

ESTUDO COMPARATIVO DAS PEROVSQUITAS $Pr_{(1-x)}Ca_xCoO_3$ E $Gd_{(1-x)}Ca_xCoO_3$ ($x=0,2$) SINTETIZADAS PELA ROTA MODIFICADA GELATINA PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE AUTOMOTIVA

E. M. de Araújo⁽¹⁾, M. R. A. Medeiros⁽¹⁾, A. K. O. Paiva⁽¹⁾, J. A. C. Ruiz⁽²⁾, F. M. M. Borges⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Universidade Federal do Rio Grande do Norte

⁽²⁾ Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis
eduardamedeirosdearaujo@gmail.com

RESUMO

O aumento da poluição atmosférica intensificou a busca por materiais que pudessem converter gases poluentes em substâncias menos nocivas. Com isso, óxidos mistos com estrutura perovsqita começaram a ser desenvolvidos por apresentarem características importantes para a catálise automotiva. Neste trabalho compara-se os materiais com composição química $Pr_{(1-x)}Ca_xCoO_3$ e $Gd_{(1-x)}Ca_xCoO_3$ ($x=0,2$) sintetizados pelo método gelatina. As amostras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas: análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva por espectroscopia de raios-X (EDS), fluorescência de raios-X (FRX) e submetidas ao Teste Catalítico em reação de combustão de metano. A avaliação da atividade catalítica mostrou que o catalisador de gadolínio é mais eficiente em comparação ao catalisador com praseodímio pois, apesar de terem conversão máxima de metano semelhante a alta temperatura, durante o teste catalítico o material com gadolínio apresentou maior atividade catalítica e estabilidade.

Palavras-chave: catálise automotiva, praseodímio, gadolínio, gelatina, teste catalítico.

INTRODUÇÃO

O aumento da poluição atmosférica intensificou a busca por materiais que pudessem converter gases poluentes em substâncias menos nocivas. Com isso, óxidos mistos com estrutura perovskita começaram a ser desenvolvidos para auxiliar na conservação do meio ambiente por apresentarem características importantes para a catálise automotiva⁽¹⁾. Esse tipo de material é um óxido cerâmico complexo de fórmula ABO_3 , onde no sítio A se tem um dos elementos de terras raras, o modificador da rede. No sítio B se encontra o formador de rede que é um metal de transição. A substituição parcial dos elementos nos sítios A e/ou B permite controlar a atividade e a estabilidade térmica desse material.

Há vários métodos de síntese para obter esses óxidos mistos, por exemplo: Pechini⁽²⁾, método citrato⁽³⁾, sol-gel⁽⁴⁾, método dos precursores orgânicos⁽⁵⁻⁶⁾, entre outros. O método dos precursores orgânicos, também conhecido como método gelatina, utiliza de um precursor orgânico de baixo custo, a gelatina, para complexar e polimerizar a solução dos sais metálicos precursores através de grupos coordenados da gelatina como o NH_2 and $COOH$ ⁽⁶⁾. É um método interessante por possibilitar a obtenção de pós cerâmicos nanométricos e homogêneos.

Neste trabalho compara-se a influência dos elementos de terras raras praseodímio e gadolínio na estrutura e propriedades de cobaltatos com o objetivo de aplicá-los em catálise automotiva. Os materiais com as composições $Pr_{(1-x)}Ca_xCoO_3$ e $Gd_{(1-x)}Ca_xCoO_3$ ($x=0,2$) foram sintetizados pelo método gelatina.

MATERIAIS E MÉTODOS

As massas dos reagentes para a síntese dos materiais cerâmicos desejados foram determinados por meio de cálculos estequiométricos para obtenção das estruturas perovskitas de composição química $Pr_{(1-x)}Ca_xCoO_3$ e $Gd_{(1-x)}Ca_xCoO_3$ pelo método gelatina⁽⁵⁾. Inicialmente, dissolveu-se a gelatina (Farmafórmula) em um béquer com água destilada a 50 °C por 30 minutos. Adicionou-se o sal precursor do formador de rede, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Vetec, 98%), e, depois de 30 min, o respectivo modificador de rede para cada composição separadamente, $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Vetec, 99,9%) ou $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99,9%) nas soluções a 70 °C. Após 30 minutos, dissolveu-se o $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Vetec, 99%) nas soluções por 30 minutos. Aumentou-se a temperatura lentamente até 90 °C e continuou-se agitando até a

formação de géis viscosos. As resinas poliméricas foram pré--calcinaadas a 300 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em um forno mufla. Os pós resultantes foram dividido em amostras que foram calcinaadas a 700 °C e a 900 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

As amostras pré-calcinaadas a 300 °C foram caracterizadas pelas técnicas de análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), simultaneamente, no intervalo de temperatura de 25 a 1000 °C numa razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 ml.min⁻¹. Os pós cerâmicos calcinaados a 700 e 900 °C foram analisados por difração de raios-X (DRX) numa faixa angular de 5 a 80° (2 teta), microscopia eletrônica de varredura (MEV), filamento de tungstênio (W) e elétrons retroespalhados, e energia dispersiva por espectroscopia de raios-X (EDS). Realizou-se fluorescência de raios-X (FRX) nos materiais calcinaados a 900 °C. Por fim, 50 mg das amostras calcinaadas a 900 °C foram submetidas a um teste catalítico (TC) em reações de combustão de metano onde foram realizadas rampas de aquecimento e resfriamento numa faixa de temperatura de 200 à 800 °C, com razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, e estudo da estabilidade a 800 °C por 30 min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva termogravimétrica da amostra com praseodímio (Fig. 1a) mostrou que houve aproximadamente 7 % de perda de massa, enquanto que na amostra com gadolínio (Fig. 1b) essa perda foi de aproximadamente 20 %.

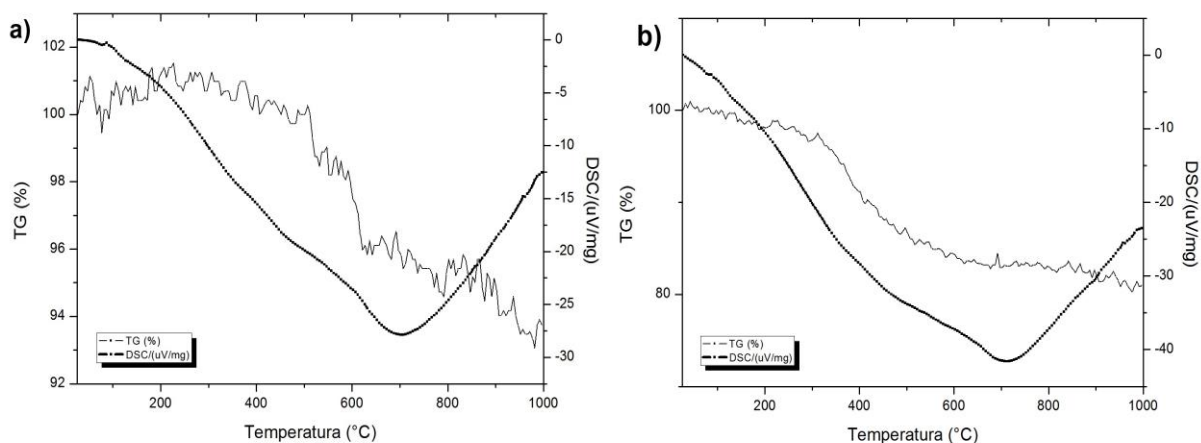


Figura 1 – Curva termogravimétrica do pó precursor calcinado a 300 °C/4h: a) composição com praseodímio e b) composição com gadolínio.

Essa perda de massa se deve a desidratação e decomposição da matéria orgânica, que consiste na eliminação de fragmentos de aminoácidos, geralmente prolina, que é termodinamicamente suscetível a degradação térmica em atmosfera oxidativa, e na degradação da glicina⁽⁵⁾. A calorimetria exploratória diferencial mostrou eventos exotérmicos referentes a liberação de energia dos processos de desidratação e decomposição de matéria orgânica apresentados na curva TG.

Os difratogramas de raios-X foram analisados pelo software X'pert HighScore. O DRX da amostra com praseodímio (Fig. 2) mostrou que a fase perovskita substituída parcialmente por cálcio, $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$, foi obtida para ambas temperaturas de calcinação segundo a referência da carta 98-007-6520. Na amostra calcinada a 700 °C também formou-se fases secundárias de Co_3O_4 e Pr_6O_{11} , segundo, respectivamente, as cartas 03-065-3103 e 00-041-1219; e apresenta picos com menor intensidade em comparação ao material calcinado a 900 °C.

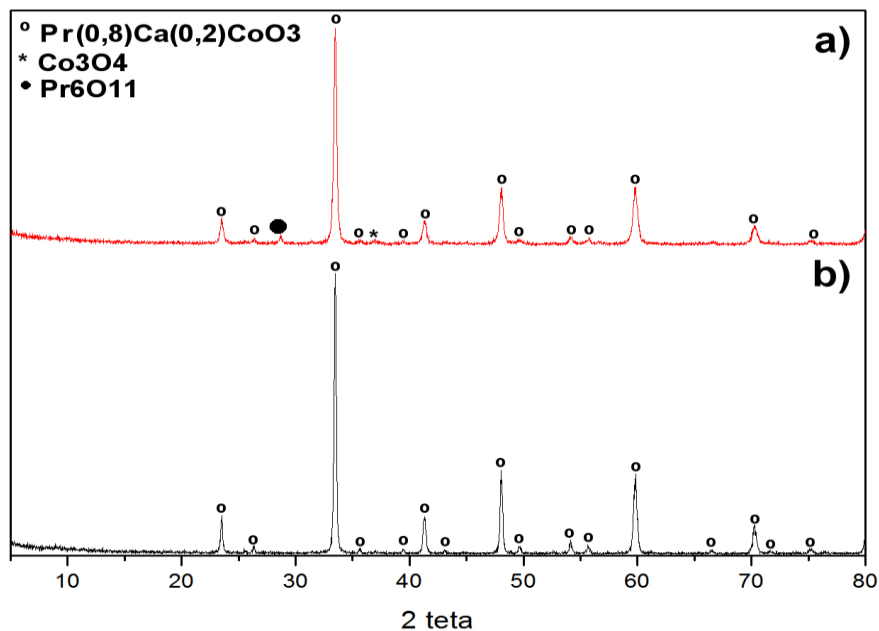


Figura 2 - Difratogramas de raios-X da amostra com praseodímio em função da temperatura de calcinação: a) 700 e b) 900 °C.

Na amostra com gadolínio (Fig. 3) foi obtida a fase perovskita GdCoO_3 não substituída parcialmente por cálcio segundo a carta 00-025-1057 para ambas as temperaturas de calcinação e fases secundárias. Para o material calcinado a 700 °C tem-se as fases secundárias Co_3O_4 e CaO segundo as cartas 03-065-3103 e 98-005-8162. Para amostra calcinada a 900 °C, as fases secundárias são Co_3O_4 e

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ segundo, respectivamente, as cartas 01-076-1802 e 01-089-2466 e apresentou picos mais intensos em comparação ao material calcinado a 700 °C.

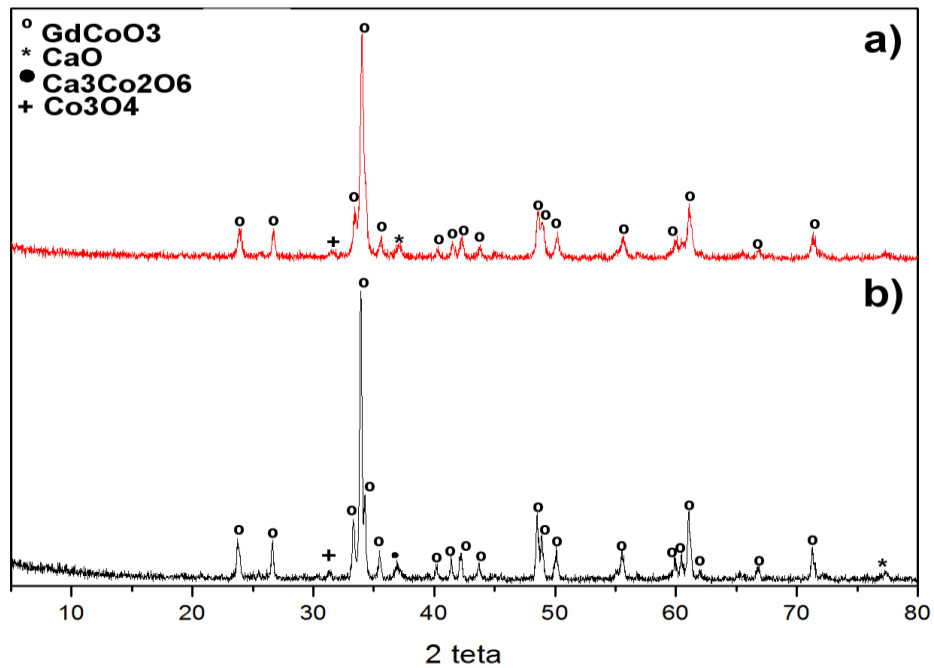


Figura 3 - Difratomogramas de raios-X da amostra com gadolínio em função da temperatura de calcinação: a) 700 e b) 900 °C.

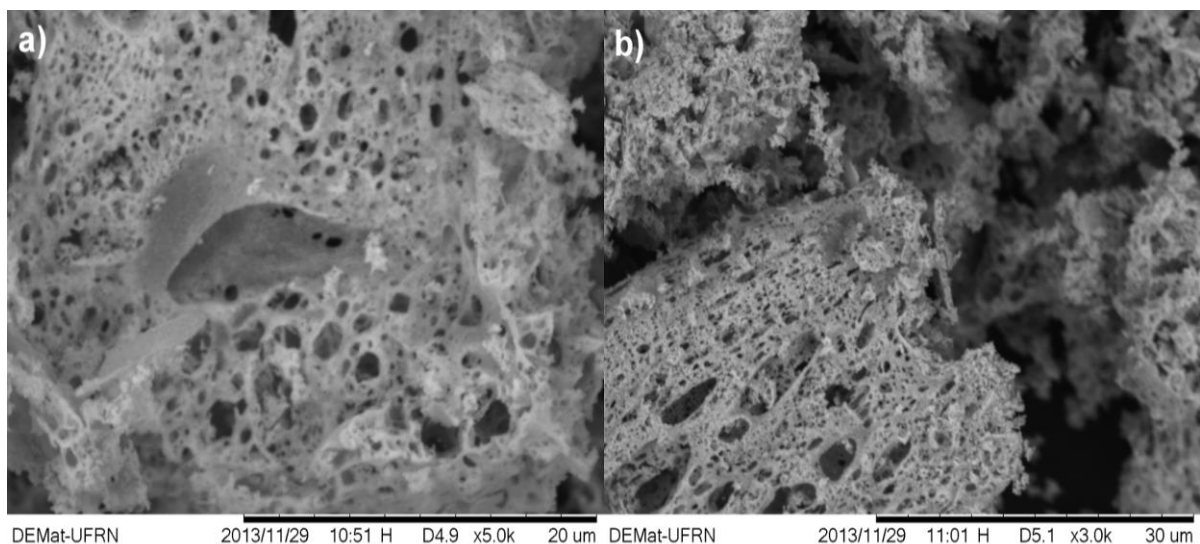


Figura 4 – Microscopia eletrônica de varredura do pó precursor da composição com praseodímio calcinado a a)700 °C e b)900 °C.

A partir das imagens de MEV pode-se observar que os materiais apresentaram pouca homogeneidade e bastante porosidade, tanto para a amostra com praseodímio (Fig. 4) quanto para a amostra com gadolínio (Fig. 5). Essa porosidade

é decorrente da evolução dos gases provenientes da decomposição da matéria orgânica durante a calcinação⁽⁷⁾.

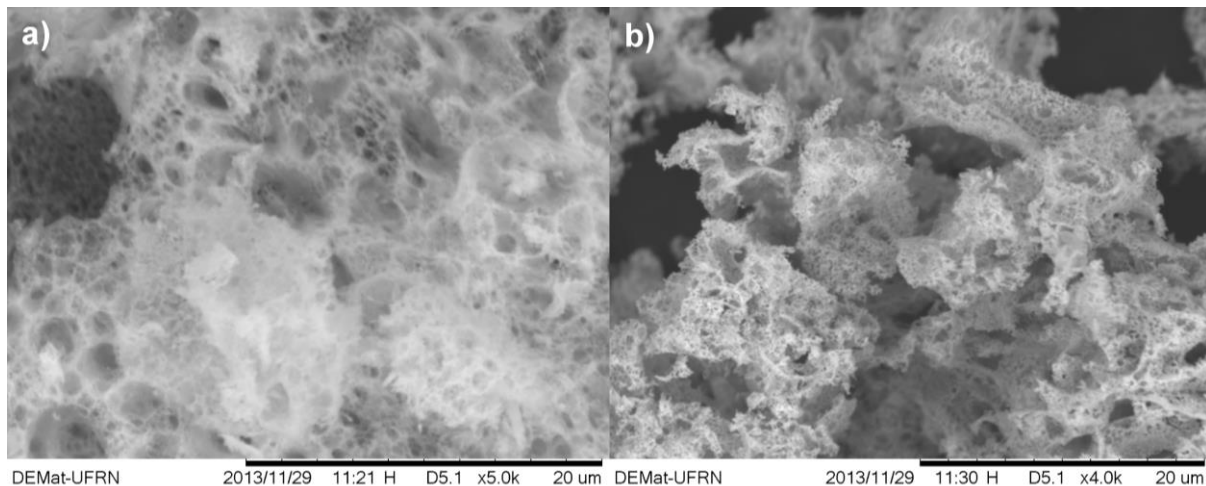


Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura do pó precursor da composição com gadolínio calcinado a a)700 °C e b)900 °C.

O EDS conformou as composições esperadas para ambas as amostras. O material com praseodímio calcinado a 700 °C apresentou os seguintes elementos (%peso): cálcio (4,173%), cobalto (31,160%) e praseodímio (64,667%). E, na amostra com praseodímio calcinada a 900 °C, as porcentagens dos elementos foram (%peso): cálcio (3,774%), cobalto (30,188%) e praseodímio (66,039%). Para as composições com gadolínio, a amostra calcinada a 700 °C apresentou as porcentagens dos elementos (%peso): cálcio (3,744%), cobalto (38,544%) e gadolínio (57,712%). E a amostra calcinada a 900 °C apresentou os elementos (%peso): cálcio (3,996%), cobalto (37,458%) e gadolínio (58,546%).

O FRX, assim como o EDS, confirmou os elementos esperados em ambas as composições calcinadas a 900 °C. O FRX da amostra que contém praseodímio apresentou as seguintes elementos: Pr (39,983 %), Co (40,481 %), Ca (3,538 %) e impurezas. Enquanto que a amostra com gadolínio apresentou: Gd (45,684 %), Co (48,505 %), Ca (4,396 %) e impurezas.

O material com gadolínio mostrou-se mais estável com o passar do tempo, visto que manteve-se convertendo cerca de 80 % de metano durante toda a análise do gráfico de estabilidade enquanto o catalisador com praseodímio apresentou conversão final de menos de 50 %.

Na avaliação da atividade catalítica (Fig. 6 e 7) ambas as amostras apresentaram aproximadamente a mesma porcentagem de conversão máxima de metano em dióxido de carbono e água com valores de 79 e 78 %, respectivamente a temperatura de 800 °C. O catalisador com gadolínio apresentou cerca de 50 % de conversão de metano a 650 °C enquanto que a composição com praseodímio apresentou, à mesma temperatura, aproximadamente, 9 % de conversão de metano.

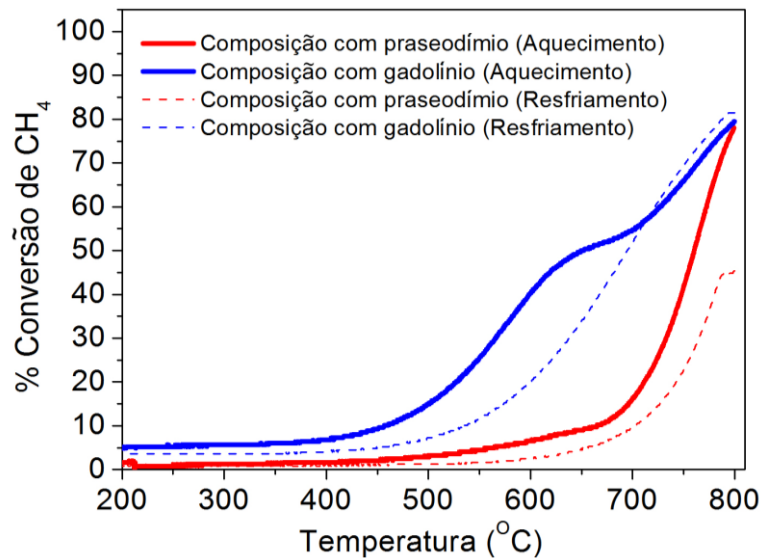


Figura 6 - Rampa de aquecimento de 200 °C até 800 °C e rampa de resfriamento de 800 °C até 200 °C, a uma taxa de 5 °C/min das composições com praseodímio e gadolínio calcinados a 900°C durante a conversão de metano.

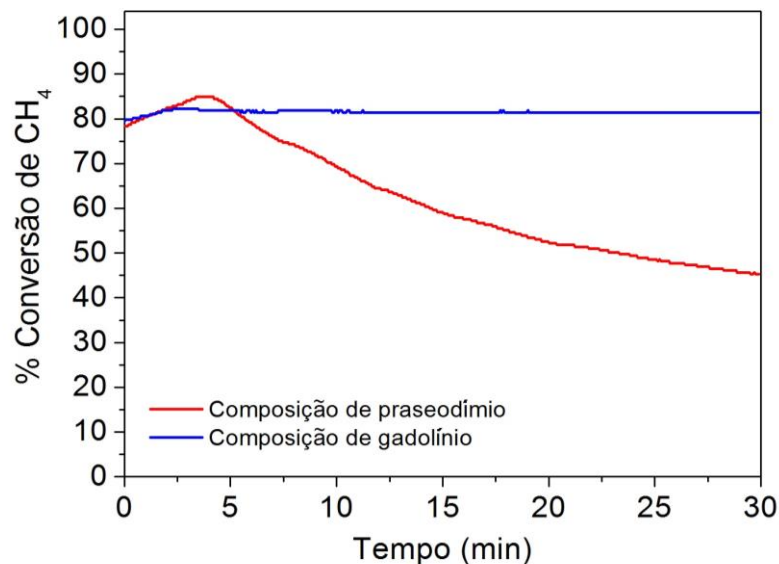


Figura 7 - Gráfico de estabilidade a 800 °C por 30 min das composições com praseodímio e gadolínio calcinadas a 900 °C.

CONCLUSÕES

O teste catalítico em reações de combustão de metano mostrou que o catalisador de gadolínio é mais eficiente em comparação ao catalisador com praseodímio visto que a composição com gadolínio apresenta uma atividade catalítica mais intensa a menores temperaturas e maior estabilidade que são características essenciais em um bom catalisador. O comportamento observado se deve ao fato de que o catalisador com gadolínio possui um maior teor de fases secundárias o que, conforme já relatado na literatura⁽⁸⁾, aumenta a área específica favorecendo as reações de oxirredução, conseqüentemente a conversão desejada. Com isso, resultando em uma maior atividade catalítica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Escola de Ciência e Tecnologia (ECT), a Pró-Reitoria de Pesquisa (PROPESQ), ao Programa Reuni, ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat), ao Programa de Pós-graduação em ciência e engenharia de materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e ao Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGás-ER).

REFERÊNCIAS

- [1] ZHU, J.; LI, H.; ZHONG, L.; XIAO, P.; XU, X.; YANG, X.; ZHAO, Z.; LI, J. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catal.* v. 4, p. 2917–2940, 2014.
- [2] PAIVA, A. K. O.; BATISTA, J. J. S.; WANDERLEY, J. B. M. Estudo comparativo de perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$ obtidas pelo método dos precursores poliméricos para utilização em catálise de combustão. *Cerâmica*, v. 60, p. 144-148, 2014.
- [3] GLISENTI, A.; PACELLA, M.; GUIOTTO, M.; NATILEA, M. M.; CANUC, P. Largely Cu-doped $\text{LaCo}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites for TWC: Toward new PGM-free catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, p. 94–105, 2016.
- [4] KUCHARCZYK, B. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Pd-Containing LaMnO_3 Perovskites. *Catal. Lett.* v.145, p.1237–1245, 2015.
- [5] OLIVEIRA, F. S; PIMENTEL, P.M; OLIVEIRA R.M.P.B ; MELO D.M.A; MELO, M.A.F. Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate crystals

synthetized using gelatin as organic precursor. *Materials Letters*, v. 64, p 2700-2703, 2010.

[6] OLIVEIRA, R. M. P. B.; PIMENTEL, P. M.; ARAÚJO, J. H.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; MARTINELLI, A. E. Microstructural Study of Neodmium Nickelate Doped with Strontium Synthesized by Gelatin Method. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2013, n. 926540, p. 1-5, 2013.

[7] WANDERLEY, J. B. M.; BORGES, F. M. M; RIBEIRO, J. P.; PIMENTEL, P. M; MELO, D. M. A. Síntese e estudo microestrutural de perovskita do tipo $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$ (M = Co ou Mn) com gelatina como precursor orgânico para aplicação em catálise automotiva. *Cerâmica*. v 59. p 156-159, 2013.

[8] BORGES, F. M. M. Preparação, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Óxidos Cerâmicos Tipo Perovskita. 2003. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, DEMat-UFRN/RN, Natal.

COMPARATIVE STUDY OF PEROVSKITE $\text{Pr}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ AND $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.2$) SYNTHESIZED BY GELATIN MODIFIED ROUTE FOR APPLICATION IN AUTOMOTIVE CATALYSIS

ABSTRACT

Increased air pollution intensified the search for materials that could convert pollutant gases into less harmful substances. Thus, mixed oxides with perovskite structure began to be developed for presenting important features for the automotive catalysis. In this study has been compared the chemical composition of the materials with $\text{Pr}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ and $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.2$) synthesized by the method gelatine. The samples were characterized by techniques: Thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray fluorescence (XRF) and subjected to the catalytic test in methane combustion reaction. The evaluation of the catalytic activity showed that gadolinium catalyst is more efficient compared with the praseodymium catalyst, although they have similar maximum conversion of methane at high temperature, during the catalytic test the material with gadolinium showed higher catalytic activity and stability.

Key-word: automotive catalysis, praseodymium , gadolinium , gelatin, catalytic test.