

AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES HEXALUMINATOS $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ NA REAÇÃO DE COMBUSTÃO DO METANO

Laiza de Souza Santos (1); Vanessa Pereira Gonzaga Santos (2); Soraia Teixeira Brandão (3)

(1) Universidade Federal da Bahia, laiza.engenharia@gmail.com

(2) Universidade Federal da Bahia, pgs.vanessa@gmail.com

(3) Universidade Federal da Bahia, soraia.ufba@gmail.com

Resumo: Neste trabalho foram sintetizados os catalisadores hexaluminatos $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$, através da rota citrato, aplicados no processo de combustão do metano. Estes materiais foram calcinados a 1000 e 1300°C, tendo-se como objetivo observar a atividade catalítica destes óxidos mistos, com o manganês (Mn) substituindo o íon de alumínio (Al), assim como a influência das diferentes temperaturas de calcinação na formação das suas estruturas. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análises termogravimétricas (TG/DTG/DSC), análise da área superficial pelo método BET (Braunauer, Emmet e Teller) e avaliados pela reação superficial termoprogramada (TPSR).

Palavras-chave: combustão catalítica, hexaluminatos, metano, catalise heterogênea.

Introdução

Com o interesse em diminuir os poluentes lançados na atmosfera, o aperfeiçoamento de tecnologias torna mais atraente o uso dos combustíveis de origem fóssil, frente à capacidade calorífica que possuem. Nesta categoria, o gás natural, formado principalmente pelo metano (CH_4), é o que gera menos poluentes durante sua queima, e quando inserido um catalisador em seu processo de combustão, se reduz ainda mais a formação de gases tóxicos, como o CO , SO_2 e NO_x , além de hidrocarbonetos não queimados (UHC), já que a temperatura necessária para que ocorra a reação é reduzida [1-8]. Os catalisadores empregados neste processo devem possuir uma fase metálica que favoreça uma elevada atividade catalítica para que ocorra a ignição em baixas temperaturas assim como estabilidade térmica, já que serão expostos a elevadas temperaturas [3,9,10], principalmente durante a máxima conversão dos reagentes.

Dentre alguns compostos com propriedades adequadas para esta aplicação têm-se os hexaluminatos, óxidos mistos cristalinos, que possuem alta resistência térmica devido a sua estrutura lamelar [7,9]. Na fórmula geral dos hexaluminatos, $\text{AAl}_{12}\text{O}_{19}$, o sítio A pode ser substituído por um metal alcalino ou alcalino-terroso, porém também pode ser parcialmente ocupado assim como os íons de alumínio [7,8]. Essa combinação de metais é uma alternativa

a baixo custo na substituição de sítios de metais nobres.

Este trabalho tem por objetivo estudar o desempenho de catalisadores do tipo hexaluminatos, na reação de combustão do metano (Equação 1), ocupando-se o sítio “A” da estrutura destes óxidos pelos metais lantânio (La) e estrôncio (Sr), e o íon de alumínio por manganês (Mn), a fim de melhorar a atividade dos materiais, obtendo-se os catalisadores $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$.



Os catalisadores avaliados neste trabalho foram sintetizados pela rota citrato, e caracterizados através de difração de raios X (DRX), análises termogravimétricas (TG/DTG/DSC), análise da área superficial pelo método BET (Braunauer, Emmet e Teller), sendo o teste catalítico realizado pela reação superficial termoprogramada (TPSR).

Metodologia

Síntese dos catalisadores

Os hexaluminatos foram produzidos por meio da rota de síntese citrato, utilizando-se como precursores os nitratos dos metais envolvidos na reação. Os precursores foram adicionados por vez, entre intervalos de tempo, em uma solução de ácido cítrico já aquecida antecipadamente a 40°C e deixada por 20min nesta temperatura, sob agitação magnética constante. A massa do ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) foi equivalente à razão [1mol (metal):1,5mol (ácido)].

Na produção do $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$, os precursores $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, foram respectivamente acrescentados, sob agitação permanente, à solução de ácido cítrico. Após a adição do primeiro, a solução foi mantida por 1h na faixa de temperatura entre 60-70°C, somando-se o segundo, aguardou-se por igual período ao atingir a mesma faixa de temperatura, e depois de inserido o último precursor, a solução foi deixada por mais 1h ao alcançar a faixa entre 80-90°C, encerrando-se o processo com a formação do gel. Na produção do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$, foram seguidos os mesmos passos, usando-se também o $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, nas mesmas condições de temperatura do $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e adicionado antes deste.

Os materiais resultantes do processo acima foram submetidos à um pré-tratamento térmico, sendo aquecidos em uma rampa de 5°C/min até 100°C, permanecendo por 1h, e até 300°C por 2h. Foram pulverizados, uniformizando-se

os grãos em uma peneira de tela com abertura de 170 mesh. Posteriormente, as amostras foram calcinadas em duas condições: em 10°C/min até 1000°C, por 6h, sob fluxo de ar de 50mL/min; e em 10°C/min até 1300°C durante 6h, sob fluxo de ar de 20mL/min.

Caracterização

Para verificar as estruturas formadas nos materiais e as fases presentes foram utilizados os resultados de DRX. A análise foi executada por meio do equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, sendo os difratogramas selecionados no intervalo 2θ de 10° a 100°, com velocidade de varredura de 2,0°/min, usando-se a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

As análises térmicas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), foram feitas em um equipamento Netzsch, modelo STA449, em ambiente de ar sintético, sob fluxo de gás 50mL/min, em uma faixa de temperatura de 30 a 1300°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

A área superficial das amostras foram medidas através do equipamento da Quantachrome Instruments, modelo Nova 2200e (Surface Area & Pore Size Analyzer), com pré-tratamento a vácuo nas seguintes etapas: 100°C por 15 min, 200°C por 15 min e 350°C por 30 min.

O teste catalítico, através da reação superficial termoprogramada (TPSR), foi realizado com o uso de um reator de quartzo, em uma unidade multipropósito, conectada a um espectrômetro de massas quádruplo Balzers, QMS 200. Os materiais foram aquecidos da temperatura ambiente até 1000°C, em uma rampa de 10°C/min, sob fluxo de 50mL/min da mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, com as respectivas concentrações molares de 1%/4%/95%, e hélio com a mesma vazão. O monitoramento dos reagentes, produtos e do hélio foi realizado com o acompanhamento dos seguintes fragmentos de massa: $m/z = 2$ (H_2), $m/z = 15$ e 16 (CH_4), $m/z = 17$ e 18 (H_2O), $m/z = 28$ (CO), $m/z = 32$ (O_2), $m/z = 44$ (CO_2) e $m/z = 4$ (He).

Resultados e Discussão

Através das curvas de TG/DTG da Figura 1(a) e (b), observa-se quatro eventos de perda de massa para o catalisador $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$, aproximadamente nas faixas de temperatura entre 48-186°C, 186-552°C, e o terceiro e quarto evento entre 733-1144°C, com perda de massa respectivamente de cerca de 11,16%, 17,92%, e de 2,46% somando os dois últimos eventos. A curva de DSC (Figura 1(c)), para o catalisador $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$, apresenta quatro eventos que coincidem com as perdas de massa

indicadas na curva da TG. O primeiro evento de perda de massa pode ser justificado pela perda de água adsorvida na amostra, já os eventos seguintes, observados na curva de DSC, apresentam reações químicas sucessivas, que estão relacionadas à decomposição dos reagentes precursores, os nitratos dos metais e o ácido cítrico.

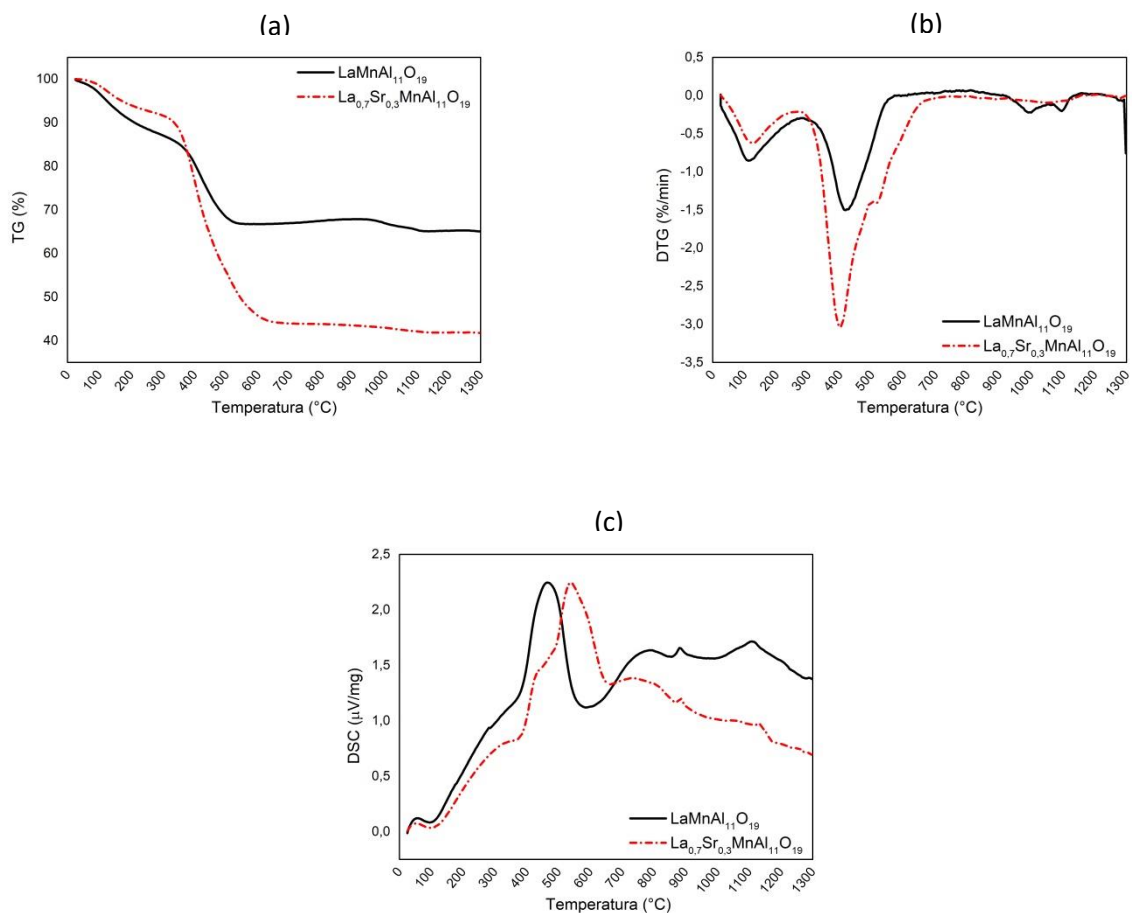


Figura 1. Curvas de TG (a), DTG (b) e DSC (c) dos catalisadores $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ e $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$.

Já para o catalisador $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$, observa-se na curva de TG (Figura 1(a)) uma perda inicial de massa de cerca de 9,44%, entre 78-328°C, provavelmente devido a perda de água adsorvida na amostra. Pela curva de TG ainda nota-se perda de massa contínua, entre 328-621°C, de 46,36%, sendo este evento indicado na curva de DTG pelo pico em 401°C e o ombro em 514°C, simbolizando ser uma reação principal e outra secundária (Figura 1(b)). Entre 812°C e 1162°C verifica-se uma leve descida na curva de DTG, que corresponde à perda de massa de 2,63% na TG. A curva de DSC para esse catalisador aponta variados eventos exotérmicos, relacionados à decomposição dos nitratos e do ácido cítrico.

Verificou-se a existência predominante de picos característicos dos hexaluminatos nas amostras por meio dos resultados de DRX (Figura 2),

como as fases $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ [JCPDS 36-1317], $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ [JCPDS 080-1195], $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ [JCPDS 033-0699], podendo existir a presença, em menor quantidade, de óxidos segregados. Comparando as amostras dos catalisadores $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$, nota-se que os materiais calcinados a 1300°C , indicados na Figura 2 por LaMn (1300) e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}$ (1300), respectivamente, exibiram uma estrutura cristalina mais elevada, com picos mais intensos das fases de hexaluminatos, do que os calcinados a 1000°C , indicados na mesma figura por LaMn (1000), $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}$ (1000).

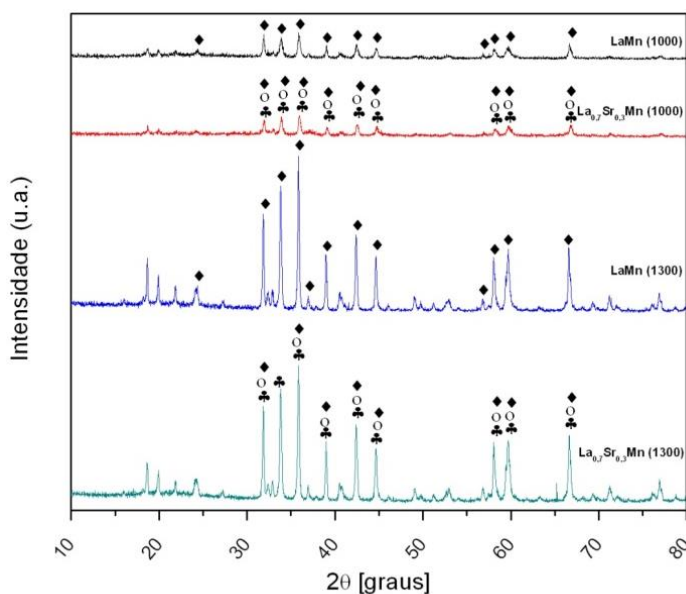


Figura 2. Difratomogramas de raios X dos catalisadores $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$, calcinados a 1000 e 1300°C . (♦) $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$, (♣) $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, (○) $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$.

Utilizando-se o método BET, notou-se que o $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$, calcinado a 1000°C , apresentou a maior área superficial, porém as áreas obtidas foram pequenas no geral, o que é uma característica destes materiais. Observou-se um decréscimo na área superficial com o aumento da temperatura de 1000 a 1300°C (Tabela 1). Entretanto, adicionando-se o estrôncio, não foi observada uma alteração significativa nas áreas superficiais específicas nos catalisadores calcinados a 1000 a 1300°C .

Tabela 1. Área superficial dos catalisadores.

Catalisadores	Área superficial (m ² / g)
LaMnAl ₁₁ O ₁₉ (1000)	18
La _{0,7} Sr _{0,3} MnAl ₁₁ O ₁₉ (1000)	16
LaMnAl ₁₁ O ₁₉ (1300)	1
La _{0,7} Sr _{0,3} MnAl ₁₁ O ₁₉ (1300)	3

Os catalisadores hexaluminatos avaliados neste trabalho apresentaram conversão máxima do metano (100%), indicando-se estes materiais como eficientes neste processo. Para averiguar a atividade catalítica das amostras, utilizou-se como parâmetro a temperatura em 10% de conversão do CH₄, como pode ser visto na Tabela 2, e na Figura 3.

Tabela 2. Temperatura de ignição a 10% de conversão (T_{10%}) dos catalisadores LaMnAl₁₁O₁₉ e La_{0,7}Sr_{0,3}MnAl₁₁O₁₉, e conversão final do metano (CH₄).

Catalisadores	T _{10%} (°C)	Conversão final do CH ₄ (%)
LaMnAl ₁₁ O ₁₉ (1000)	409	100
La _{0,7} Sr _{0,3} MnAl ₁₁ O ₁₉ (1000)	427	100
LaMnAl ₁₁ O ₁₉ (1300)	629	100
La _{0,7} Sr _{0,3} MnAl ₁₁ O ₁₉ (1300)	567	100

Os catalisadores calcinados a 1000°C mostraram-se mais ativos na reação, mesmo com uma estrutura menos cristalina, apresentando temperaturas de ignição menores do que os calcinados a 1300°C.

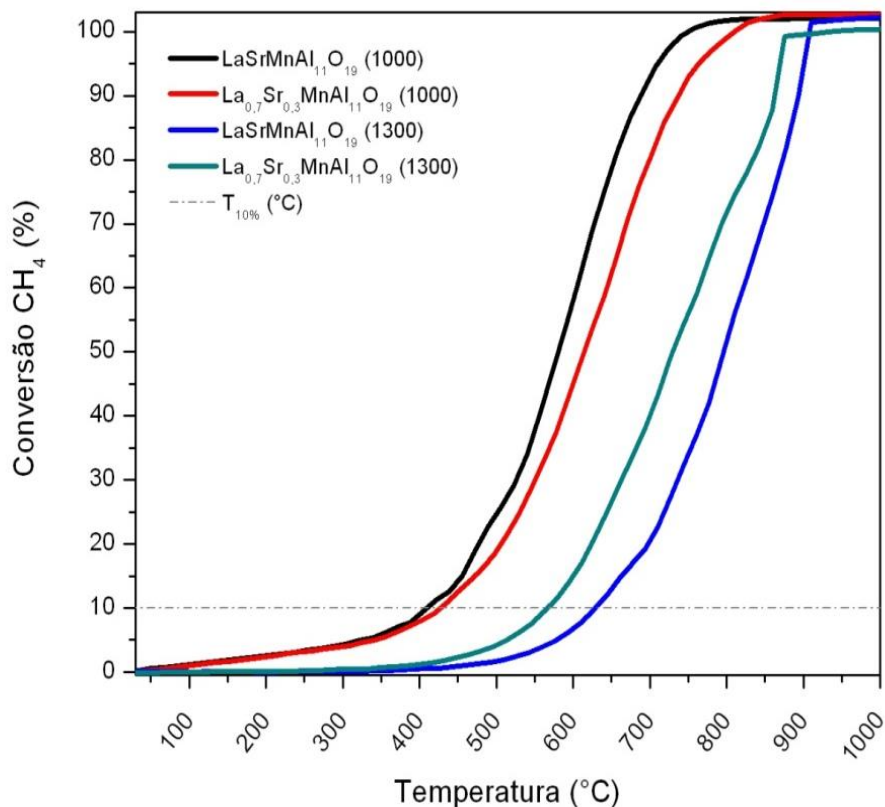


Figura 3. Curva de conversão do CH₄ pelos catalisadores LaMnAl₁₁O₁₉ e La_{0,7}Sr_{0,3}MnAl₁₁O₁₉ calcinados a 1000 e 1300°C, e temperatura de ignição a 10% de conversão.

Não houve efeito significativo do estrôncio na atividade catalítica das amostras calcinadas a 1000°C, pois as temperaturas de ignição foram muito próximas, dentro do erro experimental das medidas TPSR, utilizadas como teste catalítico da combustão do metano. Entretanto, nas amostras calcinadas sob temperatura mais elevada, 1300°C, observou-se um efeito do estrôncio, cuja presença reduziu significativamente a temperatura de ignição, aumentando a atividade catalítica deste material.

Estudos estão sendo realizados para compreender o efeito do estrôncio, conjuntamente ao manganês, na atividade catalítica, na amostra após ativação a 1300°C.

Conclusões

Os catalisadores hexaluminatos avaliados neste trabalho mostraram-se ativos na reação de combustão do metano, exibindo elevados valores de conversão, frente ao benefício de apresentarem baixas temperaturas de ignição.

Com relação às temperaturas de calcinação as amostras calcinadas a 1000°C foram menos cristalinas do que as calcinadas a 1300°C,

entretanto mostraram-se mais ativas na combustão do metano do que as calcinadas a 1300°C. A redução da área superficial específica pela sinterização por efeito da temperatura pode ter influenciado na redução da atividade catalítica.

Os materiais contendo estrôncio promoveram alterações na atividade catalítica, quando calcinados sob diferentes temperaturas. Nos materiais calcinados a 1000°C, o estrôncio não influenciou a atividade catalítica, entretanto no catalisador calcinado a 1300°C, a presença de estrôncio reduziu significativamente a temperatura de ignição.

Agradecimentos

À Capes, Fapesb e CNPq, pelo suporte financeiro, ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) pelas análises termogravimétricas e pela calcinação dos materiais à 1300°C, e ao Laboratório de Catalise e Meio Ambiente (Catam-UFBA) pelas análises de BET.

Referências

1. S. R. Turns in *Introdução à Combustão: Conceitos e Aplicações*, Ed.; AMGH, Porto Alegre, **2013**; 3. Ed., 1-404.
2. D. L. Trimm, *Studies in Inorganic Chemistry*. **1991**, *11*, 60-74.
3. H. Arai; H. Fukuzawa, *Catalysis Today*. **1995**, *26*, 217-221.
4. J. H. Lee; D. L. Trimm, *Fuel Processing Technology*. **1995**, *42*, 339-359.
5. T.-F. Yeh; H.-G. Lee; K.-S. Chu; C.-B. Wang, *Materials Science and Engineering A*. **2004**, *384*, 324-330.
6. J.Chen; H. Arandiyani; X. Gao; J. Li, *Catal. Surv. Asia*. **2015**, *19*, 140-171.
7. B. W. L. Jang; R. M. Nelson; J. J. Spivey; M. Ocal; R. Oukaci; G. Marcelin, *Catalysis Today*. **1999**, *47*, 103-113.
8. M. Tian; X. D. Wang; T. Zhang, *Catalysis Science & Technology*, **2016**, *6*, 1984-2004.
9. H. Arai; M. Machida, *Appl. Catal., A*. **1996**, *138*, 161-176.
10. M. S. Santos; H. M. Lopes; R. M. Sales; G. S. Estrela; L. M. T. Simplício; S. T. Brandão in *Anais do 16º Congresso Brasileiro de Catálise*, Campos do Jordão, 2011.