

Análise potencial de catalisador tipo perovskita via métodos úmidos para conversão de COV'S**Potential analysis of perovskita type catalyst via wet methods for COV'S conversion**

DOI:10.34117/bjdv6n10-028

Recebimento dos originais:08/09/2020

Aceitação para publicação:02/10/2020

Symone Leandro de CastroBacharelada de Ciências e Tecnologia/ ECT
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Endereço:Av. Sen. Salgado Filho, 1524, Lagoa Nova, Natal/RN- Brasil, 59078-970

E-mail:symonern@gmail.com

Davidson Nunes de OliveiraBacharelado em Ciências e Tecnologia/ ECT
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Endereço:Av. Sen. Salgado Filho, 1524, Lagoa Nova, Natal/RN- Brasil, 59078-970

E-mail:davidsonoliveira47@gmail.com

Julia Alanne Silvino dos SantosBacharelada em Ciências e Tecnologia/ ECT
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Endereço:Av. Sen. Salgado Filho, 1524, Lagoa Nova, Natal/RN- Brasil, 59078-970

E-mail:Juliaalanne@ufrn.edu.br

Filipe Martel de Magalhães Borges

Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais

Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Endereço:Av. Sen. Salgado Filho, 1524, Lagoa Nova, Natal/RN- Brasil, 59078-970

E-mail:filipeborges@ect.ufrn.br

Anderson Costa MarquesBacharelado em Engenharia de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Endereço:Av. Sen. Salgado Filho, 1524, Lagoa Nova, Natal/RN- Brasil, 59078-970

E-mail:andersoncosta.m@hotmail.com

Cássia Carla de CarvalhoBacharelada em Engenharia de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Endereço:Av. Sen. Salgado Filho, 1524, Lagoa Nova, Natal/RN- Brasil, 59078-970

E-mail:cassiacarvalho@gmail.com

RESUMO

O protocolo de Kyoto foi criado para amenizar as emissões de gases poluentes e assim seus impactos. Visando o cumprimento de metas impostas, esse trabalho tem como objetivo o estudo a preparação e caracterização do catalizador automotivo via métodos químicos úmidos. Foram realizadas caracterizações por técnica de difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O DRX indica que a rota gelatina obteve fase única a 700°C, enquanto que, pechini em sua menor temperatura de calcinação obteve fases secundárias. MEV aponta para ambos dos métodos temperaturas com material poroso e homogêneo e os resultados obtidos do FTIR confirmaram a formação da cerâmica tipo perovskita catalítica segundo a literatura, entretanto, o método gelatina apresenta bandas de maior intensidade a 700°C em relação ao método pechini. Segundo o estudo em relação aos métodos trabalhados o mais atrativo para empresas aplicarem o catalizador por sua questão econômica e eficiência é o método gelatina.

Palavras-chave: Catálise, Perovskita, Método, Economia, Ambiental.

ABSTRACT

The Kyoto protocol was created to mitigate the emissions of pollutant gases and thus their impacts. Aiming at the fulfillment of imposed goals, this work aims at the study of the preparation and characterization of the automotive catalyst via wet chemical methods. Characterizations were performed by X-ray diffraction technique (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The DRX indicates that the gelatine route obtained a single phase at 700°C, while pechini at its lowest calcination temperature obtained secondary phases. SEM points to both methods temperatures with porous and homogeneous material and the results obtained from FTIR confirmed the formation of catalytic perovskita ceramic according to the literature, however, the gelatine method presents bands of higher intensity at 700°C compared to the pechini method. According to the study, the most attractive method for companies to apply the catalyst for its economic and efficiency reasons is the gelatin method.

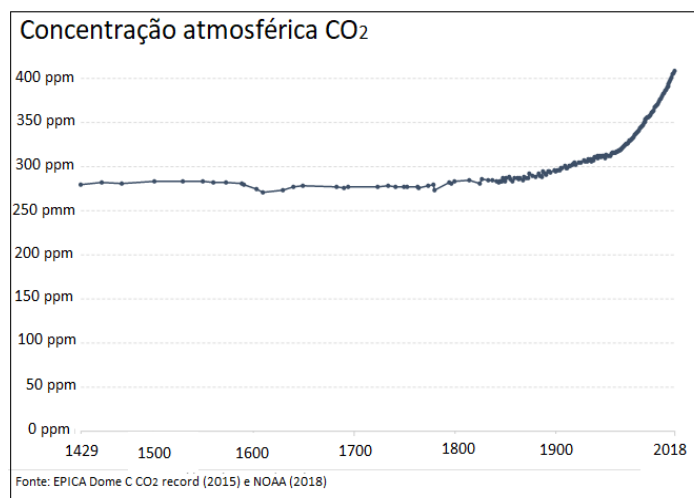
Keywords: Catalysis, Perovskita, Method, Economy, Environmental.

1 INTRODUÇÃO

O número crescente da circulação de veículos no mundo proporcionada pela alta atividade industrial automobilística é um dos fatores que contribuem fortemente para a poluição da atmosfera, que segundo a figura 1 aumenta exponencialmente, a qual ocorre por meio de liberação de gases como monóxido de carbono, que são nocivos ao meio ambiente e a saúde humana (SILVEIRA E MUSSI, 2011). Através dessa preocupação, 55% dos países mais poluidores se comprometeram assinar o protocolo de Kyoto, em 1995 no Japão (HELLVIG, E.L E FLORES-SAHAGUN, T.H.S; 2020). O protocolo propõe três mecanismos para auxiliar o cumprimento de metas (SILVEIRA E MUSSI, 2011), dentre eles o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), conhecido como o mercado de créditos de carbono, onde visa países desenvolverem projetos para reduzir a emissão ou emitir a venda a países que não conseguiram reduzir até a sua meta, flexibilizando assim o lucro de

países sustentáveis e auxílio a países que são comprometidos a reduzir por serem os mais poluidores. Essa flexibilização movimentou bilhões de dólares nos últimos anos e ocasionou a redução de bilhões de toneladas de dióxido de carbono, gerando assim, um equilíbrio entre o crescimento econômico e o meio ambiente. Um dos métodos de auxílio para essa redução, e assim ajudar os países mais poluidores e aqueles que vendem seu crédito de carbono é o uso de catalizador automotivo (MARQUES ET AL.,2019a; CARVALHO ET AL.,2020), que, através de medidas educacionais de incentivo ao estudo na área catalítica para empresas automobilísticas, proporciona reduções mais significantes a seus países (NOUSHEEN ET AL., 2020).

Figura 1 - Concentração atmosférica média global de longo prazo de dióxido de carbono (CO₂), medida por milhão (ppm).

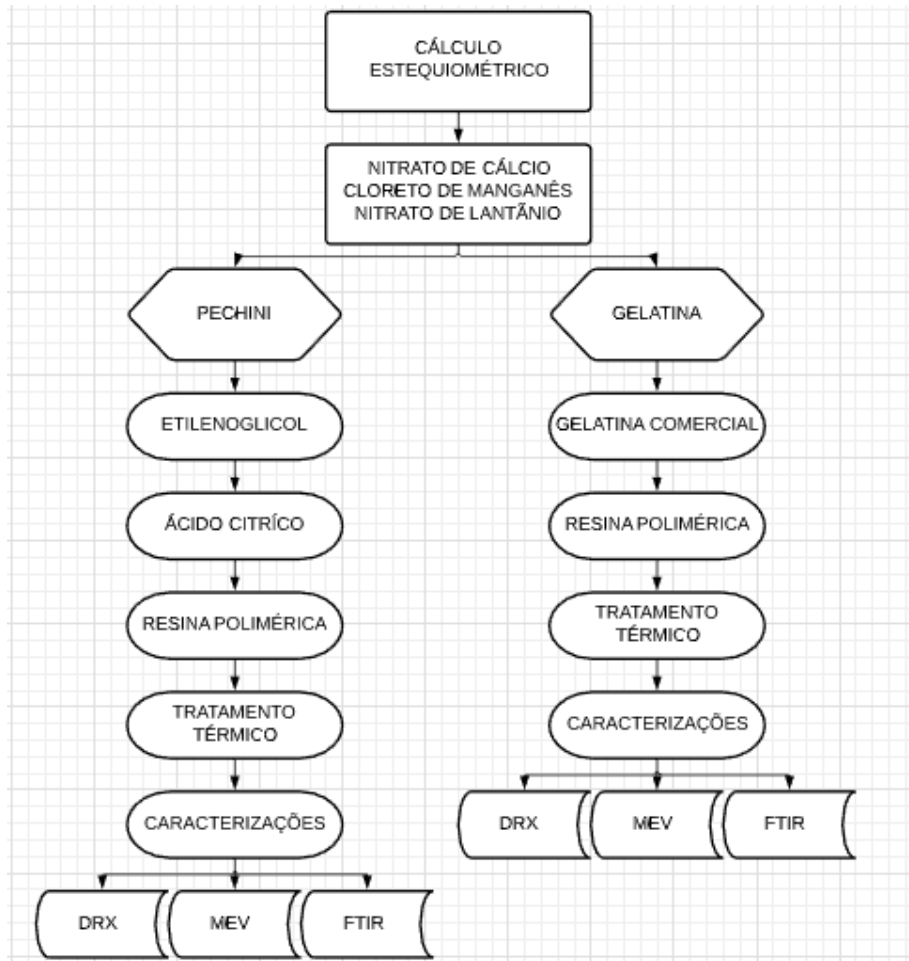


Esse trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização do catalisador na conversão de compostos orgânicos voláteis (COV's) em gases menos nocivos (VOORHOEVE ET AL.,1976; MARQUES ET AL.,2018) contribuindo assim com os objetivos 3, 8, 9, 13,17 da agenda 2030 Organização das Nações Unidas (ONU). Tendo como finalidade a síntese e caracterização física e estrutural da perovskita La_(1-x)Ca_(x)MnO₃ (x=0,3) via precursor polimérico, pechini, e precursor orgânico, gelatina (CARVALHO ET AL.,2019). Foi realizada caracterização estrutural por técnica de difração de raios-x (DRX), morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e física por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), para realização de estudo entre métodos químicos úmidos para uma análise de qual método possui o custo mais acessível e rápida aplicabilidade para tonar o catalisador mais viável para indústrias automobilísticas (ANDEWI,2020).

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram sintetizadas duas cerâmicas de composição $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,3$) pelos métodos químicos úmidos via precursor polimérico e orgânico (pechini e gelatina). Para a síntese foi utilizado os reagentes: nitrato de cálcio [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MM: 236,15 g.mol⁻¹ (99%-Vetec)], cloreto de manganês [$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MM: 197,91 g.mol⁻¹ (98,0%-Vetec)] e nitrato de lantânio [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MM: 433,01 g.mol⁻¹ (99.9%-Vetec)]. No método Pechini foi utilizado como complexante etilenoglicol $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ - (99%, Vetec) e como polimerizante ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ - (99%, Vetec), já para o método precursor orgânico, foi usado gelatina comercial (Farmafórmula) a qual tem ação complexante e polimerizante. Para a obtenção da massa teórica desejada de 7g, foram feitos cálculos estequiométricos. Em seguida, os reagentes foram colocados lentamente em 150 mL de água destilada e diluído seus respectivos sais precursores. Após a dissolução, foi obtida a resina polimérica via Pechini e precursor orgânico estas foram levadas para pré-calcinação a 300°C/4h com taxa de aquecimento 5 °C/min e calcinados a temperaturas de 700°C e 900°C/4h mantendo-se uma taxa de aquecimento constante, de 10°C min⁻¹, em um forno mufla. Processo explicativo no fluxograma na figura 2 remete a síntese pelo método úmidos molhados pelas rotas pechini e gelatina e as caracterizações realizadas. Os materiais obtidos foram desaglomerados por maceração manual e analisados por difração de raios-x (DRX) com tubo de cobre, voltagem de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA, numa faixa angular de 10 a 80° (2θ) em equipamento Shimadzu XRD-6000, e os resultados das fases estudadas dos difratogramas foram analisados no programa Crystallographica Search-Match, microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada com detector de elétrons retroespalhados e aumento de 4000 vezes, em equipamento Hitachi TM3000 e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier IRTracer-100 da Shimadzu, possuindo relação sinal de 60.000:1, tendo resolução de 0,25 cm⁻¹.

Figura 2 – Fluxograma explicativo da síntese e caracterizações dos métodos químicos molhados, pechini e gelatina



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do resultado dos difratogramas foi possível observar que houve formação da estrutura perovskita catalítica parcialmente substituída em ambos precursores, e, além disso, como pode ser observado nas figura 3 e 4, houve formação de fases secundárias para a amostra calcinada a 700°C e formação de fase única apenas a 900°C no precursor polimérico (pechini), já no precursor orgânico (gelatina) foi observado fase única em ambas temperaturas de calcinação. As tabelas 1 e 2 apresentam as cartas cristalográficas obtidas no software X'Pert HighScore Plus, confirmando as fases obtidas no DRX.

Tabela 1 – Fases das amostras calcinadas via pechini a 700 e 900 °C/4h.

Amostra	Temperatura	Fase	Cartas
Pechini	700°C	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	89-8084
		Mn_3O_4	89-4837
		CaO	74-1349
		La_2O_3	83-1349
		$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	89-8081

Tabela 2 – Fases das amostras calcinadas via gelatina a 700 e 900 °C/4h.

Amostra	Temperatura	Fase	Cartas
Gelatina	700°C	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	96-152-1155
	900°C	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	96-152-1155

Figura 3 – Difratomogramas de raios-x das composições obtidas pelas rotas pechini e gelatina à temperatura de calcinação 700°C/4h

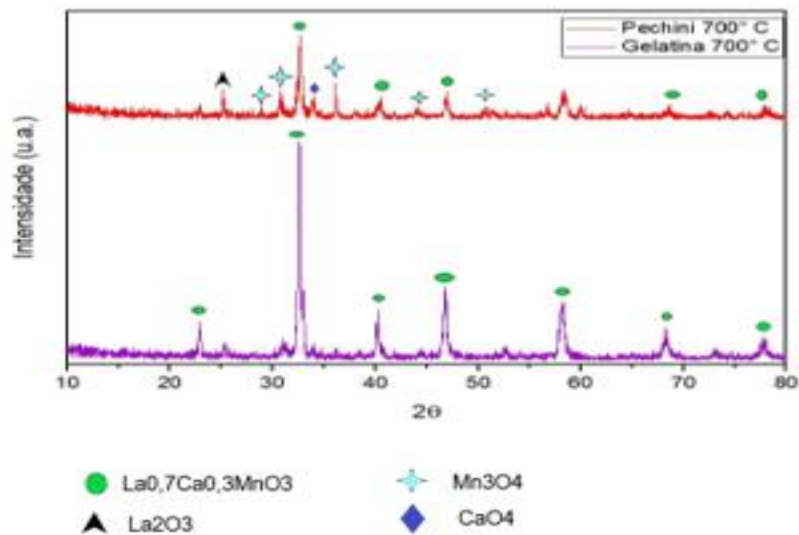
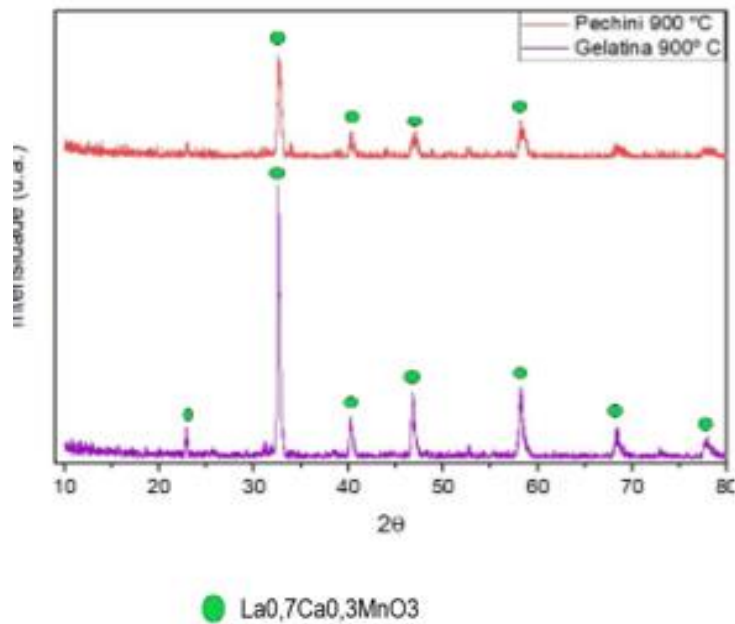


Figura 4 – Difratoogramas de raio x das composições obtidas pelos métodos pechini e gelatina à temperatura de calcinação 900°C/4h



Analisando as imagens do MEV é possível observar que todos os quatro materiais apresentaram propriedades como porosidade e homogeneidade como pode ser visto nas figuras 5, 6, 7 e 8. Essas características são esperadas em um material catalítico e é de fundamental importância, pois é através dos poros que ocorre o mecanismo de adsorção e dessorção, para que ocorram, sobre a superfície, as reações para a conversão dos gases poluentes (ERIC ET AL.,2012).

Figura 5 – Micrografia da composição obtida pelo método de pechini na temperatura de calcinação de 700°C/4h

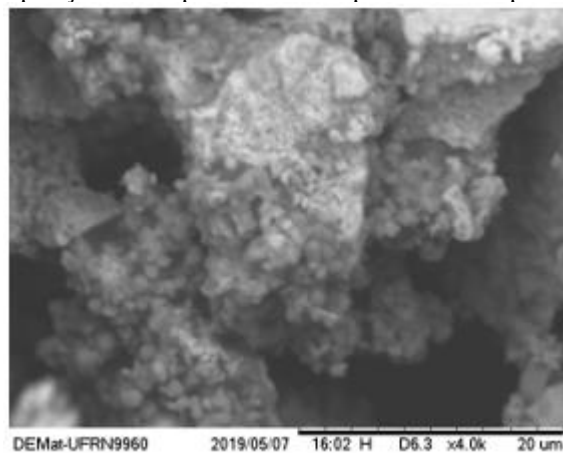


Figura 6 – Micrografia da composição obtida pelo método de gelatina na temperatura de calcinação de 700°C/4h

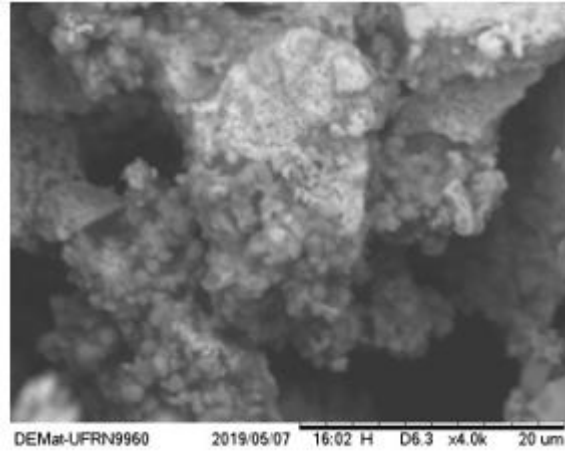


Figura 7 - Micrografia da composição obtida pelo método de pechini na temperatura de calcinação de 900°C/4h

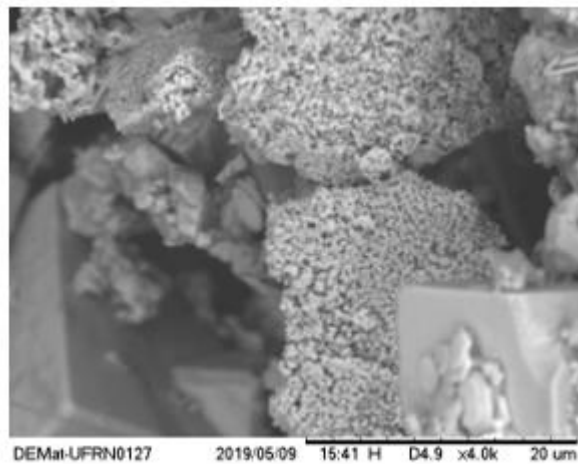
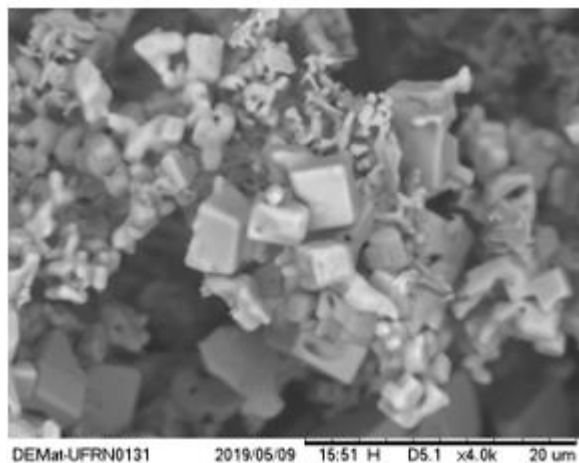


Figura 8 – Micrografia da composição obtida pelo método de gelatina na temperatura de calcinação de 900°C/4h



A partir das análises dos espectros de FTIR, via pechini, nota-se a presença de bandas fortes e largas na região do infravermelho, para as duas temperaturas de calcinação, entre 3000 e 3700cm⁻¹

¹ devido ao estiramento da hidroxila (O-H) contida nos reagentes percussores, como etileno glicol (função diol) resultante da associação polimérica, e apresentou bandas de pequena intensidade referentes ao ácido carboxílico (C=O) do ácido cítrico que a medida que a temperatura de calcinação aumenta, obtém-se menor intensidade destas bandas características. Na região em torno de 600 cm^{-1} há a presença de bandas metal-Oxigênio, que à medida que a temperatura de calcinação aumenta, mais intensa fica a banda, indicado a formação da fase (BORGES,2003).

Com a rota gelatina, podemos observar um pico em torno do intervalo de $3450 - 3400\text{ cm}^{-1}$ em todas as análises das composições, devido ao estiramento N-H em amidas, presente no composto Gelatina. Na qual, a presença de outro pico é observada em torno de $1630 - 1650\text{ cm}^{-1}$, correspondente a ligação C=O de amidas terciárias, tendo o estiramento C-O, nessa banda. No qual, no início da análise, temos a banda característica da ligação do metal com oxigênio em torno de 500 cm^{-1} , tendo a formação da fase perovskita (MARQUES ET AL., 2019b). Durante a análise, as intensidades das bandas vibracionais permaneceram praticamente inalteradas, diminuindo levemente com a mudança da temperatura de calcinação. Esses resultados podem ser analisados nas figuras 9 e 10.

Figura 9 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de pechini e gelatina nas temperaturas de calcinação de $700^{\circ}\text{C}/4\text{h}$

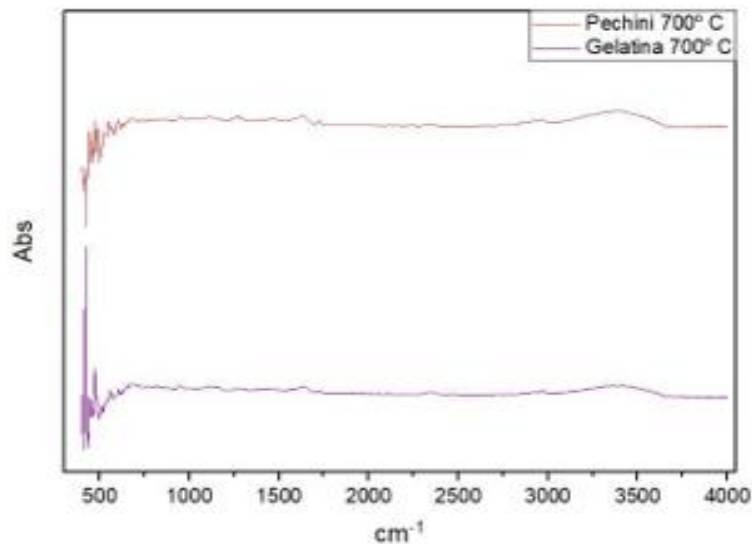
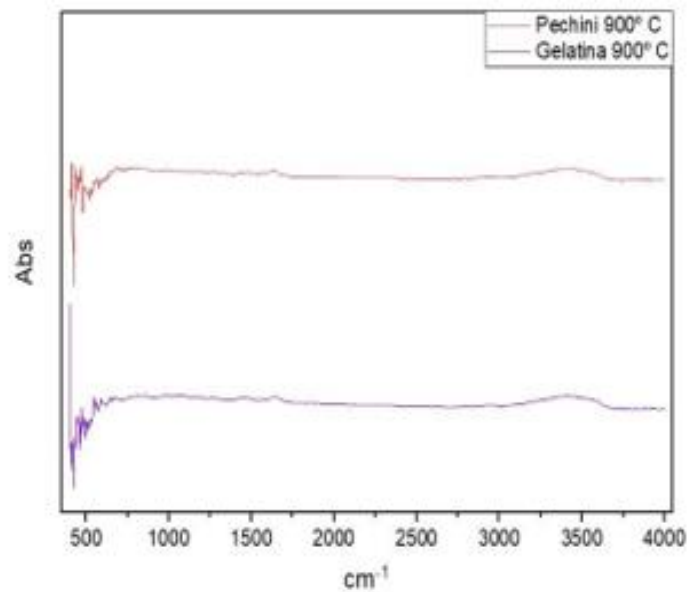


Figura 10 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de pechini e gelatina nas temperaturas de calcinação de 900°C/4h



4 CONCLUSÃO

As composições $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ via pechini e gelatina, mostraram potenciais candidatos a catálise automotiva, uma vez que apresentaram propriedades que corroboram com isto, como porosidade, homogeneidade e obtenção da fase perovskita. No entanto, o método gelatina mostrou-se ser mais viável, pois segundo o DRX foi obtida fase única a 700°C, enquanto que via pechini só obteve sua fase única a 900°C, e de acordo com FTIR, enquanto pelo gelatina obteve bandas praticamente inalterada com a mudança de temperatura de calcinação, as bandas do método pechini obteve uma intensidade maior a 900°C. Logo, levando em conta fatores econômicos empresariais o método mais adequado entre as empresas para a aplicação de catalizador nos automóveis é a perovskita preparada via gelatina, pois a resina polimérica é obtida com um menor tempo de síntese, como também a empresa obtém o catalisador a menor temperatura de calcinação, 700°C, não precisando assim, elevar os custos para obtenção do material a temperaturas mais elevadas e obtém uma maior economia dos reagentes orgânicos em relação ao precursor polimérico (pechini), pois fora a relação de reagentes que os métodos químicos úmidos possuem em comum, os sais precursores metálicos, o precursor orgânico (gelatina) utiliza apenas um reagente orgânico com a função de complexante e polimerizante.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), à Escola de Ciências e Tecnologia da UFRN (ECT/UFRN), ao Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica (LAMMEN) da EC&T ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN (DEMat-UFRN), à Pró-reitoria de Pesquisa da UFRN (PROPESQ).

REFERÊNCIAS

- Andewi Rokhmawati. Profit Decomposition: Analyzing the Pathway from Carbon Dioxide Emission Reduction to Revenues and Costs International Journal of Energy Economics and Policy, 10(4), 150-160,2020.
- Borges, F.M.M; Preparação, caracterização e propriedades catalíticas de óxidos cerâmicos tipo Perovskita. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Matérias) – Centro de Ciência Exatas e da Terra, Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.
- Carvalho, C.C.; Borges, F.M.M.; Marques, A.C.; Castro, S. L.; Oliveira, D.N.; Inluência da substituição de cácio e bário em composições de perovskita $TR_{(1-x)}M_xO_3$ ($TR = Pr, Gd$), ($M = Ca, Ba$) ($X=0,2$) na atividade catalítica. In: Henrique Ajuz Holzmann. (Org.). Evolução na Ciência e Engenharia de Materiais. 1ed.Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2020, v. , p. 108-118.
- Carvalho, C.C.; Borges, F.M.M.; Marques, A.C.; Campos, A. S.; Freire, F. O.; Ruiz, J. A. C.; Estudo comparativo de perovskitas catalíticas obtidas por métodos químicos molhados para conversão dos COVs. In: Tayronne de Almeida Rodrigues; João Leandro Neto; Dennyura Oliveira Galvão. (Org.). Meio ambiente, sustentabilidade e agroecologia 4. 1ed.Ponta Grossa /PR: Atena Editora, 2019b, v. 4, p. 239-248.
- ERIC, C. et al. Catalytic oxidation of ethylene at low temperatures using porous copper manganese oxides. Applied Catalysis A: General 421-422. P. 54-160, 2012.
- Hitchie, Hannah; Roser, Max. CO2 and Greenhouse Gas Emissions, Our World in Data, dezembro de 2019. Disponível em: < <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions> > Acesso em: 10 de junho. De 2020.
- H. Chen, et al. Precise fabrication of surface-reconstructed LaMnO₃ perovskite with enhanced catalytic performance in CH₄ oxidation. Applied Surface Science 505, 144112, 2020.
- Hellvig, E.L; Flores-Sahagun, T.H.S; Desenvolvimento Sustentável para empresas brasileiras: a nova proposta da Economia Hipocarbônica como estratégia de obtenção de lucros através dos créditos de carbono. Braz. J. of Develop., Curitiba, v. 6, n. 5, p. 25456-25472, may. 2020.
- J. Jouannaux, et al. Lanthanum manganite perovskite ceramic powders for CO₂ splitting: Influence of Pechini synthesis parameters on sinterability and reactivity. Ceramics International 45, 15636–15648, 2019.
- Marques, A.C Campos, A. S.; Borges, F.M.M.; Carvalho, C.C.; Freire, F. O.; Ruiz, J. A. C.; Efeito da contração lantanídica na atividade catalítica das perovskitas $A_{(1-x)}Ca_xMnO_3$ ($A = La, Pr, Gd$). In: Tayronne de Almeida Rodrigues; João Leandro Neto; Dennyura Oliveira Galvão. (Org.). Meio ambiente, sustentabilidade e agroecologia 5. 1ed.Ponta Grossa (PR): Editora Atena, 2019a, v. 5, p. 261-271.
- Marques, A.C.; Carvalho, C.C.; Borges, F.M.M.; Castro, S. L.; Oliveira, D.N.; Estudo comparativo da substituição parcial de cálcio na rede cristalina da perovskita $La_{(x-1)}Ca_xMnO_3$ ($x = 0$ e $x = 0,3$). In: Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica (CICT). 30º edição. 2019b. Natal: Universidade

Federal do Rio Grande do Norte (UFRN),2019. Disponível em: <http://www.cic.propesq.ufrn.br/pagina.php?a=c_oquee>. Acesso em: 1 de junho de 2020.

Marques, A. C.; Campos, A. S.; Borges, F. M. M.; Carvalho, C. C.; Fernandes, M. C. M.; Freire, F. O.; Ruiz, J. A. C.; Paiva, A. K. O. Estudo da influência da proporção do substituinte cálcio na atividade catalítica na rede perovskita $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_{(x)}\text{MnO}_3$ (X=0,2 e 0,4). In: Marcia Regina Werner Schneider Abadala. (Org.). Ciência e Engenharia de Materias. 1ed.Ponta Grossa-PR: Atena Editora, 2018, v. 1, p. 51-60.

Nousheen. A. El al.. Education for sustainable (ESD): Effects of sustainabilly education on pre-service teacher's attitude sustainable development (SD). Journal of Cleaner Production 250, 2020.

Voorhoeve. R. J. H. El al.. HCN from the Reduction of NO over Platinum, Palladium, Ruthenium, Monel and Perovskite Catalysts.Journal of catalysis, New Jersey, 45, 297-304, 1976.

Silveira, Bruno; Mussi, Augusto. A comercialização de créditos de carbono e seu impacto econômico econômico e social. Análise, Porto Alegre, v. 22,n. 1,p. 72-88, jan/jun. 2011.