

## Síntese e caracterização de perovskitas LaMnO<sub>3</sub> e $\gamma$ -alumina como catalisadores para a reação de combustão do metano

### Synthesis and characterization of perovskites LaMnO<sub>3</sub> and $\gamma$ -alumina as catalysts for methane combustion reaction

Vanessa Pereira Gonzaga Santos<sup>1</sup>, Milena de Santana Santos<sup>1</sup>,  
Carlo Resini<sup>2</sup>, Soraia Teixeira Brandão<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Catálise e Polímeros – GCP – IQ/PPEP/UFBA, Campus de Ondina CEP: 40170-115, Salvador, BA  
e-mail: pgs.vanessa@gmail.com

<sup>2</sup> International Iberian Nanotechnology Laboratory, Braga, 4715-330, Portugal  
e-mail: anelim\_75@hotmail.com; soraia.ufba@gmail.com; carlo.resini@gmail.com

#### RESUMO

Catalisadores do tipo perovskita, LaMnO<sub>3</sub>, foram sintetizados pelos métodos citrato e coprecipitação. Parte destes materiais foi suportado em  $\gamma$ -alumina ou impregnados por via úmida com Pd e/ou Sn na concentração de 1% em massa. Os catalisadores foram avaliados na reação de combustão total do metano, tendo a sua atividade medida através de reação superficial termoprogramada (TPSR). Para tanto, as amostras foram aquecidas até 800°C, a uma taxa de 10°C/min, sob um fluxo de 50 mL/min de uma mistura contendo CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> com concentrações molares de 4%, 1% e 95%, e He (50mL/min). Como padrão de comparação, sintetizou-se também uma amostra de referência de PdO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As amostras foram caracterizadas por análise termogravimétrica (ATG), difração de raios X (DRX) e tiveram a sua área superficial medida por BET. As amostras contendo paládio foram ainda analisadas na reação de oxidação a temperatura programada (TPO) de modo a determinar a estabilidade das fases PdO presentes nestes materiais. Todas as amostras se apresentaram ativas para a reação de combustão do metano, sendo os materiais oriundos da rota citrato superiores aos materiais coprecipitados. A adição de paládio, mesmo em baixa concentração, mostrou-se positiva para a atividade catalítica, ao contrário do estanho, que resultou numa redução na conversão final de metano para estes materiais.

**Palavras-chave:** Perovskitas, LaMnO<sub>3</sub>, Combustão, Metano.

#### ABSTRACT

Perovskite-type Catalysts, LaMnO<sub>3</sub>, were synthesized by citrate and coprecipitation methods. Some of these materials was supported on  $\gamma$ -alumina or impregnated with Pd and/or Sn by wet impregnation, in 1% mass concentration. The catalysts were evaluated in the reaction of methane total combustion, and its activity measured by temperature programmed surface reaction (TPSR). The samples were heated to 800°C at a rate of 10°C / min under a flow rate of 50 mL / min of a mixture containing CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> at molar concentrations of 4%, 1% and 95 %, and He (50mL / min). As a standard of comparison, was synthesized also a reference sample PdO / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The samples were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) and had its surface area measured by BET. The samples containing palladium were further analyzed in temperature programmed oxidation reaction (TPO) in order to determine the stability of PdO phases present in these materials. All samples were active to the methane combustion reaction, and the materials from citrate route higher than the coprecipitated material. The addition of palladium, even in low concentrations, was positive for catalytic activity, unlike tin, that resulted in a reduction in the final methane conversion for these materials.

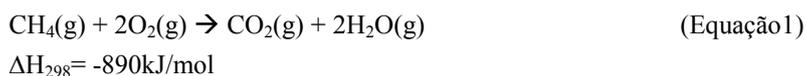
**Keywords:** perovskite, LaMnO<sub>3</sub>, Combustion, Methane.

#### 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, existem diversas fontes de produção de energia, como petróleo, biomassa, carvão e hidroeletricidade. A contrapartida destes processos é o impacto ambiental que eles geram [1,2]. Desta maneira, diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de minimizar estes impactos, maximizando o potencial energético.

Neste cenário, a combustão do gás natural aparece como uma alternativa interessante, não só devido a sua abundância na natureza, mas também porque produz elevada energia por mol de CO<sub>2</sub> gerado ao mesmo tempo que emite menos poluentes [1,3].

O gás natural é composto principalmente por CH<sub>4</sub> e sua combustão, Equação 1, gera, além de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, gases indesejados como NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO, ainda que em quantidades inferiores aos combustíveis fósseis usuais [1,4].



Uma maneira de tornar esta combustão mais eficiente, reduzindo a níveis baixíssimos a emissão destes poluentes é a promoção da reação na presença de um catalisador adequado [5,6]. A combustão catalítica promove uma queima mais efetiva, reduzindo a geração de monóxido de carbono. Além disso, ela ocorre a temperaturas mais baixas que a combustão convencional (1300°C e 2000°C respectivamente) [7]. Esta redução na temperatura desfavorece termodinamicamente a formação de óxidos de nitrogênio.

Devido às condições severas em que a reação ocorre, o catalisador empregado deve apresentar elevada estabilidade térmica e ser ativo o suficiente para reduzir a temperatura de ignição do sistema [8]. Dentre os catalisadores conhecidos, destacam-se os materiais a base de metais nobres, como o paládio [8]. Entretanto, devido ao seu custo elevado, materiais ativos e mais econômicos têm sido propostos como alternativa ao uso destes metais [9,10].

Estudos indicam que catalisadores a base de óxidos mistos, como as perovskitas, apresentam-se ativos e termoestáveis quando aplicadas a combustão do metano [9,10].

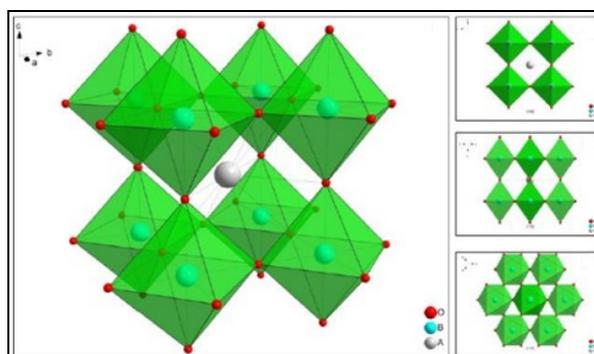
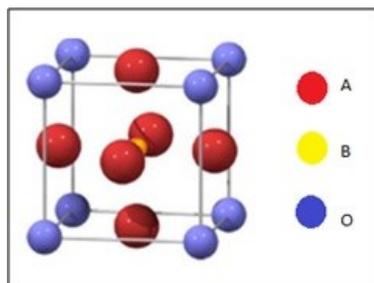


Figura 1: Estrutura perovskita ideal cúbica [8]

Perovskitas são compostos de estrutura molecular do tipo ABO<sub>3</sub>, onde o sítio A é um cátion alcalino, alcalino terroso ou terra rara nos estados de oxidação I, II, III ou IV e o sítio B um cátion de transição que, na maioria dos casos, assume estado de oxidação II, IV e V (Figuras 1 e 2). Estes cátions são contrabalançados eletronicamente pelos ânions oxigênio na estrutura octaédrica. Os sítios A e B podem ser substituídos por diversos elementos, possibilitando a formação de perovskitas de fórmulas bastante variadas [11]. A atividade é mais influenciada pela natureza do sítio B, enquanto o sítio A tem ação majoritária na estabilidade do catalisador [12].



**Figura 2:** Célula unitária de uma estrutura perovskita de fase cúbica  $ABO_3$  [13].

Neste trabalho, foram sintetizados catalisadores do tipo perovskita ( $LaMnO_3$ ), através de duas rotas distintas: coprecipitação e citrato. Parte destes materiais catalíticos foi suportado em  $\gamma$ -alumina ou impregnados por via úmida com Pd e/ou Sn na concentração de 1% em massa. Os catalisadores foram caracterizados por ATG, DRX e BET, testados na combustão total do metano por TPSR, de modo a avaliar a atividade catalítica destas amostras, e tiveram a sua estabilidade térmica avaliada por TPO.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Preparação dos catalisadores

#### 2.1.1 $\gamma$ -alumina

A  $\gamma$ -alumina utilizada neste estudo foi obtida a partir da calcinação da bohemita (PURAL SB, SASOL) a  $600^\circ\text{C}$  por 3h sob fluxo de ar ( $50\text{mL}/\text{min}$ ).

#### 2.1.2 Citrato

$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  e  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , foram adicionados a uma solução de ácido cítrico a  $40^\circ\text{C}$  por 20min e sob agitação constante, numa proporção ácido cítrico/metálico de 1,5:1. O nitrato de manganês foi o primeiro a ser adicionado e a solução resultante foi aquecida e mantida entre  $60^\circ\text{C}$  e  $70^\circ\text{C}$  por 1h. Adicionou-se então o nitrato de lantânio e aqueceu-se a solução, mantendo a sua temperatura entre  $80^\circ\text{C}$  e  $90^\circ\text{C}$  por mais 1h, até a formação da resina polimérica. O material foi então tratado termicamente a uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $100^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 1h para, em seguida, ser aquecido até  $300^\circ\text{C}$  numa taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , permanecendo nesta temperatura por 2h. O sólido esponjoso formado foi macerado e calcinado a  $800^\circ\text{C}$ , numa taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , por 4h sob fluxo de ar sintético ( $50\text{ mL}/\text{min}$ ).

#### 2.1.3 Coprecipitação

Soluções equimolares de  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  e  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , foram preparadas separadamente e misturadas num bquer, para então serem adicionados numa solução contendo excesso de hidróxido de amônio aquecida a  $60^\circ\text{C}$ . A mistura foi mantida com pH igual a 8 e o aquecimento foi interrompido. O material foi conservado sob agitação por 30min. O precipitado formado foi filtrado com o auxílio de uma bomba de vácuo, lavado com água destilada e seco a  $120^\circ\text{C}$ , por 12h em estufa. O material foi então calcinado a  $800^\circ\text{C}$ , numa taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , por 4h sob fluxo de ar sintético ( $50\text{ mL}/\text{min}$ ).

#### 2.1.4 Perovskita suportada em $\gamma$ -alumina

Parte da perovskita sintetizada pela rota citrato foi misturada mecanicamente a  $\gamma$ -alumina. Preparou-se também por coprecipitação uma amostra da perovskita  $LaMnO_3$  suportada em  $\gamma$ -alumina, numa proporção perovskita/  $\gamma$ -alumina de 70:30. Para tanto, utilizou-se a metodologia descrita anteriormente, apenas acrescentando-se a  $\gamma$ -alumina na solução de hidróxido de amônio utilizada no início do procedimento.

#### 2.1.5 Impregnação por via úmida

Adicionou-se tolueno ao suporte desejado ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou  $LaMnO_3$ ) e manteve-se a solução resultante sob agitação constante por 24h, quando então foi adicionado o acetil acetato de paládio ( $Pd(C_5H_7O_2)_2$ ) em quanti-

dade suficiente para produzir um material com 1% em massa de Pd. A solução foi mantida sob agitação por mais 24h. O material foi aquecido a 110°C para a evaporação do solvente e então seco em estufa por 12h sob a mesma temperatura. Posteriormente, calcinou-se a amostra resultante a 600°C por 3h a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de ar sintético de 10mL/min. Parte deste material foi impregnado com estanho a partir do mesmo procedimento, utilizando-se água destilada como solvente e cloreto de estanho (SnCl<sub>2</sub>) como precursor.

## 2.2 Caracterização

### 2.2.1 Difração de raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se a radiação K $\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram coletados num intervalo de 10° a 80°, com uma velocidade de varredura de 2°/min para as amostras sem paládio e 0,2°/min para as amostras contendo paládio. Foram utilizados como referência os padrões obtidos no banco de dados JCDS.

### 2.2.2 Área superficial - BET

A área superficial dos catalisadores foi determinada num equipamento de adsorção de nitrogênio da Quanta Chrome Corporation, modelo NOVA -2000. As amostras foram degaseificadas previamente a 200°C durante 1h.

### 2.2.3 Análise termogravimétrica (TG)

As análises foram realizadas num equipamento TGA-50 Shimadzu sob fluxo de ar sintético até 1000°C a 10°C/min.

### 2.2.4 Reação superficial a temperatura programada (TPSR)

As reações de oxidação total do metano foram realizadas em um reator de quartzo contendo 100 mg de amostra misturados a 100mg de quartzo. As amostras foram aquecidas até 800°C, a uma taxa de 10°C/min, sob um fluxo de 50 mL/min de uma mistura contendo CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> com concentrações molares de 4%, 1% e 95%, e He (50mL/min). Os gases efluentes foram detectados utilizando-se um espectrômetro de massas quadrupolar, Balzers QMS-200.

### 2.2.5 Oxidação a temperatura programada (TPO)

A reação foi realizada em um reator de quartzo contendo 1000 mg de amostra, em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200.

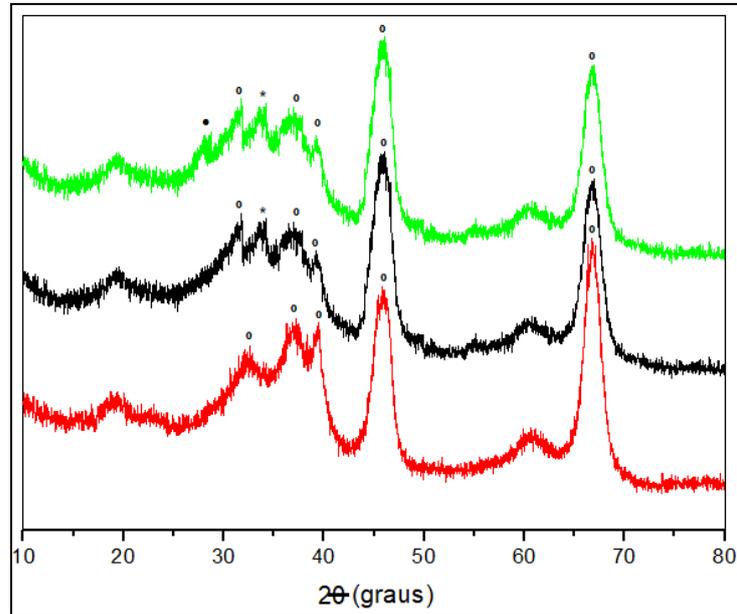
Tratou-se as amostras a 600°C por 1h, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de uma mistura 5% O<sub>2</sub>/He de 20mL/min. Após o pré-tratamento, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e então aquecidas até 1000°C, numa taxa de 10°C/min e fluxo de 20mL/min de uma mistura 5% de O<sub>2</sub> e 95% de He.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

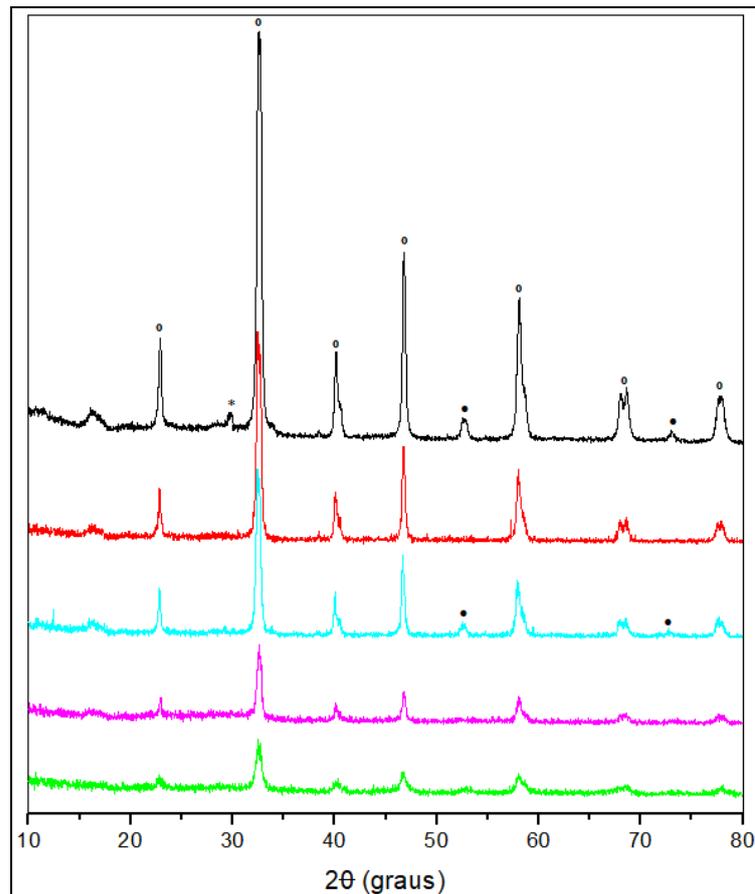
A partir da análise da Figura 3, é possível perceber que as perovskitas sintetizadas por ambos os métodos (citrate e coprecipitação) apresentaram um grau de cristalinidade bastante elevado. É possível identificar no difratograma picos característicos da fase perovskita LaMnO<sub>3</sub> (JCDS 01-075-0440) em 2 $\theta$  = 22,8°; 32,5°; 40,2°; 46,9°; 52,6°; 58,0°; 68,3° e 77,8° em todos os difratogramas. Para o PdO/LaMnO<sub>3</sub>, nota-se ainda picos característicos do PdO (JCDS 00-006-0515), localizados em 2 $\theta$  = 55° e 72° e no PdO/SnO/LaMnO<sub>3</sub> nota-se um pico em 2 $\theta$  = 29,87°, referente ao SnO.

No difratograma da alumina pura, figura 4, foram identificados picos característicos da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCDS 00-047-1292) em 2 $\theta$  = 31,6°; 37,1°; 39,1°; 45,8°; 60,7° e 66,9°. No material impregnado com paládio por via úmida (PdO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), além dos picos referentes a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> citados anteriormente, são observados picos referentes ao óxido de paládio (JCDS 00-006-0515), localizados em 2 $\theta$  = 34°; 55° e 61°. Na amostra impregnada com estanho (PdO/Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), nota-se ainda um ombro localizado em 2 $\theta$  = 30°, referente ao SnO.

Nota-se a partir dos resultados apresentados que as técnicas de preparação utilizadas, tanto para síntese (coprecipitação e citrato) quanto para impregnação (via úmida), são adequadas para a formação dos catalisadores de interesse.



**Figura 4:** Difratoograma das  $\gamma$ -aluminas. ---PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ---Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ---PdO/SnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (o) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (\*)PdO, (•)SnO



**Figura 3:** Difratoograma das perovskitas. --- LaMnO<sub>3</sub> CIT, --- LaMnO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COPPT, --- LaMnO<sub>3</sub> COPPT, --- PdO/LaMnO<sub>3</sub>, --- PdO/SnOLaMnO<sub>3</sub>. (o) LaMnO<sub>3</sub>, (\*)SnO, (•) PdO

O tamanho médio de cristalito (Tabela 1) foi determinado pela equação de Scherrer.

**Tabela 1:** Tamanho médio de cristalito

CATALISADOR	TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO (Å)
LaMnO <sub>3</sub> CIT	165
LaMnO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> COPPT	116
LaMnO <sub>3</sub> COPPT	169
PdO/ LaMnO <sub>3</sub> CIT	164
PdO/Sn/LaMnO <sub>3</sub> CIT	162
PdO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41
PdO/Sn/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40

Os resultados de BET (Tabela 2) apresentam baixa área superficial para as perovskitas. De acordo com a literatura, essa baixa área superficial já era esperada, visto que materiais do tipo perovskita são essencialmente fases de óxidos obtidas a elevadas temperaturas, necessárias para garantir um elevado grau de cristalinidade, mas que, no entanto, resultam num severo processo de sinterização e consequente redução da área superficial [14].

Os materiais contendo γ-alumina apresentaram elevadas áreas superficiais. Sabe-se que o suporte empregado é um importante componente do catalisador, já que este pode afetar profundamente na geração de espécies ativas para a promoção da reação [15]. Estes resultados estão associados a elevada área específica do suporte empregado, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que é um material amplamente utilizado por apresentar área superficial em torno de 200m<sup>2</sup>/g, contribuindo positivamente no desempenho de catalisadores a base de metais e/ou óxido de metais, aumentando a dispersão da fase ativa [16].

Pode-se verificar também que a rota de síntese utilizada, bem como a adição de paládio e/ou estanho nas concentrações adotadas, não influenciaram de maneira significativa a área superficial dos catalisadores.

**Tabela 2:** Área superficial

CATALISADOR	ÁREA (m <sup>2</sup> /g)
PdO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	254,7
LaMnO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CIT	200,2
LaMnO <sub>3</sub> CIT	12,9
LaMnO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> COPPT	199,7
LaMnO <sub>3</sub> COPPT	11,8
PdO/Sn/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	214,7
PdO/ LaMnO <sub>3</sub> CIT	12,0
PdO/Sn/LaMnO <sub>3</sub> CIT	13,9

De acordo com a análise de TG (Figura 5), pode-se perceber que, ao fim do aquecimento, restam apenas 55% da massa inicial utilizada. Isso significa que 45% da massa do sólido obtido antes da calcinação trata-se de matéria orgânica e água oriundas das etapas de síntese que, após todas as etapas de decomposição, foram desprendidas do material. Para ambas amostras, notam-se perfis de decomposição bastante semelhantes.

A primeira etapa de decomposição, que tem início um pouco abaixo de 100°C, está diretamente relacionada com a dessorção de água fisissorvida remanescente do material pré-calcinado, seguido pela oxidação de espécies citrato livres, resultando na liberação de monóxido de carbono e água. A segunda etapa, em torno de 220 °C está associada a calcinação dos citratos de La-Mn, que resulta na formação de uma mistura de dióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>) e La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Esta mistura é então convertida a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e LaMnO<sub>3</sub>, na terceira etapa de decomposição, em torno de 270 °C.

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que não ocorre variação significativa de massa acima de 750°C. Desta maneira, optou-se por calcinar estes materiais a temperaturas um pouco superiores, estabelecendo por segurança, temperatura de calcinação igual a 800°C.

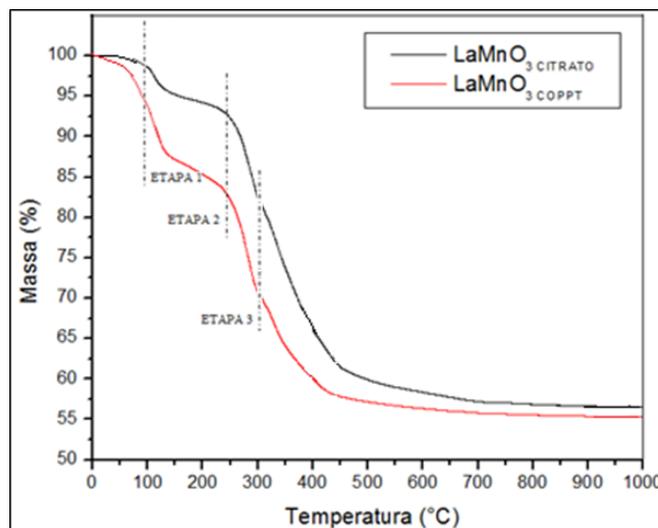


Figura 5: Análise termogravimétrica

Todos os catalisadores sintetizados neste trabalho apresentaram valores de conversão acima de 70%, o que indica que são ativos para a combustão do metano. No entanto, os catalisadores impregnados com Sn apresentaram considerável queda de conversão a partir de 600°C. O desempenho inferior apresentado pelos catalisadores contendo estanho pode estar associada a um aumento do tamanho das partículas de paládio presente nestes materiais, o que reduz a sua mobilidade e, conseqüentemente, a sua eficiência na combustão catalítica [17]. Além disso, o estanho apresenta baixo ponto de fusão (232°C), de modo que a decomposição do óxido de estanho acima de 600°C pode ter levado a fusão do Sn metálico, com recobrimento da superfície do catalisador e afogamento dos sítios de Pd.

As temperaturas de isoconversão ( $T_{20\%}$ ) dos materiais estudados são apresentadas na Tabela 3. Os catalisadores suportados em  $\gamma$ -alumina apresentaram menor temperatura de isoconversão e maior conversão final quando comparados às perovskitas puras. Sabe-se que as reações ocorrem principalmente na superfície dos catalisadores, de modo que a atividade destes materiais está intimamente ligada à sua área superficial. Desta maneira, os resultados obtidos por TPSR confirmam informações descritas na literatura [18] e estão de acordo com os resultados obtidos por BET, que indicaram áreas superficiais quase vinte vezes maiores para os catalisadores suportados em  $\gamma$ -alumina do que os catalisadores a base de perovskita.

Do ponto de vista da rota de preparação, nota-se que os materiais sintetizados pela rota citrato mostraram-se superiores tanto do ponto de vista da temperatura de isoconversão quanto da conversão final. Sabe-se que catalisadores preparados a partir da rota citrato apresentam maior homogeneidade e dispersão do que os materiais sintetizados por coprecipitação [19].

A adição de paládio, como esperado, reduziu significativamente a temperatura de isoconversão da perovskita, alcançando também uma conversão bastante elevada, próxima a 100%. Isso se deve a elevada atividade catalítica do paládio, já que é sabido que metais nobres apresentam maior atividade que óxidos mistos de metais, como as perovskitas [20].

O catalisador de referência, PdO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi o que apresentou melhor atividade para a combustão do metano. Este material é um dos mais estudados para este tipo de reação e o seu desempenho está associado a já citada excelente atividade catalítica do óxido de paládio com a elevada área superficial específica da  $\gamma$ -alumina. Esta interação do metal com o suporte reduz, ainda, a degradação térmica sofrida pelo PdO a altas temperaturas [21].

A adição de estanho ao catalisador PdO/LaMnO<sub>3</sub> CIT levou a uma redução na conversão final da reação. Nota-se que a conversão atinge um máximo e então começa a cair, indo de 78% de conversão do metano em 634°C para 18% em 800°C. Este fenômeno pode ser consequência da fusão do estanho e conseqüente afogamento do óxido de paládio no catalisador, sugerindo que a adição de Sn, com a rota de preparação e teor utilizados, prejudica a estabilidade deste material a altas temperaturas, tendo a sua eficiência limitada a

634°C. No que diz respeito a temperatura de isoconversão, não houve alteração perceptível após a impregnação de Sn nesta amostra.

A adição de estanho ao catalisador PdO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> levou a uma redução na conversão final da reação, porém não tão drástica quanto no caso anterior. É possível visualizar na curva de conversão do metano sobre este material uma desaceleração no aumento da conversão, de modo que esta fica estagnada em 72% entre 656°C e 746°C, quando então volta a crescer, atingindo 77% ao final da reação. A conversão do metano sobre o PdO/Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> começa a ser afetada na mesma faixa de temperatura que ocorre a queda de conversão para o catalisador PdO/LaMnO<sub>3</sub> CIT (aproximadamente 600°C), o que reforça a ideia de que este fenômeno esteja relacionado a fusão do estanho e consequente afogamento do óxido de paládio.

Os resultados apresentados estão de acordo com as informações da literatura, que relatam elevada atividade catalítica de perovskitas para a reação de combustão de metano, porém inferiores aos resultados alcançados por materiais a base de óxido de paládio (PdO), que por sua vez têm custo mais elevado [22].

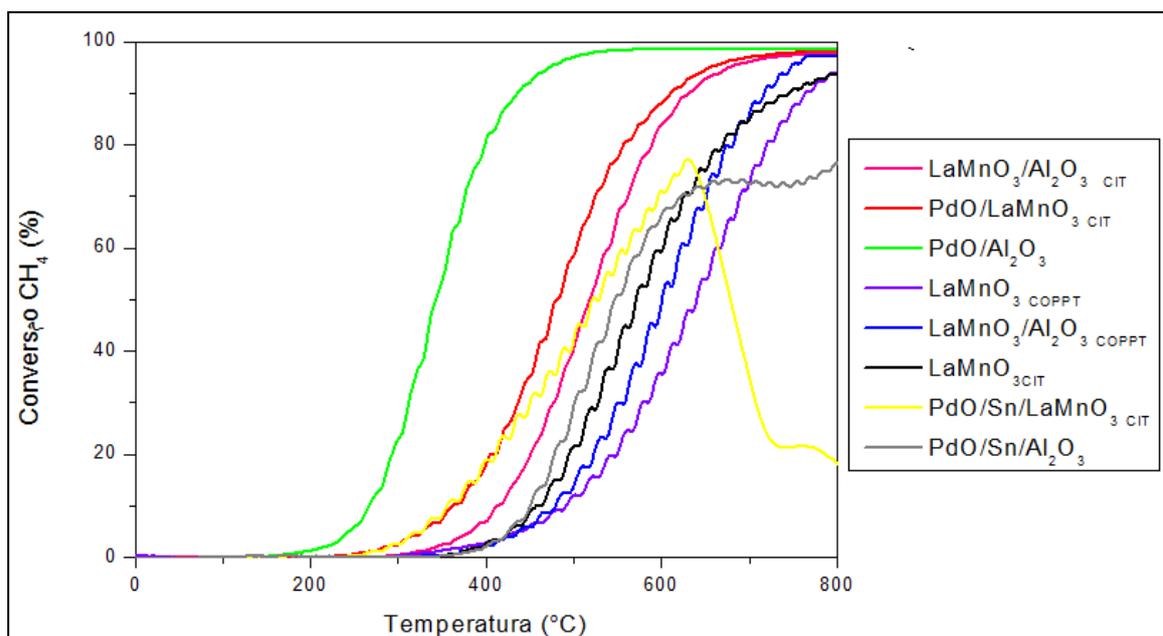


Figura 6: Perfis de TPSR dos catalisadores

Tabela 3: Temperatura de isoconversão ( $T_{20\%}$ ) e conversão final dos catalisadores

CATALISADOR	$T_{20\%}$ (°C)	CONVERSÃO (%)
PdO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	291	99
LaMnO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CIT	449	97
LaMnO <sub>3</sub> CIT	494	97
LaMnO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> COPPT	521	94
LaMnO <sub>3</sub> COPPT	547	94
PdO/Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	477	77
PdO/ LaMnO <sub>3</sub> CIT	409	98
PdO/Sn/LaMnO <sub>3</sub> CIT	409	18

A conversão do óxido de paládio em paládio metálico durante a oxidação do metano, exerce um efeito considerável na reatividade do catalisador [8]. A estabilidade do óxido é desfavorecida termodinamicamente com o aumento da temperatura do sistema, de modo que o PdO é convertido em Pd<sup>0</sup> [20].

Para as perovskitas puras, as alterações no sinal de oxigênio estão relacionadas a alteração do estado de oxidação do manganês presente nestas amostras. Durante o aquecimento, observa-se o Mn variando de

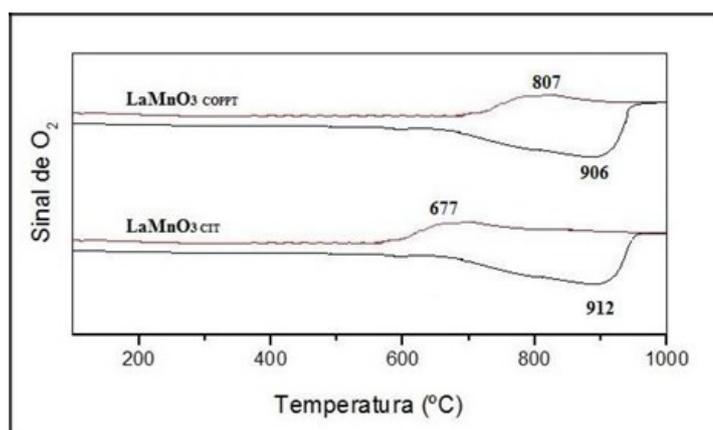
Mn<sup>4+</sup> para Mn<sup>3+</sup> e, no resfriamento, ocorre a reação inversa. A elevada atividade de catalisadores do tipo LaMnO<sub>3</sub> é atribuída a presença do manganês nestes dois estados de oxidação distintos, resultando num constante excesso de oxigênio na estrutura [12].

A atividade destes materiais está intimamente associada a esta alteração no estado de oxidação das suas respectivas fases ativas.

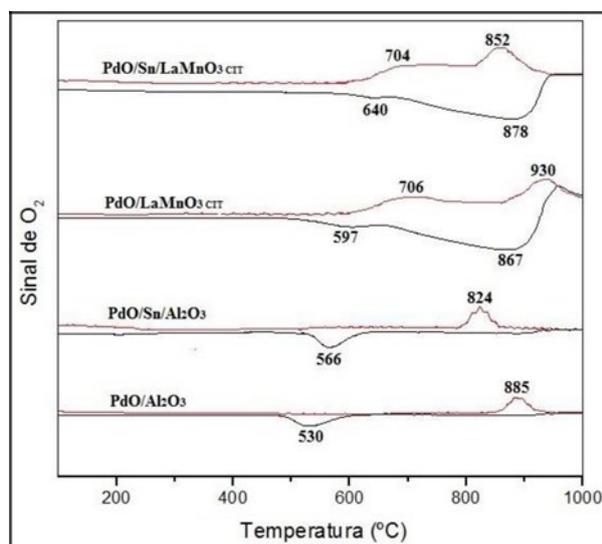
Nota-se, portanto, uma relação entre os resultados de TPO e TPSR dos catalisadores estudados (Tabela 5). A tendência é que nestes materiais quanto maior a diferença entre as temperaturas de decomposição e reoxidação ( $\Delta T$ ), melhor o desempenho destes catalisadores frente a combustão catalítica do metano. Estes resultados sugerem que as análises de TPO também podem ser utilizadas como parâmetro para a comparação da atividade de catalisadores frente a combustão catalítica do metano.

**Tabela 4:** Temperaturas de decomposição e reoxidação e  $\Delta T$  dos catalisadores.

CATALISADOR	T <sub>DECOMPOSIÇÃO</sub> * (°C)	T <sub>REOXIDAÇÃO</sub> * (°C)	$\Delta T^*$ (°C)
LaMnO <sub>3</sub> CIT	677	912	235
LaMnO <sub>3</sub> COPPT	812	908	96
PdO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	885	530	355
PdO/Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	824	566	258
PdO/ LaMnO <sub>3</sub> CIT	930	597	333
PdO/Sn LaMnO <sub>3</sub> CIT	852	640	212



**Figura 7:** Perfis de TPO das perovskitas puras. (--)Aquecimento, (--)Resfriamento



**Figura 8:** Perfis de TPO para as amostras contendo Pd. (--)Aquecimento, (--)Resfriamento

**Tabela 5:** TPSR x TPO

CATALISADOR	T <sub>20%</sub> (°C)	CONVERSÃO (%)	ΔT* (°C)
LaMnO <sub>3</sub> CIT	494	97	235
LaMnO <sub>3</sub> COPPT	547	94	96
PdO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	291	99	355
PdO/Sn/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	477	77	258
PdO/ LaMnO <sub>3</sub> CIT	409	98	333
PdO/Sn LaMnO <sub>3</sub> CIT	409	18	212

#### 4. CONCLUSÕES

As rotas de síntese empregadas foram eficientes para a formação das perovskitas desejadas com tamanho de cristalito similares. A perovskita sintetizada pela rota citrato, no entanto, apresentou melhor atividade catalítica. A adição de paládio, mesmo em baixa concentração, melhorou consideravelmente o desempenho destes materiais, bem como a presença de  $\gamma$ -alumina que melhorou bastante a dispersão da fase ativa e, consequentemente, a atividade frente a combustão do metano. A adição de Sn reduziu a atividade dos catalisadores, devido ao afogamento do Pd nestas amostras, de modo que estes materiais não são indicados para combustão em altas temperaturas. A relação entre os resultados de TPO e TPSR dos catalisadores impregnados com Pd sugere que as análises de TPO podem ser utilizadas como padrão de comparação entre as atividades destes materiais frente a reação de combustão catalítica do metano. Desta maneira, quanto maior a diferença entre as temperaturas de redução e reoxidação do paládio presente nestas amostras, menor será a sua temperatura de ignição.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao CAPES e CNPq pelo suporte financeiro e ao LABCAT pelas análises de TG e BET.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] JODLOWSKI, P. J. "In situ spectroscopic studies of methane catalytic combustion over Co, Ce, and Pd mixed oxides deposited on a steel surface", *Journal of Catalysis*, v. 350, pp. 1-12, Jun. 2017.
- [2] MERCEAU, E., CHE, M., TATIBOUET, J. M. "Influence of chlorine ions in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane total oxidation", *Catalysis Today*, v. 29, pp. 1-4, May 1996.
- [3] ZHAO, Z., WANG, B., MA, J., *et al.*, "Catalytic combustion of methane over Pd/SnO<sub>2</sub> catalysts". *Chinese Journal of Catalysis*, v. 38, pp. 1322-1329, Aug. 2017.
- [4] DING, Y., WANG, S., ZHANG, L., *et al.*, "A facile method to promote LaMnO<sub>3</sub> perovskite catalyst for combustion of methane", *Catalysis Communication*, v. 97, pp. 88, Jul. 2017.
- [5] WANG, L., XIE, H., WANG, X., *et al.*, "Preparation of LaMnO<sub>3</sub> for catalytic combustion of vinyl chloride", *Chinese Journal of Catalysis*, v. 38, pp. 1406-1412, Aug. 2017.
- [6] XU, P., ZHAO, X., ZHANG, X., *et al.*, "Three-dimensionally ordered macroporous LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>-supported Pd nanocatalysts highly active for methane combustion", *Molecular Catalysis*, v. 439, pp. 200-210, Oct. 2017.
- [7] XU, P., WU, Z., DENG, J., *et al.*, "Catalytic performance enhancement by alloying Pd with Pt on ordered mesoporous manganese oxide for methane combustion", *Chinese Journal of Catalysis*, v. 38, pp 92-105, Jan. 2017.
- [8] BAYLET, A., ROYER, S., MARÉCOT, P., *et al.*, "High catalytic activity and stability of Pd doped hexaaluminate catalysts for the CH<sub>4</sub> catalytic combustion", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 77, pp. 237-247, Jan. 2008.
- [9] SHATERIAN, M., ENHESSARI, M., RABBANI, D., *et al.*, "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of LaMnO<sub>3</sub> nanoparticles", *Applied Surface Sciences*, v. 318, pp 213-217, Nov. 2014.
- [10] SAY, Z., DOGAC, M., VOVK, E. I., *et al.*, "Palladium doped perovskite-based NO oxidation catalysts: The role of Pd and B-sites for NO<sub>x</sub> adsorption behavior via in-situ spectroscopy", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 154-155, pp 51-61, Aug. 2014.

- [11] LU, Y., DAI, Q., WANG, X. "Catalytic combustion of chlorobenzene on modified LaMnO<sub>3</sub> catalysts", *Catalysis Communications*, v. 54, pp. 114-117, Sep. 2014.
- [12] SUPELANO, G. I., BARÓN-GONZÁLEZ, A., SANTOS, A. S., *et al.*, "Effect of Mg addition on LaMnO<sub>3</sub> ceramic system", *Journal of Materials Research and Technology*, v. 244, pp. 2288, Aug. 2017.
- [13] SHAFEIE, S. Structure and property investigations of the La<sub>2</sub>Co<sub>1+z</sub>(Ti<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)<sub>1-z</sub>O<sub>6</sub> perovskite system, Tese de D.Sc., Stockholms Universitet, Estocolmo, Suécia, 2011.
- [14] SILVA, P. R. N., "Emprego de óxidos tipo perovskite nas oxidações do propano e CO", *Química Nova*, v. 27, pp. 35-41, Sep. 2004.
- [15] WANG, Y., WEI, Q., HUANG, Y. "Preparation and adsorption properties of the biomimetic gamma-alumina", *Materials Letters*, v. 157, pp. 67-69, Oct. 2015.
- [16] ERCOLINO, G., KARIMI, S., STELMACHOWSKI, P., *et al.*, "Catalytic combustion of residual methane on alumina monoliths and open cell foams coated with Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>", *Chemical Engineering Journal*, v. 326, pp. 339-349, Oct. 2017.
- [17] BERDIYOROV, G. R., MADJET, M. E., EL-MELLOUHI, F. "Improved electronic transport properties of tin-halide perovskites", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 1701, pp. 8-12, Oct. 2017.
- [18] ROS, S., BARBOSA-COUTINHO, E., SCHWAAB, M., *et al.*, "Modeling the effects of calcination conditions on the physical and chemical properties of transition alumina catalysts", *Materials Characterization*, v.80, pp. 50-61, Jun. 2013.
- [19] CIMINO, S., BENEDETTO, A., PIRONE, R., *et al.*, "CO, H<sub>2</sub> or C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> assisted catalytic combustion of methane over supported LaMnO<sub>3</sub> monoliths", *Catalysis Today*, v. 83, pp. 33-43, Aug. 2003.
- [20] PETROVIC, S., KARANOVIC, L., STEFANOV, P. K., *et al.*, "Catalytic combustion of methane over Pd containing perovskite type oxides", *Applied Catalysis B : Environmental*, v. 58, pp. 133-141, Jun. 2005.
- [21] BOUKHA, Z., FITIAN, L., LÓPEZ-HARO, M., *et al.*, "Influence of the calcination temperature on the nano-structural properties, surface basicity, and catalytic behavior of alumina-supported lanthana samples", *Journal of catalysis*, v.272, pp. 121-130, May, 2010.
- [22] YANG, J., GUO, Y. "Nanostructured perovskite oxides as promising substitutes of noble metals catalysts for catalytic combustion of methane", *Chinese Chemical Letters*, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2017.09.013>.