco aumento da conversão total do catalisador LaMnO₃, que pode ser atribuído ao início da ignição da reação. A temperatura em que essa ocorre depende naturalmente da natureza do catalisador.

O catalisador LaMnO₃ apresenta-se como o que possui maior atividade específica para esta reação, visto que apresenta uma conversão de 100% em 250 °C, enquanto os outros catalisadores apresentaram a mesma conversão em temperaturas superiores a 300 °C. Esta particularidade do catalisador LaMnO₃ pode ser atribuída a sua afinidade pelas espécies oxigenadas, conforme observado por XPS das espécies de oxigênio, tanto adsorvidas como oxigênio da rede. De outro lado, para manter a eletroneutralidade das manganitas de lantânio surge a possibilidade de Mn⁺³ ser oxidado a Mn⁺⁴.

Segundo Blausin-Aubé e colaboradores³¹, o primeiro passo da oxidação dos compostos orgânicos inicia-se com a quimissorção dissociativa do composto orgânico, que envolve a quebra das ligações fracas C-H formando radicais. A presença de oxigênio quimissorvido nos sítios vizinhos é suficiente para causar a destruição do composto orgânico; esta hipótese foi levantada para o OTP La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3+x} e este comportamento pode servir para explicar, principalmente, o mecanismo de reação esperado para as manganitas de lantânio. Porém, um estudo mais detalhado seria necessário no caso do etanol e dos óxidos em questão, levando em consideração o grau de interação das espécies com os respectivos catalisadores³¹.

O LaNiO₃ e o LaFeO₃ apresentam baixas conversões a temperatu-

ras abaixo de 270 °C e apresentaram uma conversão de 100% a 300 °C para o niquelato de lantânio e 310 °C para o catalisador de ferro.

Existem várias discussões sobre as atividades das perovskitas. Entre as mais comuns destacam-se: estados de oxidação de íons de metais de transição, a quantidade de oxigênio não-estequiométrico e a estrutura de defeitos da rede.

A manganita de lantânio possui uma atividade intrínseca considerável, devido à tendência do Mn⁺³ oxidar-se sob aquecimento em ar à pressão atmosférica. A transição é acompanhada pela geração de vacâncias catiônicas e pela presença de um conhecido excesso de oxigênio em relação à estequiometria necessária.

Os catalisadores LaNiO₃ e LaFeO₃ apresentaram uma menor atividade específica quando comparados aos catalisadores supracitados. Isto pode estar relacionado ao diferente mecanismo de adsorção e desorção desses catalisadores, assim como o seu mecanismo de decomposição, que apresenta comportamentos bem diferentes do LaMnO₃.

CONCLUSÃO

Através do método de coprecipitação-oxidante, conseguiu-se preparar óxidos do tipo perovskita, tais como LaMnO₃, LaNiO₃, LaFeO₃. Com exceção do OTP LaMnO₃, todos os outros apresentaram excesso de lantânio em razão da presença das fases La₂O₃ e La/perovskita. As perovskitas funcionam como catalisadores de oxidação total, transformando o etanol em CO₂ e água. Nesse caso, alguns produtos derivados de uma oxidação parcial do etanol, como CO, etileno, butadieno e acetona também podem ser obtidos em pequenas quantidades, principalmente em regiões de temperaturas mais baixas. Os OTPs tipo LaFeO₃ e LaNiO₃ apresentaram atividades inferiores ao catalisador LaMnO₃.

Notou-se que o excesso de lantânio não teve influência sobre a atividade dos catalisadores. Entretanto, notou-se que a maior atividade das manganitas pode estar relacionada a sua maior afinidade pelas espécies de oxigênio e à facilidade na oxidação de Mn⁺³ a Mn⁺⁴.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF.

AGRADECIMENTOS

À FAPERJ e à UENF, pelo apoio financeiro. Às alunas R. C. A. de Oliveira e J. S. Ramos, pela ajuda na realização dos testes catalíticos.

REFERÊNCIAS

- Zaramaev, K. I.; *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 366.
- Cardoso, D.; *Introdução a catálise heterogênea*, 1ª ed., EDUSP: São Paulo, 1987.
- Rangel, M. do C.; Carvalho, M. F. A.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 277.
- Miguel, A. H.; de Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1990**, *1*, 124.
- Mazzarino, I.; Baressi, A. A.; *Catal. Today* **1993**, *17*, 335
- Perez, O. A. G.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2000.
- Tejuca, L. G.; Fierro, J. L.; Tascon, J. M. D.; *Adv. Catal.* **1989**, *36*, 237.
- Szabo, V.; Blassir, J.; Gallot, J. E.; Van Neste, A.; Kaliaguine, S.; *Appl. Catal., B* **2003**, *42*, 277.
- Civera, A.; Pavese, M.; Saracco, G.; Specchia, V.; *Catal. Today* **2003**, *83*, 211.
- da Silva, P. R. N.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 35.
- Spinicci, R.; Faticanti, M.; Marini, P.; de Rossi, S.; Porta, P.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *197*, 155.
- Douvartzides, S.; Tsiakaras, P.; *Solid State Ionics*, **2000**, *136-137*, 855.

13. da Silva, P. R. N.; *Tecbahia* **2001**, *15*, 149.
14. Blasin-Aubé, V.; Belkouch, J.; Onceaux, L.; *Appl. Catal., B* **2003**, *43*, 186.
15. de la Rosa, J. R.; Barreis, A. A.; *Ingenierias* **2002**, *16*, 52.
16. Peña, A.; Fierro, J. L. G.; *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2017.
17. Berdnorz, J. G.; Muller, K. A.; *Nobel Lecture* **1987**, 457.
18. Glazer, A. M.; *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1975**, *31*, 756.
19. Barnard, K. R.; Fogar, K.; Turney, T. W.; Williams, R. D.; *J. Catal.* **1990**, *125*, 265.
20. Vydiasagar, K.; Gopalakrishnan, J.; Rao, C. N. R.; *Sol. State Chem.* **1985**, *58*, 29.
21. Varma, S.; Wani, B. N.; Gupta, N. M.; *Appl. Catal., B* **2001**, *205*, 304.
22. Zhao, Z.; Yang, X.; Wu, Y.; *Appl. Catal., B* **1996**, *8*, 297.
23. Lee, Y. H.; Wu, J. M.; *J. Cryst. Growth.* **2004**, *263*, 441.
24. Lima, S. M.; Assaf, J. M.; *Anais 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, Brasil*, 2003.
25. Misusaki, J.; Takai, N.; Yonemura, H.; Minamiue, Y.; Tagawa, H.; Dokiya, T.; Inaba M.; Naraya, H.; Sasamoto, K.; Hashimoto, T.; *Solid State Ionics* **2000**, *129*, 163.
26. O' Connel, M.; Norman, A.; Huttermann, C. F.; Morris, M. A.; *Catal. Today* **1999**, *47*, 123.
27. Taguchi, H.; Sugita, A.; Nagao, M. J.; Takeda, Y.; *J. Solid State Chem.* **1995**, *116*, 343.
28. Lee, H.; *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *77*, 646.
29. Tascon, J. M. D.; Fierro, J. L. G.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans* **1985**, *81*, 2407.
30. Lee, Y. N.; Lago, R. M.; Fierro, J. L. G.; Cortés, V.; Sapiña, F.; Martinez, E.; *Appl. Catal., A* **2001**, *207*, 24.
31. Blausin-Aubé, V.; Belkouch, J.; Monceaux, L.; *Appl. Catal., B* **2003**, *43*, 175.

ESTUDO DA OXIDAÇÃO TOTAL DO ETANOL USANDO ÓXIDOS TIPO PEROVSKITA LaBO_3 (B= Mn, Ni, Fe)

Ana Brígida Soares*

Centro de Ciências e Tecnologias Químicas, Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo, CP 5139, 29040-780 Vitória – ES. Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 28015-620 Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil

Paulo Roberto Nagipe da Silva

Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Av. Alverto Lamego, 2000, 28015-620 Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil

Jair C. C. Freitas

Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Campus de Goiabeiras, 29060-400 Vitória-ES, Brasil

Clara Muniz de Almeida

Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente, 225, 22453-900 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

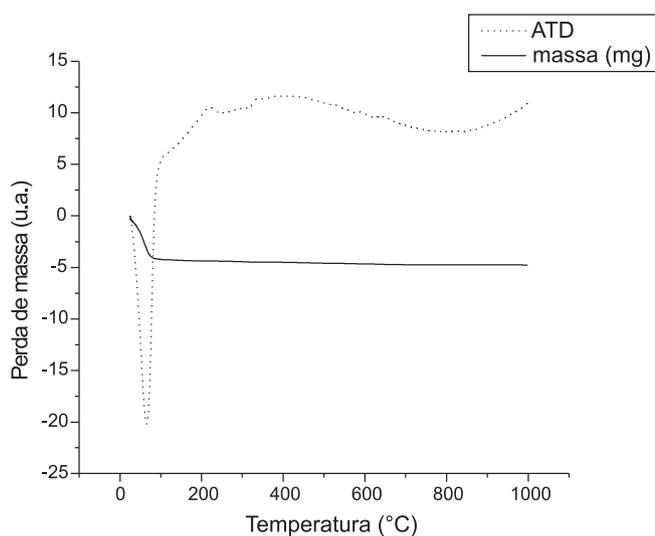


Figura 1S. Curvas de TG e ATD do catalisador LaMnO_3

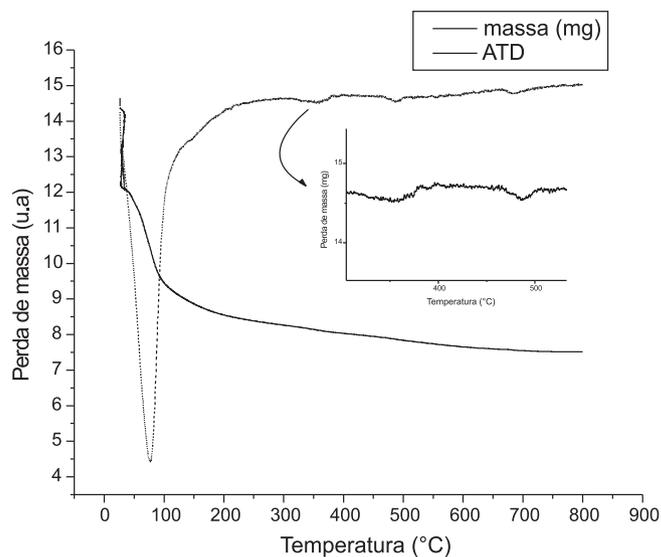


Figura 3S. Curvas de TG e ATD do catalisador LaFeO_3

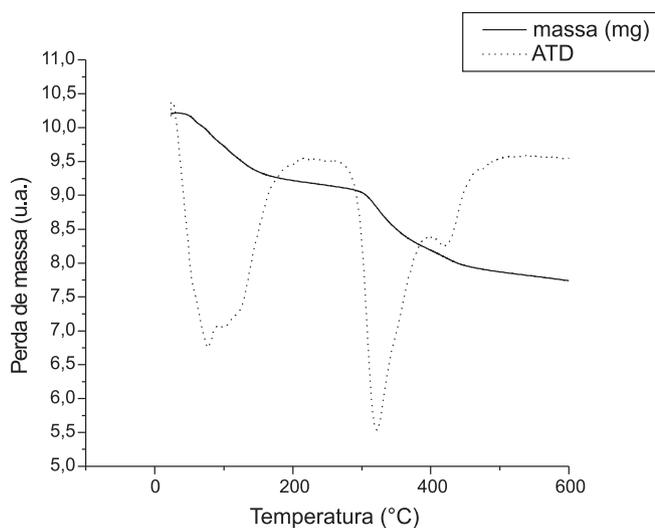


Figura 2S. Curvas de TG e ATD do catalisador LaNiO_3

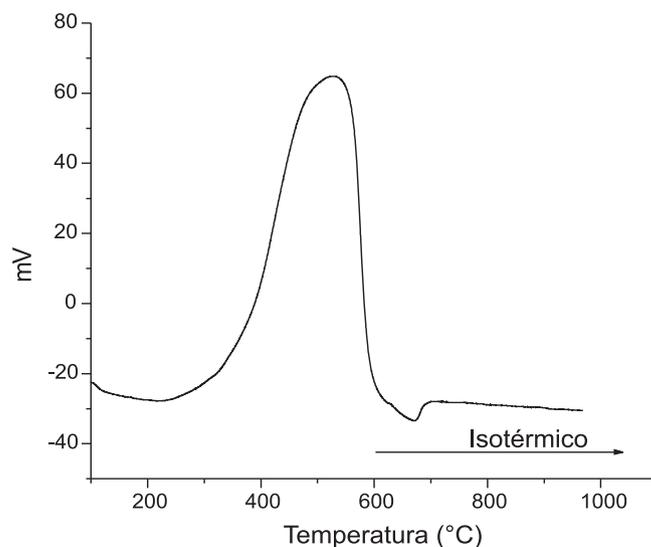


Figura 4S. Análise de TPR do catalisador LaMnO_3

*e-mail: brigida@cefetes.br

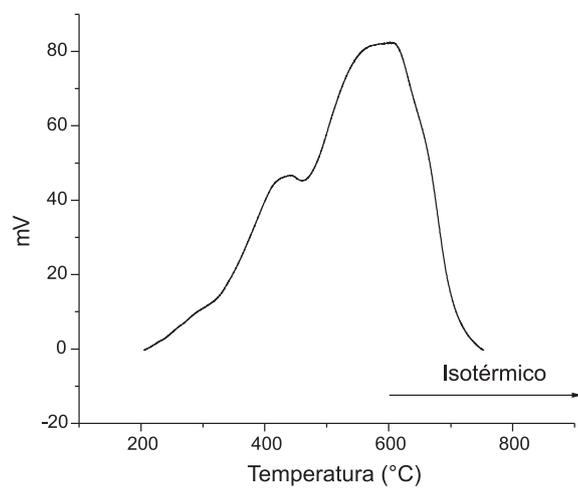


Figura 5S. Análise de TPR do catalisador LaNiO₃

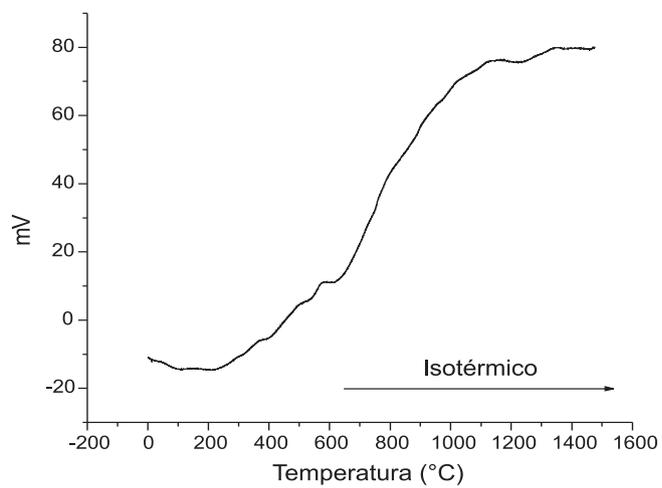


Figura 6S. Análise de TPR do catalisador LaFeO₃