



Síntese e caracterização dos óxidos bimetálicos cobalto - lantanídeo para a metanação do CO₂

Ricardo Alexandre Pinto da Silva

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientadores: Doutor Joaquim Miguel Badalo Branco
Doutora Ana Cristina Gomes Ferreira da Silva Parreira

Júri

Presidente: Professor Doutor Nuno de Matos Sequeira Berberan e Santos

Orientador: Doutora Ana Cristina Gomes Ferreira da Silva Parreira

Vogal: Doutora Maria del Carmen Bacariza Rey

Novembro 2019

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus orientadores, Doutora Ana Ferreira e Doutor Joaquim Branco, por toda a ajuda, disponibilidade e paciência que tiveram comigo ao longo deste trabalho, para além de todo o conhecimento que me transmitiram.

Agradeço também a todas as pessoas que conheci no CTN, que desde o primeiro dia que cheguei me integraram de forma espetacular.

Quero agradecer a todos os meus amigos, que conseguiam sempre com que esquecesse todos os meus problemas e encarasse as dificuldades com um sorriso, para além de todo o apoio e ajuda que deram durante todo este caminho.

Aos meus pais, irmão e avós, agradeço o carinho, motivação e todos os esforços que fizeram para que eu pudesse chegar aqui, sem vocês seria impossível.

Por fim, quero agradecer à minha namorada Joana, por estar sempre ao meu lado e me dar conforto mesmo nos dias de maior desânimo, também por toda a ajuda e carinho que foram preciosos e me fizeram acreditar que iria conseguir terminar esta etapa.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

Resumo

O principal objetivo deste trabalho foi o estudo da hidrogenação catalítica do dióxido de carbono (CO_2) para a produção de metano (CH_4). Para tal, foram sintetizados aerogéis de cobalto - lantanídeo ($\text{Co} / \text{Ln} = 1$, $\text{Ln} = \text{La, Ce, Sm, Gd, Dy e Yb}$) pelo método de adição do epóxido. A caracterização dos mesmos mostrou que diferentes temperaturas de calcinação levam à formação de óxidos bimetálicos com fases óxidas de terras raras distintas: oxicloretos no caso da calcinação a $450\text{ }^\circ\text{C}$, com a estrutura $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{LnOCl}$ ($\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd e Dy}$) e *perovskites* do tipo LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd e Dy}$) no caso da calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}$. As exceções em ambos os casos foram os catalisadores de cobalto - cério ($\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{CeO}_2$) e de cobalto - itérbio ($2\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{Yb}_2\text{O}_3$) que estabilizaram como sesquióxido. Os estudos de hidrogenação do CO_2 mostraram que o desempenho catalítico é dependente da temperatura de calcinação, da adição da terra rara e da pré-redução do catalisador. As propriedades ácido-base e a redutibilidade das fases óxidas são os principais fatores a influenciar o comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos Co-Ln. Os melhores resultados para a hidrogenação do CO_2 e produção de metano foram obtidos com o catalisador óxido bimetálico de cobalto - cério calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ após pré-redução (conversão de $\text{CO}_2 = 37\%$, seletividade em $\text{CH}_4 = 85,7\%$). Este resultado mostra que o catalisador obtido é competitivo quando comparado com catalisadores tidos como referência ($5\text{wt}\% \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{NiO} \cdot \text{CeO}_2$) na literatura para a metanação do CO_2 , testados nas mesmas condições experimentais.

Palavras chave: Dióxido de carbono, Hidrogenação, Óxidos bimetálicos, Cobalto, Lantanídeos.

Abstract

The main objective of this experimental work was the study of carbon dioxide (CO₂) catalytic hydrogenation for the production of methane (CH₄). Cobalt-Lanthanide (Co/Ln=1, Ln= La, Ce, Gd, Sm, Dy e Yb) aerogels were synthesized by the epoxide addition method and later calcined to obtain bimetallic oxide catalysts. Different calcination temperatures lead to the formation of bimetallic oxides with different rare earth oxide phases: oxychlorides, for calcination at 450 °C with Co₃O₄.3LnOCl (Ln=La, Sm, Gd and Dy) structure, and perovskites LnCoO₃ (Ln = La, Sm, Gd and Dy) for calcination at 900 °C. Cobalt - cerium (Co₃O₄.3CeO₂) and cobalt - terbium (2Co₃O₄.3Yb₂O₃) catalysts were the exception, in both cases, since they stabilized as sesquioxide. The CO₂ hydrogenation studies show that the catalytic performance is dependent on the calcination temperature, addition of the lanthanide and pre-reduction of the catalyst. Acid-base properties and reducibility of oxide phases seem to be the main factors influencing Co-Ln bimetallic oxide's catalytic behaviour. The best results were those obtained over the bimetallic oxide catalyst Co-Ce, calcinated at 900°C and submitted to a pre-reduction treatment (CO₂ conversion =37%, CH₄ selectivity= 85,7%). Moreover, the results show that the Co-Ce bimetallic oxide catalyst is competitive when compared with two reference catalysts (5wt% Rh/Al₂O₃ and NiO.CeO₂), accordingly with the literature tested on the same experimental conditions, for carbon dioxide (CO₂) catalytic hydrogenation and production of methane.

Keywords: Carbon dioxide, Hydrogenation, Bimetallic oxides, Cobalt, Lanthanides.

Comunicações

1. Ana C. Ferreira, Fábio Vieira, Ricardo Silva, António P. Gonçalves, Joaquim Branco
“*Nanostructures for CO₂ removal, fuels production and development of new energy sources*”,
CQE days - Spring meeting, maio 2019, Lisboa, Portugal.
2. Ricardo Silva, Ana C. Ferreira, Joaquim B. Branco, “*CO₂ hydrogenation over bimetallic cobalt-lanthanide aerogels*”, IV Encontro do Colégio da Química, julho 2019, Lisboa, Portugal.

Índice

1	Introdução teórica	1
1.1	Problemas e desafios atuais relacionados com CO ₂	1
1.2	Hidrogenação catalítica do CO ₂	2
1.2.1	Principais produtos e catalisadores	2
1.2.2	Mecanismos reacionais para hidrogenação do CO ₂	6
1.3	Influência dos parâmetros experimentais	6
1.4	Projetos e técnicas implementadas atualmente a nível industrial	7
1.5	Aerogéis	8
1.5.1	Síntese dos catalisadores: métodos de sol - gel	8
1.6	Objetivos do trabalho	11
2	Parte experimental	13
2.1	Síntese dos catalisadores óxidos bimetálicos cobalto - lantanídeo	13
2.1.1	Método de <i>Pechini</i>	13
2.1.2	Método da adição do epóxido	14
2.2	Técnicas de caracterização	15
2.2.1	Difração de raios-X (pós)	15
2.2.2	Microscopia eletrônica de Varrimento (SEM/EDS)	17
2.2.3	Medidas da área superficial (BET)	18
2.2.4	Oxidação / Redução a temperatura programada (O ₂ -TPO e H ₂ -TPR)	20
2.2.5	Avaliação das propriedades ácido-base	23
2.3	Estudos catalíticos: Hidrogenação do CO ₂	27
3	Resultados e Discussão	31
3.1	Caracterização dos catalisadores	31
3.1.1	Morfologia e tamanho das partículas: SEM-EDS	31
3.1.2	Estrutura: Difração de raios-X de pós	32
3.1.3	Redutibilidade e estabilidade das fases óxidas: H ₂ -TPR	36
3.1.4	Propriedades ácido-base: adsorção/dessorção do CO ₂ e desidrogenação/desidratação do 2-propanol	38
3.2	Estudos catalíticos: Hidrogenação do CO ₂	41
3.2.1	Efeito do método de preparação	41
3.2.2	Efeito da temperatura calcinação: <i>Perovskite</i> e outras fases óxidas	45
3.2.3	Efeito da pré-redução	46
3.2.4	Estabilidade dos catalisadores	47
3.2.5	Propriedades ácido - básicas: Influência do elemento do bloco <i>f</i>	48

3.2.6	Comparação com outros catalisadores.....	50
4	Conclusões e perspectivas futuras.....	51
5	Bibliografia.....	53
6	Anexos	59
A.	Otimização da razão molar entre o óxido propileno e os metais.....	59
B.	Perfis O ₂ -TPO dos óxidos bimetálicos	60
C.	Imagens SEM dos óxidos bimetálicos calcinados a 450 °C e 900 °C	61
D.	Perfis de adsorção/dessorção de CO ₂ -TPD obtidos para os óxidos bimetálicos	63
E.	Efeito da temperatura calcinação nos óxidos bimetálicos pré-reduzidos.....	64
F.	Relação entre os resultados de basicidade e o comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos	65
G.	Resultados catalíticos obtidos para os óxidos bimetálicos.....	67
H.	Estabilidade dos óxidos bimetálicos.....	69

Índice de Figuras

Figura 1 - Métodos de ativação do CO ₂ (adaptado de [7]).....	2
Figura 2 - Produtos obtidos através da hidrogenação do CO ₂ (adaptado de [1])	2
Figura 3 - Representação esquemática do processo sol-gel (adaptado de [56]).	9
Figura 4 - Esquema do método de Pechini para formar géis organometálicos (adaptado de [57]).	9
Figura 5 – Preparação pelo método da adição do epóxido a) géis de Co-Sm e Co-La (antes da secagem), b) aerogéis de Co-Sm e Co-La (após secagem).	14
Figura 6 - Difratômetro de pós marca BRUKER D8 Advance.....	16
Figura 7 - Difratograma de raios-X obtido para o catalisador óxido bimetálico de Co-Ce calcinado a 900 °C.	16
Figura 8 - Microscópio eletrônico de varrimento instalado no MicroLab do Instituto Superior Técnico.	17
Figura 9 - Aparelho de medição das áreas superficiais Micromeritics Chemsorb 2720.	18
Figura 10 - Perfil característico de uma medição da área superficial.	19
Figura 11- Reta de calibração para consumos de N ₂	19
Figura 12 – Perfil de O ₂ -TPO, termograma obtido para o aerogel de cobalto-lantânio.	21
Figura 13 - Perfil de H ₂ -TPR, termograma obtido para o catalisador óxido bimetálico de Co-Yb calcinado a 450°C.	22
Figura 14 – Perfil de H ₂ -TPR, termograma obtido para o catalisador óxido bimetálico de Co-Sm calcinado a 900°C.	22
Figura 15 - Esquema reacional da reação de desidrogenação / desidratação do 2-propanol.....	24
Figura 16 - Montagem experimental para a reação de desidrogenação / desidratação do 2-propanol.	24
Figura 17 - Cromatograma tipo obtido no cromatógrafo Agilent 7280D usando um detetor de ionização de chama (FID).	25
Figura 18 - Reta de calibração para a adsorção do CO ₂	26
Figura 19 - Perfil de CO ₂ -TPD do catalisador óxido bimetálico de Co-La calcinado a 450 °C.	26
Figura 20 - Efeitos difusionais, estudo da variação do parâmetro GHSV para o catalisador óxido bimetálico de Co-Ce a 350 °C.	27
Figura 21 - Montagem utilizada nos estudos catalíticos.....	28
Figura 22 - Cromatograma tipo obtido no cromatógrafo Agilent 4890D GC, usando um detetor TCD.....	28
Figura 23 - Retas de calibração para resposta do detetor ao CH ₄ e ao CO ₂	29
Figura 24 - Imagem de SEM do catalisador óxido bimetálico de Co-La calcinado a 450 °C.	31
Figura 25 - Imagem de SEM do catalisador óxido bimetálico de Co-Dy calcinado a 900 °C.....	32
Figura 26 - Difratogramas de raios-X dos óxidos bimetálicos calcinados a 450 °C.....	33
Figura 27 - Difratogramas de raios-X dos óxidos bimetálicos calcinados a 900 °C.....	33
Figura 28 - Difratogramas de raios-X obtidos após reação para os óxidos bimetálicos calcinados a 450 °C sem pré-tratamento de redução.	34
Figura 29 - Difratogramas de raios-X obtidos após reação para os óxidos bimetálicos calcinados a 900 °C sem pré-tratamento de redução.	34

Figura 30 - Difractogramas de raios-X obtidos após reação para os óxidos bimetálicos calcinados a 900 °C com pré-tratamento de redução.	35
Figura 31-Perfis de H ₂ -TPR obtidos para os catalisadores calcinados a 450 °C.	36
Figura 32 - Perfis de H ₂ -TPR obtidos para os catalisadores calcinados a 900 °C.....	37
Figura 33 - Propriedades ácido-base dos óxidos bimetálicos calcinados a 450 °C (Sítios básicos fortes, CO ₂ -TPD; v _a /v _p , desidrogenação / desidratação em atmosfera inerte do 2-propanol a 250 °C.	40
Figura 34 - Propriedades ácido-base dos óxidos bimetálicos calcinados a 900 °C (Sítios básicos fortes, CO ₂ -TPD; v _a /v _p , desidrogenação / desidratação em atmosfera inerte do 2-propanol a 250 °C.	40
Figura 35 - Efeito do método de síntese sobre o rendimento dos catalisadores em CH ₄ . (H ₂ /CO ₂ =4, GHSV=15000 mL CO ₂ / g _{cat} .h).	41
Figura 36 - Efeito do método de síntese sobre a seletividade dos catalisadores em CH ₄ . (H ₂ /CO ₂ =4, GHSV=15000 mL CO ₂ / g _{cat} .h).	42
Figura 37 - Efeito da adição da terra rara ao catalisador monometálico de cobalto no rendimento em CH ₄ (H ₂ /CO ₂ =4, GHSV=15000 mL CO ₂ / g _{cat} .h).....	42
Figura 38 - Efeito da temperatura sobre o rendimento em CH ₄ usando o catalisador de Co-Ce calcinado a 450 °C pré-reduzido (H ₂ /CO ₂ =4, GHSV=15000 mL CO ₂ / g _{cat} .h).....	43
Figura 39 - Aplicação da lei de Arrhenius ao catalisador óxido bimetálico de Co-Ce calcinado a 900 °C com pré-redução (relação entre 1/T, T= 300,325, 350, 400, 450 °C e ln (conversão de CO ₂ ; H ₂ /CO ₂ =4, GHSV=15000 mL CO ₂ / g _{cat} .h).	44
Figura 40 - Efeito da temperatura de calcinação no rendimento em CH ₄ (H ₂ /CO ₂ =4, GHSV=15000 mL CO ₂ / g _{cat} .h, Temp. reação=350 °C).....	45
Figura 41 -Efeito da temperatura de calcinação na seletividade em CH ₄ (H ₂ /CO ₂ =4, GHSV=15000 mL CO ₂ / g _{cat} .h, Temp. reação=350 °C).	45
Figura 42 - Efeito do pré-tratamento sob hidrogênio na atividade dos catalisadores calcinados a 450 °C (H ₂ /CO ₂ =4, GHSV=15000 mL CO ₂ / g _{cat} .h, Temp. reação=350 °C).....	46
Figura 43 - Efeito do pré-tratamento sob hidrogênio na atividade dos catalisadores calcinados a 900 °C (H ₂ /CO ₂ =4, GHSV=15000 mL CO ₂ / g _{cat} .h, Temp. reação=350 °C).....	46
Figura 44 - Estabilidade do catalisador óxido bimetálico de Co-Ce calcinado a 900 °C em fase gasosa (H ₂ /CO ₂ =4, GHSV=15000 mL CO ₂ / g _{cat} .h).....	47
Figura 45 - Influência da basicidade relativa no comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos calcinados a 450°C.....	48
Figura 46 - Influência da basicidade relativa no comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos calcinados a 900°C.....	48
Figura 47 - Influência da temperatura de redução na atividade catalítica dos catalisadores calcinados a 450 °C.	49
Figura 48 -Influência da temperatura de redução na atividade catalítica dos catalisadores calcinados a 900 °C.	49

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Atividade catalítica de vários catalisadores para formação de metano e hidrocarbonetos de cadeia longa.</i>	<i>4</i>
<i>Tabela 2 – EDS - análise semi-quantitativa dos catalisadores bimetálicos calcinados a 450 °C.</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 3 - EDS - análise semi-quantitativa dos catalisadores bimetálicos calcinados a 900 °C.</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 4 - Áreas superficiais dos catalisadores de cobalto-lantanídeos e óxidos simples.</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 5 - Valores experimentais e teóricos obtidos para o consumo de hidrogénio usando os catalisadores calcinados a 450 ° C.</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 6 - Valores experimentais e teóricos obtidos para o consumo de hidrogénio usando os catalisadores calcinados a 900 ° C.</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 7 - Temperaturas utilizadas para cada catalisador durante a etapa de pré-redução.</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 8 - Tamanho de partículas para os catalisadores calcinados a 450 °C.</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 9 - Tamanho de partículas para os catalisadores calcinados a 900 °C.</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 10 - Valores experimentais e teóricos obtidos para o consumo de hidrogénio nos diferentes passos de redução usando os catalisadores calcinados a 450 °C.</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 11 - H₂-TPR, valores teóricos e experimentais obtidos para o consumo de hidrogénio usando os catalisadores calcinados a 900 °C.</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 12 - Quantificação e natureza dos sítios dos óxidos bimetálicos calcinados a 450 °C.</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 13 - Quantificação e natureza dos sítios dos óxidos bimetálicos calcinados a 900 °C.</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 14 - Basicidade relativa dos óxidos bimetálicos, desidrogenação / desidratação do 2-propanol a 250 °C em atmosfera inerte (He) e a 225 °C em atmosfera oxidativa (O₂).</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 15 - Energia de ativação aparente para os catalisadores pré-reduzidos estimada a partir da equação de Arrhenius.</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 16 - Comparação em condições similares (350 °C; GHSV de 15000 mLCO₂/g.h) dos resultados obtidos com os dois catalisadores de referência</i>	<i>50</i>

1 Introdução teórica

1.1 Problemas e desafios atuais relacionados com CO₂

O consumo contínuo de combustíveis fósseis levou ao aumento considerável da concentração de CO₂ na atmosfera. Conseqüentemente, as alterações climáticas globais causadas por gases de efeito de estufa, em particular o CO₂, constituem um enorme problema e um estimulante desafio [1].

A concentração atmosférica de CO₂ aumentou mais de 30% desde de 1960 de níveis de 300 ppm a cerca de 405 ppm nos dias de hoje e a previsão do Painel Internacional sobre Mudanças Climáticas (do inglês, IPCC) prevê um aumento para cerca de 600 ppm por volta do ano 2100 (mais de 50% em relação ao valor atual) associado ao constante crescimento demográfico e ao aumento do nível de vida em regiões atualmente em franco desenvolvimento [2].

De modo a combater este problema têm sido apontadas três estratégias que poderão conduzir à redução da quantidade de CO₂: controlo das emissões, captura e armazenamento e a conversão química em produtos de valor acrescentado. O controlo das emissões requer o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para a conversão dos combustíveis fósseis e/ou a mudança para fontes de energia renovável [3]. O armazenamento é importante para uma rápida redução dos níveis de CO₂, contudo tem grandes desvantagens quer devido ao seu elevado custo, nomeadamente o associado ao seu transporte no estado liquefeito, quer devido ao elevado potencial de fuga do CO₂ das formações geológicas em que foi armazenado [1],[4]. Por outro lado, o CO₂ é uma fonte de carbono renovável e abundante que pode ser usada em processos catalíticos que levam à obtenção de produtos de valor acrescentado. Por exemplo, para a produção de metano e hidrocarbonetos de cadeia longa que podem ser posteriormente usados como combustíveis, mas pode ser ainda utilizado como matéria-prima para obtenção de outros produtos como a ureia e seus derivados, carbonatos orgânicos e ácido salicílico [5].

No entanto, o CO₂ é bem conhecido por ser uma molécula muito estável ($\Delta G_{298K} = -396 \text{ kJ/mol}$), sendo este o maior obstáculo ao estabelecimento de processos industriais que o utilizem como matéria-prima. Assim, a sua ativação e subsequente conversão são por si só extremamente exigentes a nível energético, sendo necessário um grande fornecimento de energia para ativar e converter o CO₂ [6]. A ativação / conversão do CO₂ pode ser realizada por diversos processos, nomeadamente: eletrocatalise, fotocatalise e termocatalise e mais recentemente, usando o acoplamento com plasma não térmico [7], como se encontra esquematicamente representado na Figura 1.

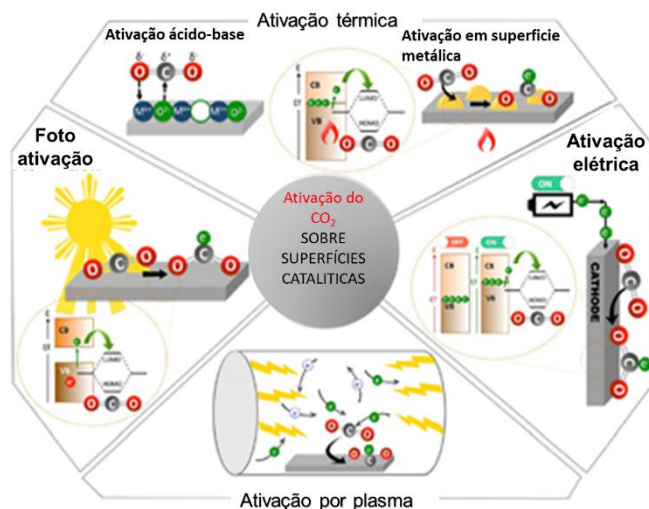


Figura 1 - Métodos de ativação do CO₂ (adaptado de [7])

Entre estes processos, a termocatálise tem recebido muita atenção devido à sua rápida cinética e à possibilidade de combinar diferentes componentes ativos no mesmo catalisador. Assim, a conjugação desta com uma fonte de energia renovável torná-la-ia muito promissora em termos de sustentabilidade e respeito pelo ambiente. Logo, a hidrogenação de CO₂ usando H₂ proveniente de energias renováveis é uma via muito aliciente para a produção de produtos químicos e combustíveis, podendo constituir uma alternativa viável para reduzir as emissões de CO₂ e ao mesmo tempo responder à crescente procura e escassez de combustíveis fósseis.

1.2 Hidrogenação catalítica do CO₂

1.2.1 Principais produtos e catalisadores

Os principais produtos químicos obtidos através da hidrogenação de CO₂ estão representados na Figura 2.

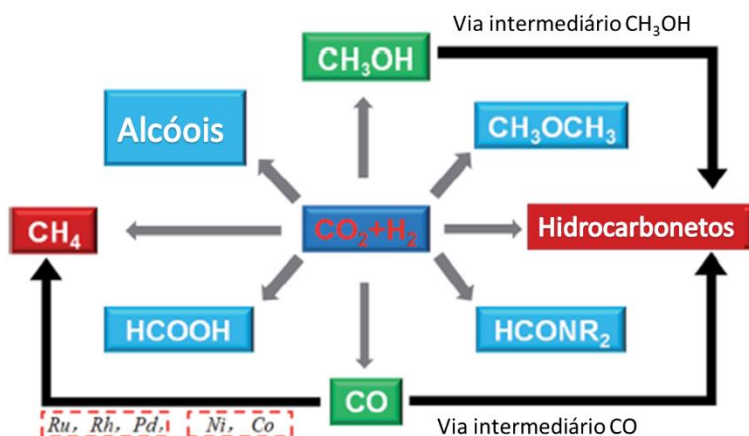


Figura 2 - Produtos obtidos através da hidrogenação do CO₂ (adaptado de [1])

Estando entre os mais importantes, os álcoois e os hidrocarbonetos, com destaque especial para o metano que foi o foco deste trabalho. O metano é o principal constituinte do gás natural e tem

uma enorme importância para a geração de eletricidade através da queima em turbinas a gás ou em geradores de vapor [8]. Mais recentemente, a conversão de hidrogênio e dióxido de carbono em metano ganhou maior importância, devido à tecnologia *Power-to-gas* (currentemente abreviada para PtG) que usa a eletricidade gerada por vias ambientalmente sustentáveis (vento, solar, etc) para produzir hidrogênio por eletrólise da água usando-o para produzir metano que posteriormente poderá ser injetado nas redes existentes de distribuição de gás natural, funcionando como fonte artificial de gás natural ou simplesmente como regularizador da intermitência do fornecimento do mesmo [9].

Como já foi referido, a elevada estabilidade termodinâmica do CO₂ constitui um obstáculo para o seu uso em processos industriais. Nesse sentido são necessários para além do hidrogênio, catalisadores eficientes que tornem o processo rentável.

Os catalisadores normalmente utilizados para este processo são catalisadores metálicos de metais nobres, níquel, cobalto, ferro ou cobre suportados em matrizes conhecidas como a sílica ou a alumina [10]. Os metais de transição têm sido extensamente investigados como catalisadores ativos para a hidrogenação do CO₂. A escolha do metal ativo leva a obtenção de diferentes produtos e, por exemplo, os catalisadores de cobre são utilizados para a síntese do metanol [1]. Os catalisadores à base de metais nobres, como o ródio e rutênio, são tradicionalmente os mais ativos para a metanação do CO₂, produzindo quase exclusivamente CH₄, com conversões de CO₂ superiores a 70% e seletividades perto de 100% (Temperaturas de reação entre 300 e 400 °C, caudal de reagentes de 40mL/min [50% He, 40%H₂ e 10% CO₂] e GHSV de 10000 mL (g_{cat.}.h)⁻¹) [11]. Contudo, o seu elevado preço torna-os pouco atrativos para um uso comercial. Os catalisadores à base de níquel são a alternativa mais usada e estudada para a metanação do CO₂ pois apresentam também uma alta atividade e seletividade para o CH₄, no entanto, a conversão de CO₂ é inferior à obtida com metais nobres e as temperaturas de reação mais elevadas [12]. Adicionalmente, estes apresentam também uma baixa estabilidade na fase gasosa, o que é uma desvantagem se pretendermos usá-los comercialmente. Quanto aos catalisadores à base de Fe e Co, estes são catalisadores de referência para a síntese de Fischer-Tropsch (FT), com vista à produção de hidrocarbonetos de cadeia longa com uma elevada relação entre o seu desempenho e o custo [13]. A semelhança entre a hidrogenação do CO e do CO₂ motivou investigadores a aplicarem catalisadores de Fe e Co, que exibiram bom desempenho na síntese de FT, na hidrogenação de CO₂. Em particular, os catalisadores de cobalto, são bastante ativos e seletivos para o metano em vez de produzirem hidrocarbonetos de cadeia superior [14], [15]. Num estudo feito por *Weatherbee et al.* [16] com um catalisador de Co/SiO₂, este apresentou um melhor desempenho catalítico para hidrogenação catalítica de CO₂ do que um catalisador de Ni / SiO₂ a 250 °C e à pressão atmosférica. Sendo de referir que os catalisadores à base de cobalto têm também como vantagem adicional a sua elevada estabilidade e resistência à deposição de carbono em relação aos catalisadores de níquel [17].

A Tabela 1 mostra alguns dos melhores catalisadores estudados e reportados na literatura quer para a obtenção do metano, quer para a obtenção de hidrocarbonetos de cadeia superior.

Tabela 1 - Atividade catalítica de vários catalisadores para formação de metano e hidrocarbonetos de cadeia longa.

Catalisador	T (°C)	P (MPa)	GHSV (mL _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)	CO ₂ Conv(%)	Seletividade em			Ref
					Hidrocarbonetos(%)			
					CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	
Fe-Zn-K ^a	320	0,5	1000	51,0	34,9	61,4	3,7	[18]
35Fe-3Zr-1Ce-K ^a	320	2	1000	57,3	20,6	63,5	15,9	[19]
84Fe6.7K9.3Co ^a	300	2,5	560	57,2	22,8	32,7	44,5	[20]
Na-CoCu/TiO ₂ ^a	250	3	3000	18,4	26,1	31,8	42,1	[21]
20Co.1Na.1Mo/SiO ₂ ^a	370	0,1	-	43,9	38,3	37,9	8,8	[22]
Ni/CeO ₂ ^b	340	0,1	22000	91,1	100	-	-	[23]
15%Ni.2%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ^b	300	0,1	15000	71,0	99,0	-	-	[24]
5%Pr-12%Ni/γ-Al ₂ O ₃ ^b	300	0,1	6000	98,2	100	-	-	[25]
1%Rh/Al ₂ O ₃ ^b	350	0,1	10000	81,7	100	-	-	[11]
Zr-Co ^b	220	0,5	18000	58,2	100	-	-	[26]
Co/KIT-6 ^c	280	0,1	22000	48,9	100	-	-	[27]
10%Co/ZrO ₂ ^a	400	3	3600	92,5	100	-	-	[28]

^aH₂/CO₂ = 3; ^bH₂/CO₂ = 4; ^c H₂/CO₂ =4.6

Vários estudos demonstraram que uma forma de melhorar a performance catalítica dos catalisadores para hidrogenação do CO₂ envolve a adição de promotores visando a combinação de diferentes propriedades no mesmo catalisador e, dessa forma, otimizar e direcionar o rendimento e a distribuição dos produtos. A inclusão de um ou mais metais vai influenciar eletrônica e estruturalmente o catalisador, de forma a aumentar a atividade e estabilidade da fase ativa do catalisador, nomeadamente aumentando ou diminuindo a densidade eletrônica perto do nível de Fermi (nível mais energético ocupado) nas orbitais de valência do mesmo, originando um aumento ou diminuição da densidade eletrônica e modificando o centro ativo, o que pode levar a um aumento da quantidade de sítios ativos do catalisador e conseqüentemente um aumento da sua atividade e seletividade para a produção de hidrocarbonetos [29].

Owen *et al.* [22] estudaram o efeito da adição de metais alcalinos em catalisadores de cobalto e observaram que catalisadores contendo sódio ou potássio apresentam uma menor seletividade para ao metano mas uma maior seletividade em hidrocarbonetos de cadeia longa (C₅₊), sem diminuição significativa na conversão de CO₂. O uso de elementos do bloco *f* como dopantes tem também sido muito estudado, em particular o cério [30]. Estudos recentes mostram que a adição de cério a um catalisador de Fe-Zr-K promove a diminuição das partículas do catalisador, aumentando a sua basicidade, favorecendo a dispersão de espécies de Fe ativas e a ativação de CO₂ [19]. Também para catalisadores de cobalto, a adição de terras raras demonstrou favorecer a dispersão do metal e a redutibilidade dos catalisadores com um conseqüente aumento na seletividade em hidrocarbonetos

(C₅₊) [31]. Do mesmo modo, quando o objetivo é otimizar a reação de metanação do CO₂, muitos estudos confirmam a eficiência da combinação entre elementos do bloco *f* e outros metais [23], [25], [26]. Por exemplo, um estudo realizado por *Xu et al.* [32], em que combinaram um catalisador mesoporoso à base de níquel com algumas terras raras (La, Ce, Sm e Pr), mostrou que a incorporação destas aumenta sobremaneira a basicidade dos catalisadores e a adsorção do CO₂, aumentando cerca três vezes a atividade do catalisador a temperaturas mais baixas (200-250 °C), se comparado com o catalisador apenas com níquel. Estudos similares com catalisadores de Ni suportados em zeólitos e dopados com La mostram que a presença de La₂O₃ promove a criação de mais sítios ativos para a adsorção de CO₂ e para a sua hidrogenação, aumentando a basicidade da superfície e a dispersão das partículas de Ni. Em condições reacionais otimizadas foi obtida uma conversão de 65% de CO₂ para uma seletividade de 100% em CH₄ (350 °C, H₂/CO₂=4, pressão atmosférica e GHSV de 10000 h⁻¹) [33].

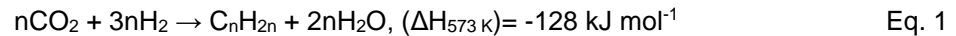
Estes estudos mostram também que parâmetros como o tamanho das partículas, área específica e dispersão / acessibilidade das espécies ativas são muito importantes para atividade / seletividade dos catalisadores [34]. Assim sendo, a incorporação das espécies ativas num suporte capaz de ajustar a dispersão e acessibilidade dos sítios ativos continua a ser objeto de muita investigação. Os suportes mais utilizados são normalmente óxidos metálicos com áreas específicas elevadas como a alumina (Al₂O₃), sílica (SiO₂), óxido de titânio (TiO₂). O suporte tem um papel muito importante na conversão de CO₂ em hidrocarbonetos tendo-se verificado que esta depende da interação metal – suporte e da influência deste para o comportamento da espécie ativa. Por exemplo, *Owen et al.*[35] investigou o efeito dos suportes em catalisadores de Co-Na-Mo tendo estabelecido a seguinte ordem para a atividade dos catalisadores, ZrO₂ < TiO₂ < CeO₂ < Al₂O₃ < ZSM-5 < SiO₂, tendo os melhores resultados sido obtidos quando suportados em sílica e tal sido atribuído a uma maior dispersão e acessibilidade das espécies ativas.

Quanto ao efeito benéfico da diminuição do tamanho das partículas, dois estudos realizados com catalisadores de cobalto, um com adição de diferentes metais (Zr, Ce ou La) e outro apenas combinado com cério em várias razões molares evidenciaram que além do efeito favorável inerente a um aumento da área superficial dos catalisadores, a diminuição do tamanho das partículas promove também uma maior atividade catalítica [26], [36].

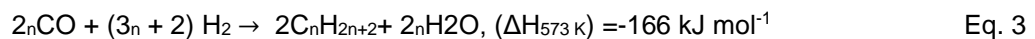
1.2.2 Mecanismos reacionais para hidrogenação do CO₂

Na literatura são sugeridos dois caminhos diferentes para a hidrogenação do CO₂ em hidrocarbonetos:

- O direto (Eq. 1), também denominado não dissociativo que passa pela formação da ligação H-C (CO₂ (ad) + H(ad) → HCO₂(ad)).



- O indireto, através de duas etapas. Na primeira etapa ocorre a reação *reversa de water gas shift* (RWGS) (Eq. 2) para a formação do CO e, numa segunda etapa que envolve a formação de intermediários, o CO reage então através da reação de Fischer-Tropsch para sintetizar metano e hidrocarbonetos de cadeia superior (Eq. 3) [1].



Contudo, como converter o CO₂ em hidrocarbonetos diretamente é uma reação cineticamente mais difícil, o caminho indireto em duas etapas é o mais consensual entre a comunidade científica [5],[6]. Vários estudos suportam a formação direta do CO e com extensas evidências experimentais [37], nomeadamente em estudos com catalisadores de cobalto [22].

A reação de Fischer-Tropsch pode ser adaptada para a hidrogenação do dióxido de carbono com mínimas modificações técnicas para produzir hidrocarbonetos e compostos oxigenados de alto valor [29], [38], [39]. Estudos cinéticos apontam para um forte paralelismo entre o mecanismo da hidrogenação do CO₂ e do CO [40], [41].

Num dos poucos estudos mecanísticos referentes a hidrogenação do CO₂ com o catalisadores de cobalto, *Akin et al.*[42] sugeriu para o catalisador de Co/Al₂O₃ que o mecanismo seria o mecanismo do carbetto, no qual a adsorção dissociativa de H₂ seria o passo limitante da reação. Este mecanismo, proposto por Fischer e Tropsch em 1926, assume que a reação do CO com metais ativos, como cobalto, poderá levar à formação de carbeto (Co₂C) como intermediários. O mecanismo geral proposto simplificado envolve as seguintes etapas: adsorção dissociativa de CO₂ para produzir CO e O, adsorção dissociativa de CO e H₂ seguida pela hidrogenação gradual do C adsorvido para dar CH₄ e hidrocarbonetos de cadeia longa [42]–[44].

1.3 Influência dos parâmetros experimentais

Para além da utilização de um catalisador adequado, as condições de operação como a pressão, temperatura, razão entre os reagentes e o tempo de contacto são fatores determinantes para a conversão dos reagentes e para a seletividade nos produtos desejados, tendo de ser ajustados de forma a se obter o rendimento mais elevado possível em metano ou, se possível, em hidrocarbonetos de cadeia longa na reação de hidrogenação do CO₂.

Segundo o equilíbrio termodinâmico, a pressão de trabalho tem grande influência uma vez que a reação de hidrogenação do CO₂ prossegue sob contração de volume. Logo, segundo os princípios termodinâmicos de *Le Chatelier*, ao aumentar-se a pressão de um sistema, o equilíbrio irá deslocar-se no sentido de menor volume estequiométrico, neste caso para o lado dos produtos, aumentando a conversão de CO₂ [45]. Com o aumento da pressão e dependendo do catalisador, ocorre geralmente um aumento da seletividade em hidrocarbonetos de cadeia mais longa, diminuindo a seletividade em CH₄ que é o produto mais favorável ($\Delta G_{298K} = -113 \text{ kJ/mol}$), uma vez que uma pressão elevada é termodinamicamente benéfica para a formação de hidrocarbonetos superiores [46].

O aumento da temperatura de reação provoca um aumento na conversão do CO₂, mas contrariamente à pressão, este efeito tende para um limite. Devido à natureza exotérmica da reação, o aumento da temperatura leva a que o equilíbrio da reação seja deslocado no sentido endotérmico, ou seja, no sentido dos reagentes. Sendo que o aumento de temperatura beneficia também o aparecimento de reações secundárias como o RWGS.

A razão entre os reagentes também é um parâmetro importante que pode influenciar a conversão do CO₂ e a seletividade dos produtos. As razões de H₂/CO₂ baixas podem aumentar a probabilidade de obtenção de hidrocarbonetos de cadeia longa [47]. No entanto e no caso de produto desejado ser o metano, alguns estudos mostram que qualquer razão H₂/CO₂ abaixo de 4 favorece a deposição de carbono e conseqüente desativação do catalisador [46], [48].

Quanto ao tempo de contacto da reação, existe normalmente um decréscimo na conversão do CO₂ com o aumento do GHSV (do inglês , *Gas Hourly Space Velocity*) [49]. Este resultado pode ser explicado devido à diminuição do tempo de contacto, que é um parâmetro inversamente proporcional ao GHSV, e que irá ocorrer com o aumento do fluxo no reator.

1.4 Projetos e técnicas implementadas atualmente a nível industrial

A reação de hidrogenação direta do CO₂ tem sido alvo de uma investigação bastante profunda, mas de um ponto de vista económico, ainda não é viável a nível industrial. Tendo em conta fatores como a pureza do CO₂, que depende da captura e separação do mesmo e também a comparação entre o preço dos reagentes, nomeadamente do H₂, com o preço dos produtos obtidos, conclui-se que o lucro que poderá daí advir ainda não é suficientemente aliciente.

Contudo e maioritariamente na Europa, já existem alguns projetos à escala piloto e industrial para hidrogenação do CO₂ e mais estão em desenvolvimento para os próximos anos. Todos eles recorrem à tecnologia PtG, referida anteriormente, que têm como base a utilização de eletricidade renovável para produzir hidrogénio via eletrólise da água e o aproveitamento do CO₂ capturado para a produção de metano e metanol [9], [50]. O país líder neste tipo de projetos é a Alemanha, contudo também a Dinamarca e a Suíça têm progredido e aumentado o número de projetos, com grande preferência na metanação. A principal utilização do metano assim produzido será doméstica e passa pela sua injeção nas redes existentes de gás natural [50].

A produção de hidrocarbonetos de cadeia longa é outro importante objetivo, contudo para a formação destes hidrocarbonetos a tecnologia ainda está numa fase de desenvolvimento [9]. Estão

referenciados na literatura variadíssimos projetos implementados ou planeados para um futuro próximo para a obtenção de produtos de valor acrescentado através da redução CO₂ [12], [50].

Para além dos problemas de obtenção do CO₂, acima referidos, são necessários também catalisadores mais eficientes que tornem o processo rentável. Tendo isto em conta a nossa abordagem focou-se na obtenção de aerogéis bimetálicos que têm sido aplicados na área da catalise, a título de exemplo, na reação de oxidação do CO o uso de aerogéis de platina-cobalto teve um excelente desempenho, com resultados melhores que os dos catalisadores obtidos pelo método tradicional de impregnação [51], [52]. Na secção seguinte é feita uma abordagem aos aerogéis e aos métodos utilizados para a sua preparação.

1.5 Aerogéis

Os aerogéis são materiais porosos com propriedades notáveis como a elevada funcionalidade, altas áreas específicas e elevada porosidade [53]. Os aerogéis são géis secos sintetizados por reações sol-gel em que se utiliza uma secagem especial, sendo normalmente a mais utilizada a secagem com o CO₂ supercrítico. Em geral, são sólidos amorfos com uma densidade extremamente baixa que contém uma área superficial muito elevada (>100 m²/g) devido ao alto grau de dispersão. Estes materiais são bastante atrativos devido à vasta variedade de aplicações que incluem a remoção de metais pesados, captura e redução de CO₂, fotodegradação de poluentes, limpeza do ar e separação de água [53].

1.5.1 Síntese dos catalisadores: métodos de sol - gel

A metodologia sol - gel é a abordagem mais comum para a obtenção de aerogéis, devido à facilidade de controlar a nanoarquitetura dos óxidos ao longo da síntese.

Os métodos de sol - gel geralmente incluem as quatro etapas seguintes:

- I. *Preparação do sol*: uma suspensão coloidal que é formada como resultado da dispersão de nanopartículas sólidas, derivadas de reações de hidrólise e condensação do material precursor (alcóxidos de metais de transição ou espécies hidratadas de metais), num solvente adequado.
- II. *Transição de sol para gel (gelificação)*: adição de um catalisador que irá promover a polimerização, onde são incluídas reações de policondensação e hidrólise, ocorrendo assim ligações cruzadas, formando uma estrutura de cadeia interconectada.
- III. *Envelhecimento do gel*: o gel é envelhecido geralmente na solução-mãe, a fim de aumentar a sua resistência mecânica e de modo a que o tamanho do gel seja reduzido o menos possível durante a etapa de secagem.
- IV. *Secagem do gel*: O solvente é removido dos poros do gel sem que ocorra a fratura do mesmo.

A incorporação de aditivos é muitas vezes usada numa tentativa de melhorar as propriedades e características mecânicas do gel [54]. Tendo como exemplo prático o uso do polietilenoglicol que é um porogénio que atua como um molde através do poro [55]. A Figura 3 representa as sucessões de transformações dos precursores metálicos ao longo do processo.

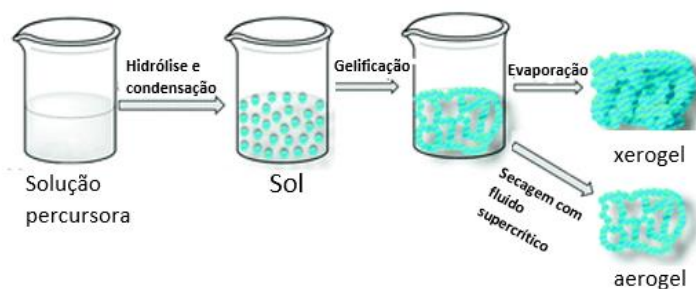


Figura 3 - Representação esquemática do processo sol-gel (adaptado de [56]).

1.5.1.1 Método de Pechini

O método envolve numa fase inicial a formação de um complexo estável entre o metal e o agente quelante, normalmente ácidos hidroxycarboxílicos. Posteriormente é adicionado um poliálcool que irá reagir com o agente quelante numa reação de poliesterificação, formando assim uma rede polimérica que “aprisiona” os íons do metal e que reduz a mobilidade dos diferentes íons metálicos, produzindo o gel [57] (Figura 4).



Figura 4 - Esquema do método de Pechini para formar géis organometálicos (adaptado de [57]).

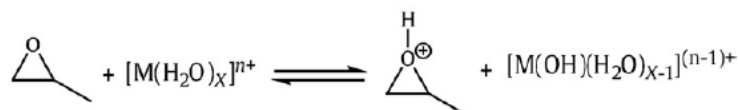
Esta imobilização de complexos metálicos numa rede rígida de polímeros orgânicos reduz ainda a segregação dos metais, garantindo assim uma composição homogênea. Este aspeto é de vital importância na síntese de óxidos com multicompetentes uma vez que a homogeneidade química no que diz respeito a distribuição inicial dos catiões no gel determina, na maioria das vezes, a homogeneidade do óxido final [58]. Este método ainda tem a vantagem prática de permitir a síntese simples de óxidos com alguma complexidade, dado que o uso de agentes quelantes permite formar complexos bastante estáveis com diferentes metais em amplos intervalos de pH[59]. Na maioria das sínteses, o agente quelante usado é o ácido cítrico e como poliálcool é utilizado o etilenoglicol[60].

1.5.1.2 Método do epóxido

Os epóxidos, como o óxido de propileno, entre outros mais complexos, têm sido largamente utilizados em sínteses orgânicas como neutralizadores, eliminando os prótons da reação, provando assim ser um método bastante versátil e cada vez mais utilizado para a formação de géis de metais de transição. O óxido de propileno atua como uma base simples que sofre protonação no oxigénio do

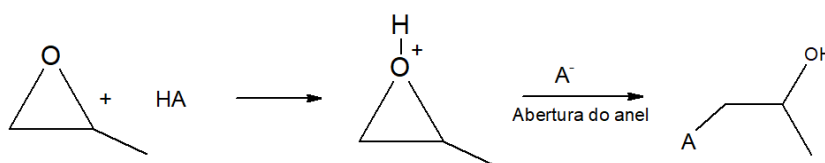
epóxido com subsequente abertura do anel pela base conjugada aniônica. A reação envolve o uso de um ião metálico hidratado, geralmente num solvente prótico que atua como um ácido fraco [61].

O óxido de propileno neste sistema irá consumir os protões das espécies hidratadas, produzindo uma quantidade significativa de epóxido protonado como está representado na Eq.4.



Eq. 4

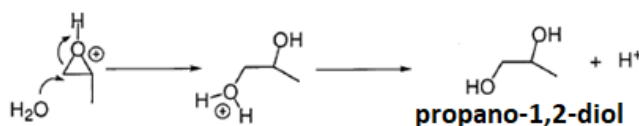
O epóxido protonado pode então ser irreversivelmente aberto por um nucleófilo adequado (Eq.5).



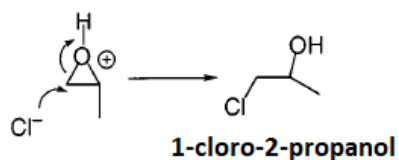
Eq. 5

Os protões gerados nessas reações são consumidos pela protonação do epóxido, com o pH da solução a aumentar lenta e uniformemente, o que irá promover a condensação dos complexos e a formação de ligações em ponte entre os hidróxidos e os metais, com geração de dímeros e oligómeros superiores. A ligação cruzada contínua de oligómeros resulta na formação óxidos poliméricos e subsequentemente num gel monolítico estável [61],[62].

É importante notar que, embora as espécies metálicas mostradas na Eq. 4 tenham sido relatadas para metais com um estado de oxidação alto, é improvável que o cobre (II) e outros metais com estados de oxidação mais baixos, por exemplo 2+, tenham esferas de hidratação completas. Em todo o caso, a adição de um contra-ião aumenta a probabilidade de que estes metais tenham esferas de coordenação mistas, que permanecem durante a reação de gelificação [63], [64]. Assim sendo a escolha do contra-ião metálico tem relevância para que estas reações possam ocorrer, sendo normalmente indicado que terá de ser um nucleófilo forte, que irá competir com a água pela protonação do epóxido. O uso de nitratos dos metais não é o mais aconselhável (Eq. 6) porque neste caso o protão é regenerado, sendo que o pH da solução não sobe apreciavelmente e não ocorre a formação do gel. No caso dos cloretos, a água será menos nucleófila que o ião cloreto (Cl⁻), sendo este o preferencial para abrir o anel do epóxido (Eq. 7)



Eq. 6



Eq. 7

Note-se que no caso dos cloretos, não existe regeneração do protão, no global todos os protões são consumidos o que leva a um aumento do pH e à formação do gel [61].

1.6 Objetivos do trabalho

Este trabalho teve como principais objetivos: i) a obtenção de um método simples e reprodutível para a síntese de catalisadores de óxidos bimetálicos nanoporosos de cobalto combinados com elementos do bloco *f* (lantânio, cério, samário, gadolínio, disprósio e itérbio) de elevada área superficial. ii) aplicação dos catalisadores obtidos na valorização catalítica do dióxido de carbono, através da sua hidrogenação a pressão atmosférica, visando a obtenção de produtos de valor comercial acrescido, como é o caso do metano ou hidrocarbonetos de cadeia longa (combustíveis). iii) estudo da influência dos elementos do bloco *f* na atividade catalítica.

2 Parte experimental

Neste capítulo são descritas as metodologias e técnicas experimentais usadas na preparação e caracterização dos catalisadores sintetizados, assim como a descrição dos procedimentos utilizados nos testes catalíticos para o estudo da reação de hidrogenação do CO₂.

2.1 Síntese dos catalisadores óxidos bimetálicos cobalto - lantanídeo

Para a preparação dos aerogéis cobalto-lantanídeo foram utilizadas duas metodologias para a obtenção do gel (*Pechini* e adição do epóxido). Posteriormente o gel obtido foi envelhecido em etanol e a sua secagem foi feita através do processo de troca de solvente orgânico [65]. Por fim foi peneirado e calcinado numa mufla.

2.1.1 Método de *Pechini*

Para a síntese do catalisador óxido bimetálico de Co - Ce foram dissolvidas, na razão estequiométrica desejada (1:1), 1,3027 g (3mmol) de Ce(NO₃)₃.6H₂O (Aldrich Chemistry, 99%) e 0,8731 g (3 mmol) de Co(NO₃)₂.6H₂O (alfa aesar, 97,7%), na mínima quantidade de água destilada (≈ 6,5mL). Posteriormente foram adicionadas 1,1527 g (6 mmol) de ácido cítrico (Acros Organics, 99,5%) e após algum tempo de agitação constante adicionaram-se 0,7448 g (12mmol) de etilenoglicol (Panreac, 99,5%), numa proporção de 2:1 mol/mol de etilenoglicol para ácido cítrico. Em seguida, para evaporar o excesso de água da solução, esta é aquecida a 85 °C-95°C num banho de areia em agitação contínua. Ao longo do tempo, a solução fica cada vez mais viscosa até se obter a consistência de gel (reação de poliesterificação entre o ácido cítrico e etilenoglicol), nesse momento a agitação e o aquecimento são interrompidos. De seguida, o gel obtido foi envelhecido em etanol absoluto (Fischer Chemical, >99%) durante 48 horas a 50 °C (o gel tem que ficar submerso em etanol absoluto em frasco fechado). Após esta etapa, o gel é seco através do método da sublimação do solvente orgânico [65] durante 3 dias. São utilizadas 3 soluções diferentes no primeiro dia uma solução de 50% acetonitrilo em etanol, no segundo dia uma solução de 80% de acetonitrilo em etanol e por fim apenas acetonitrilo (Panreac, 99,5%). O tempo de secagem é de 24 h a 50 °C. Por fim, a última etapa de secagem foi feita a 50 °C à pressão atmosférica (100 KPa), onde é removida a tampa. O aerogel obtido é moído e peneirado a 200 *mesh* (75 μm). O composto final foi obtido após calcinação a 450 °C durante 2 horas, com uma velocidade de aquecimento de 1°C.min⁻¹. Este método foi apenas aplicado para o caso do catalisador óxido bimetálico de cobalto - cério de modo a avaliar qual o melhor método para a preparação dos catalisadores.

2.1.2 Método da adição do epóxido

Para a preparação dos catalisadores óxidos bimetálicos Co-Ln (Ln=La, Ce, Sm, Gd, Dy e Yb) por este método foram usados como reagentes de partida cloretos dos respectivos metais na proporção molar desejada (Co:Ln=1) que foram dissolvidos em etanol absoluto (Fischer Chemical, > 99.9%). A solução é agitada à temperatura ambiente até os cloretos estarem completamente dissolvidos. De seguida, é adicionado o óxido de propileno e a mistura agitada durante mais 5 minutos, sendo o rácio molar dos metais (M) em relação ao óxido de propileno (OP) de 1:9. Este rácio molar M:OP foi previamente otimizado (ver anexo A). A solução é deixada em repouso à temperatura ambiente até à completa formação do gel, que pode variar entre 10 minutos e algumas horas [66].

Exemplificando, para o caso do catalisador de Co-Ce: 1,1177 g (3mmol) de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich chemistry, 99%) e 0,7138 g (3mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99%), foram dissolvidos em 6,3 ml de etanol absoluto e posteriormente adicionados 3,86 ml (55 mmol) de óxido de propileno (Acros organics, 99,5%). O gel obtido (Figura 5a) foi envelhecido e seco (Figura 5b), seguindo a procedimento utilizado no método de *Pechini*.

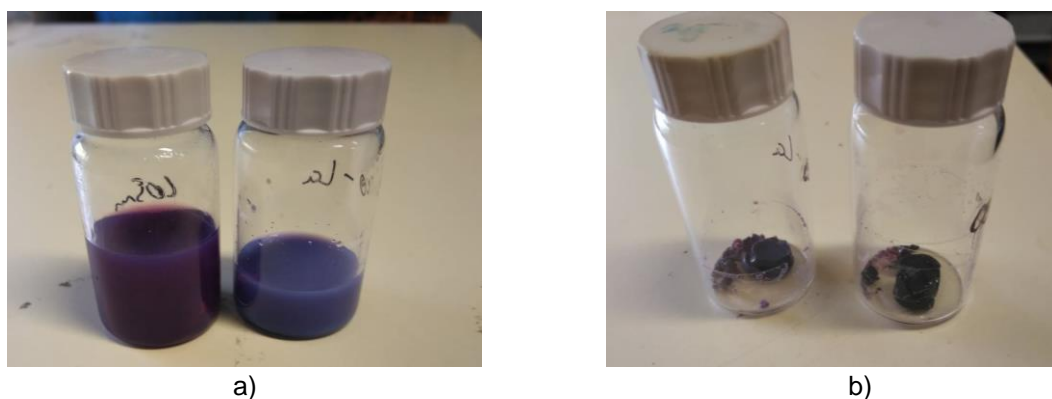


Figura 5 – Preparação pelo método da adição do epóxido a) geis de Co-Sm e Co-La (antes da secagem), b) aerogéis de Co-Sm e Co-La (após secagem).

Após este processo as amostras foram moídas, peneiradas (200 mesh, 75 μm) e calcinadas às temperaturas de 450 e 900 $^{\circ}\text{C}$, durante 2 h com uma velocidade de aquecimento de 1 $^{\circ}$ C/min. A temperatura de calcinação de 450 $^{\circ}\text{C}$ foi escolhida como sendo a temperatura mínima necessária para a perda total da matéria orgânica do aerogel (ver resultados no anexo B) e de modo a obter produtos com uma área superficial específica maior. Por outro lado, uma vez que a razão entre os metais Co : Ln escolhida foi de 1 e de modo a potenciar a formação da *perovskite* (LnCoO_3), as amostras foram calcinadas também a uma temperatura mais elevada (900 $^{\circ}\text{C}$).

Este método foi também aplicado à preparação dos óxidos, CeO_2 e Co_3O_4 , mas para este último o reagente de partida foi o nitrato de cobalto, uma vez não se ter conseguido atingir o gel com o cloreto do mesmo, foram necessários cerca de 10 dias para que ocorresse a formação do gel [67].

2.2 Técnicas de caracterização

A caracterização dos compostos sintetizados é essencial para conhecer as suas propriedades estruturais e físico-químicas, as quais podem ser usadas para explicar ou prever o seu comportamento catalítico (conversão, seletividade e estabilidade). Nesse sentido, foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização que serão brevemente introduzidas nos seguintes subcapítulos.

2.2.1 Difração de raios-X (pós)

A difração de raios X permite determinar as estruturas cristalinas de materiais de diferente natureza, sendo de elevada importância para a caracterização estrutural dos catalisadores preparados neste trabalho, desde a síntese até à sua possível transformação ao longo dos diferentes processos como a calcinação, a redução e as reações catalíticas.

A difração de raios X resulta de uma interação entre os raios X, que ao atingirem um dado material podem ser difundidos elasticamente, e os eletrões de um átomo, o que acontece sem perda de energia. O fóton de raios X após a colisão com o eletrão de valência muda a sua trajetória, mantendo, a mesma fase e energia do fóton incidente. Cada eletrão atua, portanto, como centro de emissão de raios-X. Tal implica que existindo uma periodicidade a longa distância no arranjo atômico (cristalinidade) uma matriz de ondas raio-X será formada. Em algumas direções, essas ondas interferem e reforçam-se mutuamente, sendo o fenómeno detetado como um pico de difração. O padrão de difração obtido é posteriormente identificado por comparação com dados das fichas ASTM ou com recurso a programas de simulação de fases como o PowderCell.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) são expressas pela lei de Bragg (Eq.8), onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” à distância interplanar para o conjunto de planos *hkl* (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{Eq. 8}$$

A partir destes dados, é possível estimar o tamanho médio das cristalites utilizando a largura da meia altura do pico de difração, recorrendo à lei de Scherrer [68] através da seguinte equação:

$$d_i = \frac{k*\lambda}{\beta*\cos\theta} \quad \text{Eq.9}$$

onde k é a constante de Scherrer (0,9-1,0), λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, β é a largura a meia altura do pico (FWHM do inglês *full width at half maximum*), e θ é o ângulo de Bragg.

Neste trabalho as análises por difração de raios X (pós) foram realizadas num aparelho da marca Bruker D8 Advance (Figura 6), usando uma radiação incidente monocromática de Cu ($K\alpha$, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Os parâmetros de operação utilizados em todos os ensaios foram: voltagem = 40 kV; corrente = 30 mA; intervalo de varrimento angular de 2θ de $20 - 80^\circ$ com um de passo de $0,03^\circ$ a uma velocidade de varrimento de $0,06^\circ \cdot \text{s}^{-1}$.

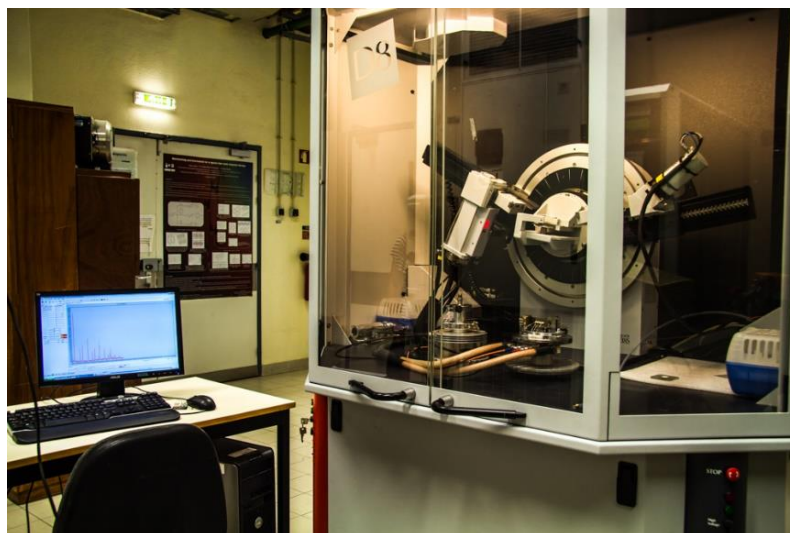


Figura 6 - Difratómetro de pós marca BRUKER D8 Advance.

A Figura 7 exemplifica um dos difractogramas obtido neste trabalho. Neste caso, o difractograma do óxido bimetálico de Co-Ce obtido pelo método da adição do epóxido e após calcinação a 900°C . Nele são claramente visíveis os picos de difração do óxido de cobalto Co_3O_4 e do óxido de cério CeO_2 , ambos de fase cúbica.

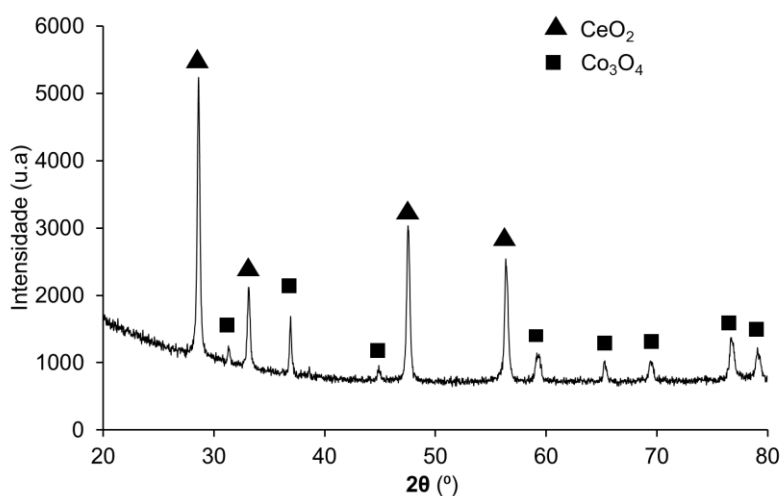


Figura 7 - Difractograma de raios-X obtido para o catalisador óxido bimetálico de Co-Ce calcinado a 900°C .

2.2.2 Microscopia eletrônica de Varrimento (SEM/EDS)

O SEM (do inglês *Scanning Electronic Microscopy*) é uma das técnicas mais versáteis para o estudo e análise de características estruturais e topográficas das amostras. Com esta técnica é possível obter imagens da superfície de uma determinada amostra através de um feixe focalizado de elétrons de alta energia (100-400keV). Os elétrons interagem com os átomos da amostra, resultando na emissão de diferentes tipos de elétrons e radiação: elétrons secundários, elétrons retrodifundidos, elétrons Auger, raios-X, luz visível (catodoluminescência) e calor.

Os elétrons secundários e retrodifundidos pela amostra são detetados por detetores de elétrons, sendo este sinal tratado de forma a criar uma imagem. Os elétrons secundários são todos os elétrons emitidos a partir da amostra, com uma energia inferior a 50 eV, sendo provenientes da superfície da amostra. Os elétrons secundários são principalmente usados para o contraste topográfico, ou seja, para a visualização da textura e rugosidade da amostra, já o sinal dos elétrons retrodifundidos provém de cerca de metade da profundidade de penetração do feixe primário, superior às imagens por elétrons secundários e são mais valiosos para ilustrar contrastes na composição em amostras com diferentes fases, fornecendo ainda informação química associada às diferenças dos números atômicos dos materiais que constituem a superfície da amostra [69]. A esta técnica está normalmente acoplada à espectroscopia de dispersão de energia de radiação-X (EDS ou EDX, do inglês *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*), que é uma técnica microanalítica qualitativa e semi-quantitativa que consegue fornecer informação da composição química e distribuição dos elementos à superfície da amostra.

Os catalisadores sintetizados neste trabalho foram caracterizados morfologicamente e semi - quantitativamente por SEM/EDS usando para tal um microscópio eletrônico de varrimento FE-SEM JEOL JSM-6500, operando entre 15-20 keV e 80A disponível no Microlab do Instituto Superior Técnico, acoplado a um sistema de dispersão de energia (EDS) B-U Bruker Quantax 400 EDS (Figura 8).



Figura 8 - Microscópio eletrônico de varrimento instalado no MicroLab do Instituto Superior Técnico.

Nas tabelas 2 e 3 são apresentados os resultados obtidos por EDS.

Tabela 2 – EDS - análise semi-quantitativa dos catalisadores bimetálicos calcinados a 450 °C.

Catalisador	Composição mássica (%) ^a				Razão (Co/Ln) ^b
	Co	Ln	O	Cl	
Co₃O₄.3LaOCl	25,0 (21,8)	45,8 (51,3)	17,6 (13,8)	11,6 (13,1)	1,3
Co₃O₄.3CeO₂	26,2 (23,4)	59,8 (55,5)	14,1 (21,1)	-	1,0
Co₃O₄.3SmOCl	25,5 (20,9)	56,8 (53,3)	7,5 (13,2)	10,3 (12,6)	1,1
Co₃O₄.3GdOCl	18,9 (20,4)	57,4 (54,4)	14,8 (12,9)	8,9 (12,3)	0,9
Co₃O₄.3DyOCl	24,1 (20,0)	60,9 (55,2)	9,6 (12,7)	5,4 (12,1)	1,1
2Co₃O₄.3Yb₂O₃	23,0 (21,3)	58,8 (62,4)	12,7 (16,4)	5,5 (-)	1,1

^a entre parênteses os valores teóricos; ^b razão atômica

Tabela 3 - EDS - análise semi-quantitativa dos catalisadores bimetálicos calcinados a 900 °C.

Catalisador	Composição mássica (%) ^a				Razão (Co/Ln) ^b
	Co	Ln	O		
LaCoO₃	29,0 (24,5)	59,6 (56,5)	11,3 (19,5)		1,1
Co₃O₄.3CeO₂	26,3 (23,4)	69,2 (55,5)	4,6 (21,1)		0,9
SmCoO₃	26,9 (22,9)	60,1 (58,4)	13,0 (18,7)		0,9
GdCoO₃	25,1 (22,3)	64,9 (59,5)	10,0 (18,2)		1,0
DyCoO₃	23,2 (21,9)	63,5 (60,3)	13,3 (17,8)		1,0
2Co₃O₄.3Yb₂O₃	22,1 (21,3)	67,4 (62,4)	10,5 (16,4)		1,0

^a entre parênteses os valores teóricos; ^b razão atômica

2.2.3 Medidas da área superficial (BET)

As áreas superficiais específicas dos compostos sintetizados foram determinadas pelo método de Brunauer – Emmett - Teller e as medições realizadas num aparelho da Micromeritics (Chemisorb 2720-Chemisoft TPx) (Figura 9), usando uma mistura de 30% N₂ em Hélio (Air liquid 99,9995%), P/P₀=0.3, com um fluxo de 20 mL/min.



Figura 9 - Aparelho de medição das áreas superficiais Micromeritics Chemisorb 2720.

Para cada catalisador foram feitos 3 ensaios, dentro dos quais ocorrem três ciclos de adsorção / dessorção (Figura 10). Cada ciclo tem dois picos, o primeiro pico (negativo) que corresponde à adsorção do N₂ e segundo pico (positivo) que é referente à dessorção. Os valores apresentados e os erros associados são o resultado destas três medidas (Tabela 4).

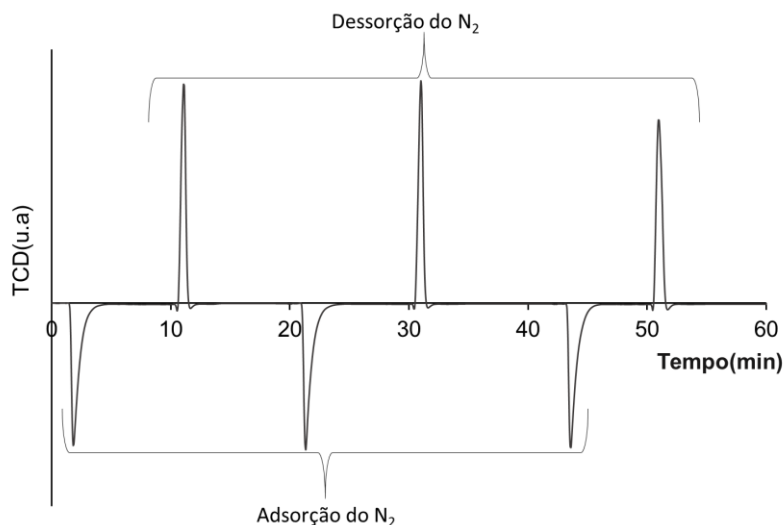


Figura 10 - Perfil característico de uma medição da área superficial.

Experimentalmente, o processo implica a adsorção de N₂ e formação de uma monocamada à temperatura do azoto líquido, seguida da dessorção de N₂ após remoção do arrefecimento e aquecimento até à temperatura ambiente.

A área superficial foi calculada com base nos picos de dessorção, usando para tal uma reta de calibração (Figura 11) previamente elaborada com recurso à adição de volumes de azoto conhecidos e registo da resposta do detetor, o que permite a partir das áreas medidas para os picos de dessorção calcular o volume de azoto adsorvido (Eq.10).

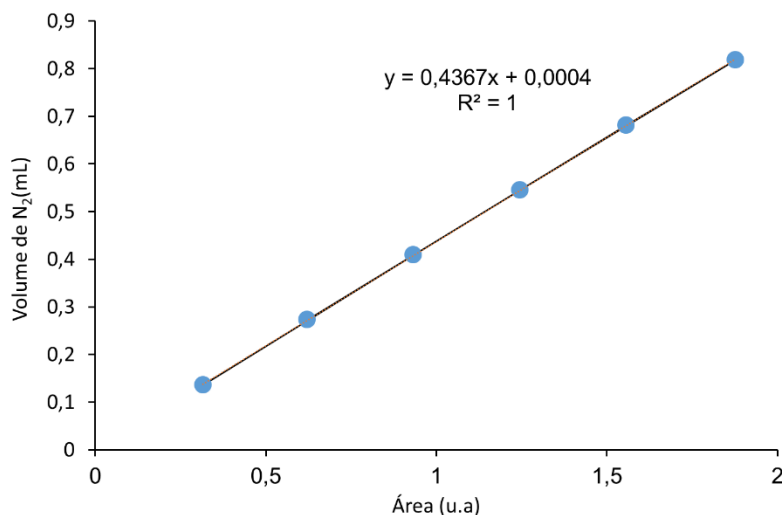


Figura 11- Reta de calibração para consumos de N₂.

$$As = \frac{V_{STP} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)}{22414} \times N_{Av} \times A_{N_2} \quad \text{Eq. 10}$$

em que: V_{STP} – volume de gás adsorvido (a condições de pressão e temperatura normais); A_{N_2} – área de cada molécula de azoto adsorvida; N_{Av} – número de Avogadro; P_0 – pressão de saturação.

A tabela 4 compila os valores das áreas superficiais obtidas para os catalisadores sintetizados.

Tabela 4 - Áreas superficiais dos catalisadores de cobalto-lantanídeos e óxidos simples.

Catalisador	Área Superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)		
	Sem tratamento térmico	Calcinaados a 450°C^a	Calcinaados a 900°C^b
Co-La	145,5±0,3	47,8±1,3	5,2±0,3
Co-Ce	160,1±0,7	64,9±1,3	6,8±0,2
Co-Sm	120,1±1,1	10,8±0,6	3,9±0,3
Co-Gd	130,8±0,9	31,9±1,1	5,4±0,2
Co-Dy	104,2±0,4	28,3±0,4	4,8±0,4
Co-Yb	133,4±4,3	40,5±1,7	9,8±0,5
CeO ₂	191,2±5,0	99,3±4,6	17,0±0,1
Co ₃ O ₄	24,7±3,5	19,0±2,2	16,5±3,0

^a Co-La ($\text{Co}_3\text{O}_4.3\text{LaOCl}$); Co-Ce ($\text{Co}_3\text{O}_4.3\text{CeO}_2$); Co-Sm ($\text{Co}_3\text{O}_4.3\text{SmOCl}$); Co-Gd ($\text{Co}_3\text{O}_4.3\text{GdOCl}$); Co-Dy ($\text{Co}_3\text{O}_4.3\text{DyOCl}$); Co-Yb ($2\text{Co}_3\text{O}_4.3\text{Yb}_2\text{O}_3$) ^b Co-La (LaCoO_3); Co-Ce ($\text{Co}_3\text{O}_4.3\text{CeO}_2$); Co-Sm (SmCoO_3); Co-Gd (GdCoO_3); Co-Dy (DyCoO_3); Co-Yb ($2\text{Co}_3\text{O}_4.3\text{Yb}_2\text{O}_3$).

Os resultados obtidos mostram que, como esperado, as áreas específicas diminuem com os tratamentos térmicos e de forma mais acentuada para o tratamento a mais alta temperatura.

2.2.4 Oxidação / Redução a temperatura programada (O_2 -TPO e H_2 -TPR)

As propriedades redox dos catalisadores e em particular dos óxidos metálicos são muito importantes para a sua atividade catalítica. Assim sendo, analisando a extensão da oxidação / redução por métodos térmicos controlados, por exemplo TPO (do inglês, *Temperature Programmed Oxidation*) e o TPR (do inglês, *Temperature Programmed Reduction*) é possível não só otimizar o passo final de preparação dos catalisadores (oxidação), como caracterizar a labilidade das diferentes espécies de oxigénio presentes (redução) e correlacionar com as suas propriedades catalíticas. De seguida descreveremos estas duas técnicas que usámos neste trabalho.

Primeiramente procederam-se às análises de oxidação a temperatura controlada. Estas foram realizadas no aparelho multifuncional da Micromeritics (ChemiSorb 2720 -ChemiSoft TPx) usando para tal uma mistura de 10 % O_2 em hélio, com um fluxo total de 20 mL/min e um varrimento de temperatura dos 20 até aos 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (Figura 9). Em todos os procedimentos, a massa de amostra foi de aproximadamente 10-20 mg. Este tipo de análise contribui para a otimização da etapa de oxidação final usada nos métodos de Pechini e da adição do epóxido uma vez que permitiu verificar a temperatura a partir da qual os nossos precursores originam um composto estável em atmosfera oxidativa (após perderem a matéria orgânica e ocorrer a formação dos óxidos), sendo assim possível inferir qual a temperatura mínima necessária a que se deve calcinar as

amostras para obter os catalisadores usados nos posteriores estudos catalíticos. A Figura 12 mostra um gráfico tipo dos obtidos com esta análise. Este perfil é representativo de todos os catalisadores (ver anexo B). Através da observação dos perfis de todas as amostras definiu-se como temperatura mínima para a calcinação os 450 °C.

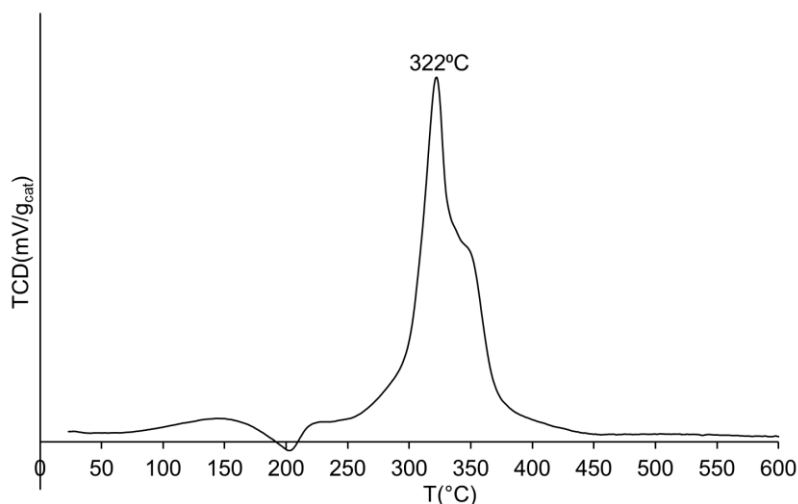


Figura 12 – Perfil de O₂-TPO, termograma obtido para o aerogel de cobalto-lantânio.

Posteriormente, usando as amostras calcinadas foram feitas análises de redução em temperatura controlada (H₂-TPR). Estas foram realizadas no mesmo aparelho multifuncional da Micromeritics (ChemiSorb 2720 -ChemiSoft TPx) usado para as análises O₂-TPO (Figura 9). A diferença fundamental é o tipo de gás que atravessa a amostra, neste trabalho foi usado uma mistura de 10% H₂ em argônio, com um fluxo de 20 mL/min e novamente um varrimento de temperatura ambiente (≈ 20 °C) até aos 1000 °C a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min. Em todos os procedimentos, a massa de amostra foi de aproximadamente 10-20 mg.

Tendo em conta as reações que podem ocorrer é possível fazer uma análise quer qualitativa quer quantitativa dos perfis de H₂-TPR obtidos para cada catalisador. Em termos qualitativos pela compreensão dos diferentes perfis de redução e identificação dos diferentes picos, indexando-os aos tipos de espécies redutíveis presentes na amostra e identificando para cada uma delas a temperatura máxima de redução (T_m). Quantitativamente, através do consumo total de agente redutor (H₂) que caracteriza o processo e também pelo consumo parcial em cada uma das etapas, elas mesmas uma boa indicação do número mínimo de reações que devem ser consideradas no processo global. As temperaturas máximas de redução permitem ainda inferir da força de ligação / labilidade dos oxigénios presentes nos óxidos bimetálicos, quanto mais altas, menor labilidade que, posteriormente, poderão ser correlacionadas com a sua atividade catalítica.

As Figuras 13 e 14 exemplificam os termogramas característicos obtidos por esta técnica para óxidos bimetálicos de cobalto - lantanídeo calcinados a 450°C e 900°C, respetivamente. Pela observação do perfil da Figura 13 e em consistência com a literatura, considerou-se que a redução

ocorre em duas etapas que correspondem a dois picos, o primeiro onde se dá a redução do Co_3O_4 a CoO (Eq.11) e o segundo onde decorre a redução deste óxido a cobalto metálico (Eq.12) [70].

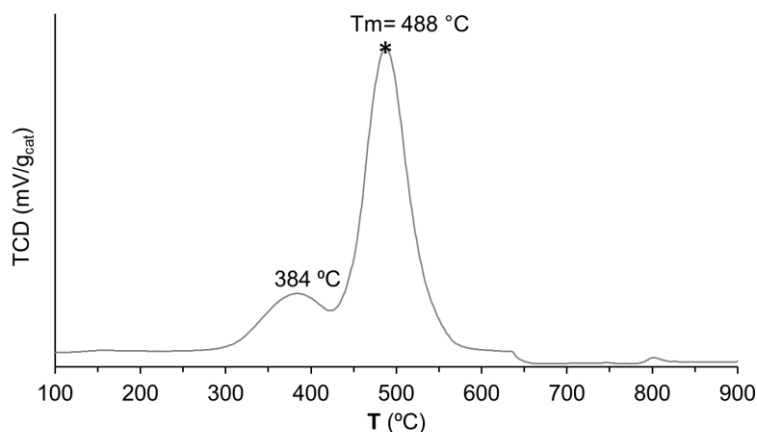


Figura 13 - Perfil de H_2 -TPR, termograma obtido para o catalisador óxido bimetálico de Co-Yb calcinado a 450°C .

Pela observação do perfil da Figura 14 e em consonância com a informação obtida por difração de raios-X e com a literatura, considerou-se que a redução da *perovskite* ocorre em duas etapas que estão apresentadas nas equações 13 e 14, que correspondem ao primeiro e segundo pico respectivamente [71].

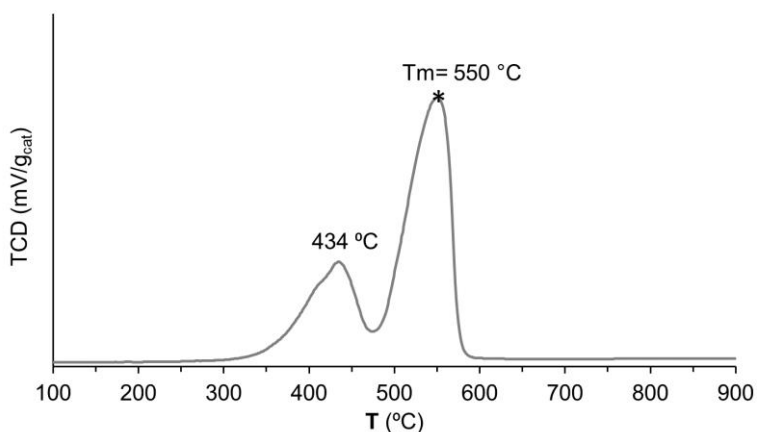
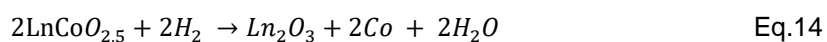
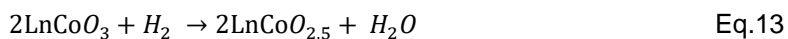


Figura 14 – Perfil de H_2 -TPR, termograma obtido para o catalisador óxido bimetálico de Co-Sm calcinado a 900°C .

Usando a área dos picos, calculou-se o consumo de H₂ para as diferentes etapas de redução comparando-os com os valores espectáveis (teóricos), tendo em consideração as reações que podem ocorrer. O consumo de H₂ foi calculado com base numa reta de calibração previamente feita usando diferentes massas de um padrão, neste caso óxido de níquel ($NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$) (moles de H₂ consumidas = $4,975 \times 10^{-6} \times$ área do pico de redução).

As Tabelas 5 e 6 compilam os resultados obtidos para os diferentes óxidos bimetálicos usados como catalisadores neste trabalho e obtidos a diferentes temperaturas de calcinação. Os valores teóricos calculados têm por base a estequiometria descrita para os catalisadores e as equações 11-14.

Tabela 5 - Valores experimentais e teóricos obtidos para o consumo de hidrogénio usando os catalisadores calcinados a 450 ° C.

Catalisador	Consumo de H ₂ (µmoles)	µmoles Teóricas	Razão Exper./Teórico	Temperatura Máxima (T _m , °C)
Co ₃ O ₄	79,5	84,7	0,94	334,7
Co ₃ O ₄ .3LaOCl	151,2	176,0	0,87	449,1
Co ₃ O ₄ .3CeO ₂	115,0	183,1	0,62	395,7
Co ₃ O ₄ .3SmOCl	159,5	183,7	0,87	567,3
Co ₃ O ₄ .3GdOCl	143,7	151,1	0,95	549,5
Co ₃ O ₄ .3DyOCl	77,7	90,2	0,86	560,4
2Co ₃ O ₄ .3Yb ₂ O ₃	174,4	212,2	0,82	487,6

Tabela 6 - Valores experimentais e teóricos obtidos para o consumo de hidrogénio usando os catalisadores calcinados a 900 ° C.

Catalisador	Consumo de H ₂ (µmoles)	µmoles Teóricas	Razão Exper./Teórico	Temperatura Máxima (T _m , °C)
Co ₃ O ₄	17,6	18,3	0,96	378,0
LaCoO ₃	100,2	112,3	0,89	613,8
Co ₃ O ₄ .3CeO ₂	110,2	119,7	0,92	379,5
SmCoO ₃	116,1	118,3	0,98	550,1
GdCoO ₃	84,7	89,8	0,96	519,2
DyCoO ₃	109,1	112,5	0,99	540,5
2Co ₃ O ₄ .3Yb ₂ O ₃	87,1	88,9	0,98	386,9

2.2.5 Avaliação das propriedades ácido-base

O conhecimento das propriedades ácido-base dos catalisadores é essencial para compreender a sua atividade catalítica. Neste trabalho foram usadas duas abordagens: a primeira, usando uma reação modelo (desidrogenação / desidratação do 2-propanol) para aferir da sua acidez / basicidade e a segunda, usando uma molécula sonda (CO₂) para aferir da sua basicidade.

2.2.5.1 Reação modelo: Desidrogenação / desidratação do 2-propanol

A reação modelo da desidratação / desidrogenação do 2-propanol (Figura 15) é usualmente utilizada para aferir a força relativa entre o número total de sítio básicos e ácidos presentes nos catalisadores. De acordo com o tipo de propriedades ácido / base dos catalisadores podem ocorrer

duas reações competitivas: a desidratação que produz propeno e que ocorre em sítios ácidos e a desidrogenação em que existe produção de acetona e que ocorre em sítios básicos.

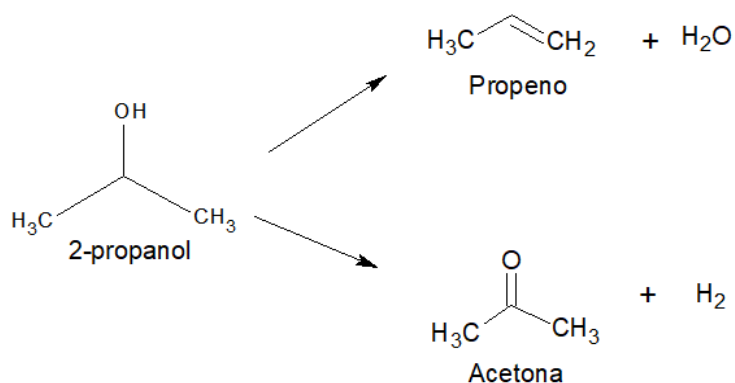


Figura 15 - Esquema reacional da reação de desidrogenação / desidratação do 2-propanol.

Para este estudo usou-se um reator de pirex em U, em contínuo e à pressão atmosférica. A reação foi estudada na gama de temperatura de 175 a 250 °C e com um GHSV de 1007 mL/g_{cat}.h usando uma mistura de 0,25 % (v/v%) do 2-propanol em ar reconstruído (N₂/O₂ =80/20, Air Liquide, pureza 99.9995%) (O₂/ iPrOH =16) ou em hélio (Air liquide, pureza 99.9995%). A composição à saída do reator foi analisada online por cromatografia gasosa usando um cromatógrafo da marca Agilent 7280D com um detetor de ionização de chama (FID), coluna capilar H P_PLOT_U, L=30 m, ID=0.32 mm (Figura 16).



Figura 16 - Montagem experimental para a reação de desidrogenação / desidratação do 2-propanol.

A Figura 17 mostra um cromatograma típico obtido em que se observam o reagente e os únicos produtos detetados usando a programação de temperatura especificada.

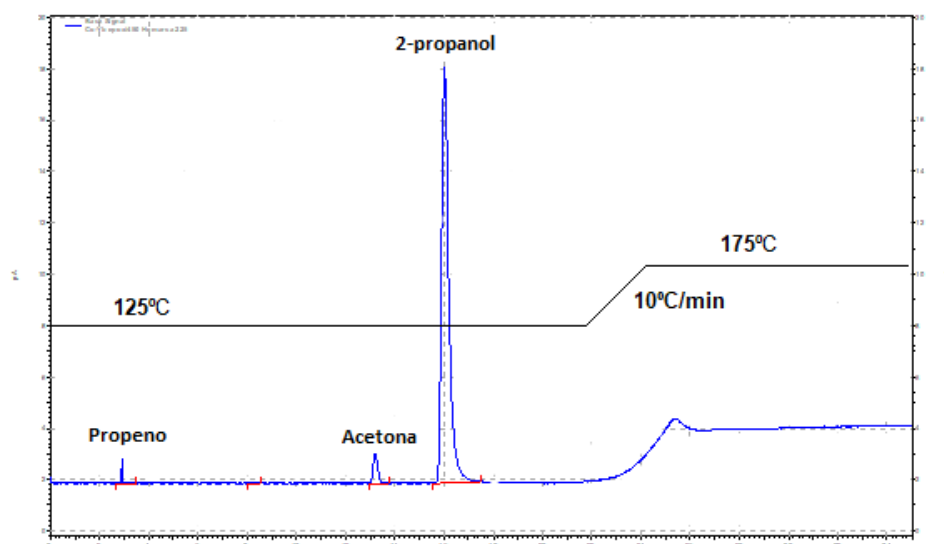


Figura 17 - Cromatograma tipo obtido no cromatógrafo Agilent 7280D usando um detetor de ionização de chama (FID).

Para o cálculo da conversão do álcool e das seletividades de ambos os produtos obtidos (acetona e propeno) foram levados em conta os carbonos efetivos e a resposta do detetor (fatores de correção) [72]. E foram utilizadas as seguintes equações (15 –17):

$$Conv. 2propanol(\%) = \frac{[acetona]_{final} + [propeno]_{final}}{[acetona]_{final} + [propeno]_{final} + [2-propanol]_{final}} \quad \text{Eq. 15}$$

$$sel. acetona(\%) = \frac{[acetona]_{final}}{[acetona]_{final} + [propeno]_{final}} \quad \text{Eq. 16}$$

$$sel. propeno(\%) = \frac{[propeno]_{final}}{[acetona]_{final} + [propeno]_{final}} \quad \text{Eq. 17}$$

A proporção entre a velocidade de desidrogenação e a velocidade de desidratação que no fundo se pode exprimir como a razão entre a seletividade em acetona e propeno multiplicada pelo GHSV ($\frac{V_a}{V_p}$) foi considerada como uma medida da basicidade do catalisador [73].

2.2.5.2 Sonda molecular: Adsorção / Dessorção do CO₂

Esta técnica, para além da quantificação dos sítios básicos, permite também obter um mapeamento do número e força dos sítios básicos presentes na superfície dos catalisadores. As medidas de CO₂-TPD (do inglês, *Temperature Programmed Desorption*) foram realizadas no aparelho multifuncional da Micromeritics (ChemiSorb 2720- ChemiSoft TPx). O procedimento experimental engloba duas fases distintas: a primeira é a adsorção do CO₂ a uma temperatura constante (50 °C) durante 1 h, onde o catalisador é exposto a um largo excesso de dióxido de carbono (puro, fluxo de 20

mL/h), de modo a garantir um ótimo recobrimento da superfície do catalisador. Segue-se uma limpeza da superfície com hélio puro (20 mL/min) para remover o excesso de CO₂ durante 1h. A segunda etapa é a de termodessorção do CO₂ e é feita aquecendo a amostra dos 50 °C até aos 1000 °C, normalmente a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min [74].

Para quantificar o número de moles de CO₂ adsorvido foi primeiramente feita uma calibração da resposta do detetor com carbonato de cálcio, (Riedel-de Haën, 99%) ($CaCO_3 + calor(\Delta) \rightarrow CO_2 + CaO$) usando diferentes massas e consequentemente originando diferentes quantidades de CO₂ dentro da gama de valores detetadas para os nossos catalisadores (Figura 18).

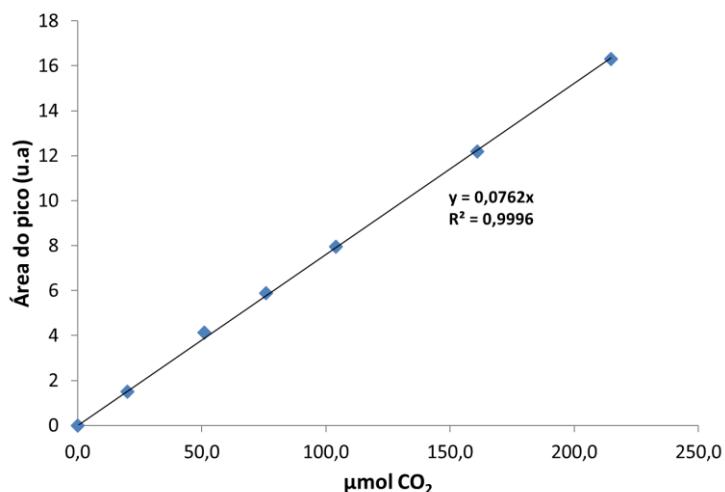


Figura 18 - Retas de calibração para a adsorção do CO₂.

A Figura 19 mostra um perfil tipo obtido por esta técnica onde, além da quantificação total, que nos permite aferir da basicidade total do catalisador (número total de moles de CO₂ adsorvidos), podemos também observar que é possível fazer um mapeamento da superfície dos catalisadores dividindo-os em sítios básicos fracos e médios (T < 650 °C) e fortes (T ≥ 650 °C).

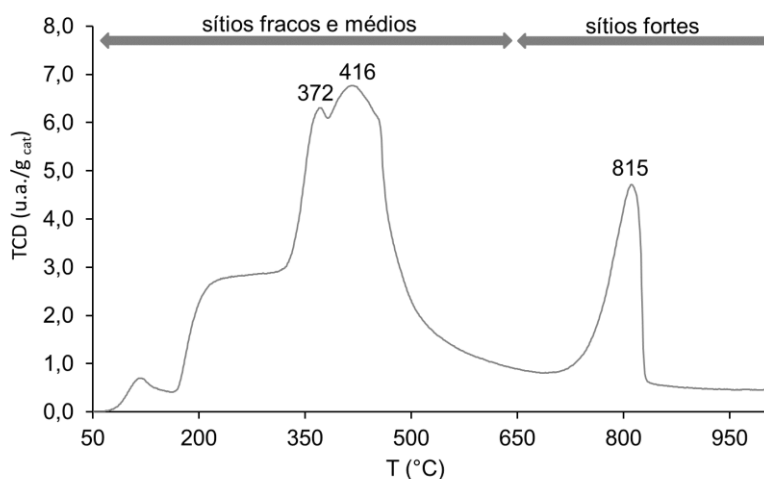


Figura 19 - Perfil de CO₂-TPD do catalisador óxido bimetálico de Co-La calcinado a 450 °C.

2.3 Estudos catalíticos: Hidrogenação do CO₂

O estudo da reação de hidrogenação do CO₂ foi realizado em contínuo e à pressão atmosférica num reator de pírex em U, com uma placa porosa do tipo G3 e um volume interno de 7 mL utilizando-se para tal uma mistura gasosa de CO₂, H₂ e He, este último como gás de compensação e os dois primeiros como reagentes na proporção volumétrica de 1:4, respetivamente. A temperatura da reação é controlada com o auxílio de um forno tubular e foi estudada num intervalo de temperaturas entre os 250 e os 450 °C. A reação foi estudada com um GHSV (do inglês *Gas Hourly Space Velocity*) de 15 000 mL de CO₂ / g_{cat}.h e usadas massas de catalisador entre os 20 e os 40 mg em cada ensaio. Estas condições foram previamente otimizadas de modo a garantir a ausência de problemas difusionais mássicos. Os problemas difusionais mássicos foram aferidos a partir do efeito do GHSV na variação da conversão de CO₂ com a temperatura (Figura 20). Observa-se que a partir de um GHSV de 15000 (mL CO₂/g_{cat}.h) a conversão do CO₂ tende para um patamar correspondente à conversão de equilíbrio, na qual não existem problemas difusionais [75]. Assim sendo, considerou-se que a partir deste valor a concentração dos reagentes à superfície do catalisador e no seio da mistura reacional são iguais e que não existem problemas difusionais mássicos tendo este sido o GHSV escolhido para os nossos estudos catalíticos de metanação do CO₂.

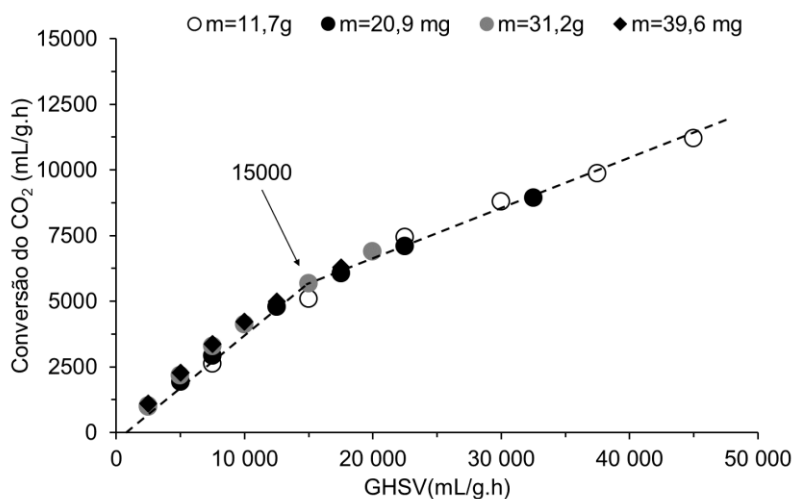


Figura 20 - Efeitos difusionais, estudo da variação do parâmetro GHSV para o catalisador óxido bimetálico de Co-Ce a 350 °C.

A composição do gás à saída do reator foi analisada *online* por cromatografia gasosa, com recurso a um cromatógrafo de marca Agilent 4890D equipado com um detetor de condutividade térmica (TCD). A injeção online é feita com o auxílio de uma válvula de 6 portas com um *loop* interno de 250µL acionada pneumáticamente (Figura 21).



Figura 21 - Montagem utilizada nos estudos catalíticos.

A Figura 22 mostra um cromatograma característico obtido em que é possível observar a mistura reacional à saída do reator que contém para além dos reagentes (CO_2 e H_2), os produtos (CH_4 e CO). O único pico negativo, é o que corresponde à saída do H_2 , uma vez que este gás tem uma maior condutividade térmica que o gás de arraste (He), para todos os outros obtêm-se picos positivos e com a seguinte ordem: O_2 , N_2 , CO , CH_4 e CO_2 .

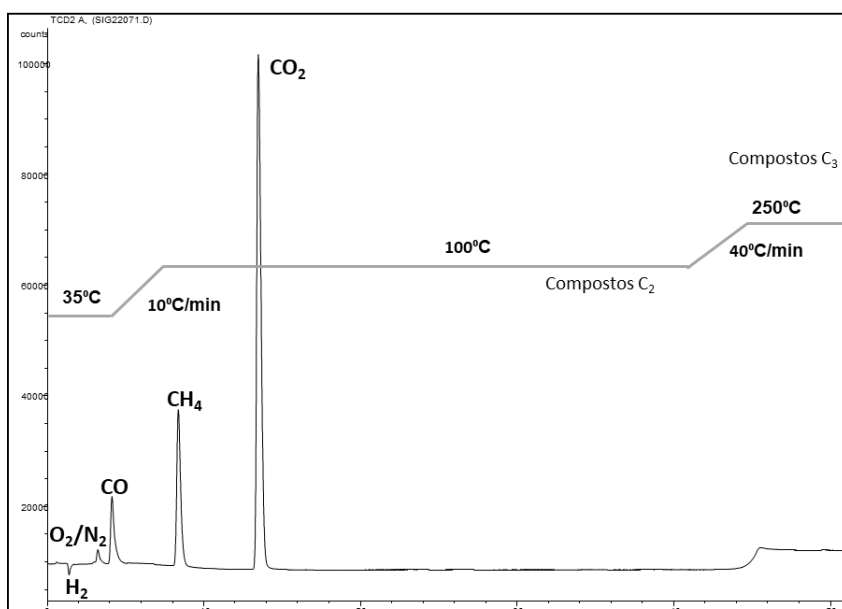


Figura 22 - Cromatograma tipo obtido no cromatógrafo Agilent 4890D GC, usando um detetor TCD.

A atividade catalítica para cada catalisador, as seletividades para cada produto obtido e o rendimento em metano foram calculados com recurso as seguintes equações (18-21):

$$\text{Conv. CO}_2(\%) = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{final}} + [\text{CO}]_{\text{final}}}{[\text{CH}_4]_{\text{final}} + [\text{CO}]_{\text{final}} + [\text{CO}_2]_{\text{final}}} * 100 \quad \text{Eq.18}$$

$$Sel. CH_4(\%) = \frac{[CH_4]_{final}}{[CH_4]_{final} + [CO]_{final}} * 100 \quad \text{Eq.19}$$

$$Sel. CO(\%) = \frac{[CO]_{final}}{[CH_4]_{final} + [CO]_{final}} * 100 \quad \text{Eq.20}$$

$$Rendimento em CH_4 (mL CH_4 / g_{cat} \cdot h) = \frac{GHSV * Conv.CO_2 * Sel.CH_4}{10^4} \quad \text{Eq.21}$$

A resposta do detetor foi previamente calibrada com recurso a misturas padrão contendo os diferentes reagentes e possíveis produtos. Assim, usando diferentes quantidades de cada gás e com recurso às áreas obtidas para os mesmos é possível traçar uma reta de calibração (ppm vs área), que vai permitir obter os fatores de correção (declive) inerentes a cada reagente e produto.

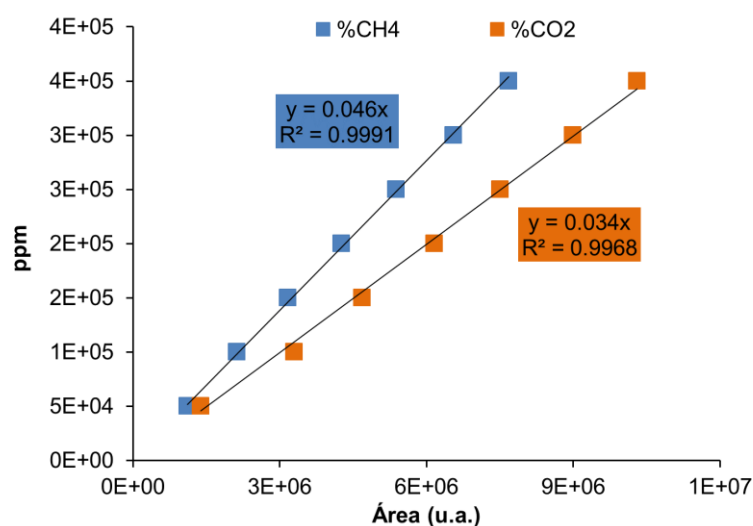


Figura 23 - Retas de calibração para resposta do detetor ao CH₄ e ao CO₂.

Por fim, e de modo a estudar o efeito da pré-redução, os catalisadores foram submetidos também a um pré-tratamento de redução sob hidrogénio (10% Volume de H₂ em hélio). A tabela 7 compila as temperaturas a que cada catalisador foi pré-reduzido.

Tabela 7 - Temperaturas utilizadas para cada catalisador durante a etapa de pré-redução.

Catalisadores	calcinaados a 450 °C	calcinaados a 900 °C
	Temp. redução (°C)	Temp. redução (°C)
Co-La	500	700
Co-Ce	500	400
Co-Sm	500	600
Co-Gd	500	600
Co-Dy	500	600
Co-Yb	500	450
Co ₃ O ₄	500	450

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores foi feita com recurso às seguintes técnicas: SEM/EDS para a sua caracterização morfológica e análise semi-quantitativa dos elementos; XRD para identificação do tipo de fases cristalográficas e estimar o tamanho das cristalites (equação de Scherrer); H₂-TPR, para caracterização da sua estabilidade em atmosfera de hidrogénio; CO₂-TPD e o estudo da desidrogenação / desidratação do isopropanol, para determinar as propriedades ácido-base.

3.1.1 Morfologia e tamanho das partículas: SEM-EDS

Nas Figuras 24 e 25 são apresentadas as imagens de SEM, onde é possível observar a morfologia do catalisador óxido bimetálico de cobalto - lantânio calcinado a 450 °C e do óxido bimetálico de cobalto - disprósio calcinado a 900 °C, respetivamente. É possível observar que a morfologia das amostras é sensível à temperatura de calcinação. No caso do catalisador calcinado a 450 °C, a sua estrutura é esponjosa, mas composta por um aglomerado de partículas muito desiguais enquanto que, se for calcinado a 900 °C, esta é composta por um aglomerado de nanopartículas esféricas com um tamanho médio < 100 nm. As imagens de SEM apresentadas são representativas da morfologia dos restantes catalisadores, independentemente do lantanídeo. As imagens de SEM dos restantes catalisadores podem ser consultadas no Anexo C.

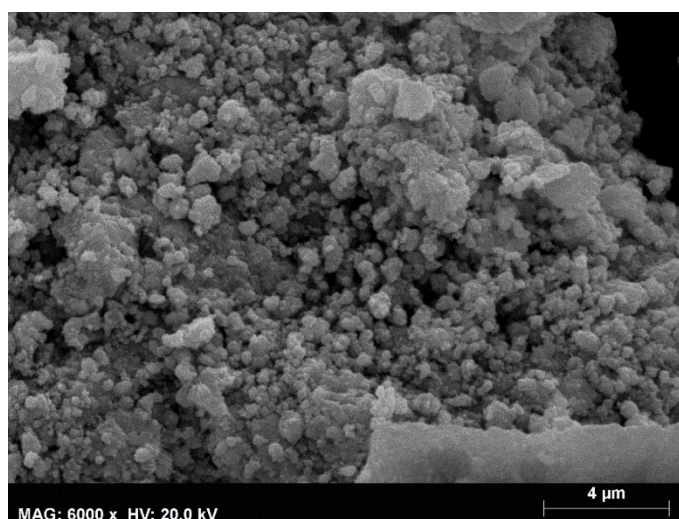


Figura 24 - Imagem de SEM do catalisador óxido bimetálico de Co-La calcinado a 450 °C.

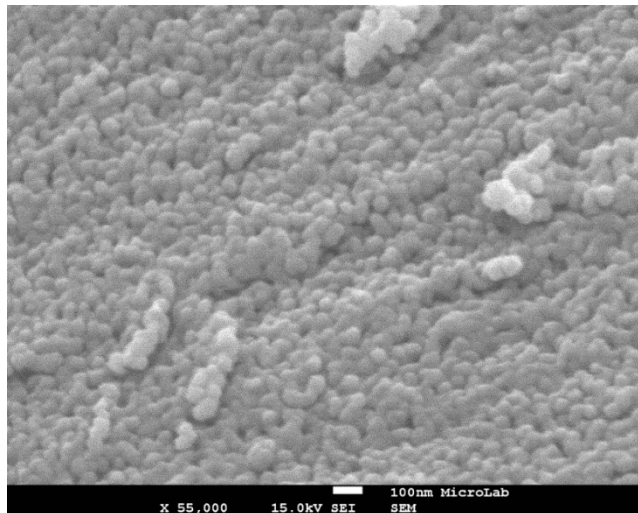


Figura 25 - Imagem de SEM do catalisador óxido bimetálico de Co-Dy calcinado a 900 °C.

As análises EDS, em particular as análises pontuais em diferentes pontos da amostra permitiram concluir que os elementos estão bem distribuídos e que a razão cobalto / lantanídeo é próxima do esperado (1:1) (Tabela 2 e 3, secção 2.2.2), sendo a percentagem mássica de Co à superfície de aproximadamente 20 a 25% em todos os catalisadores (Tabela 2 e 3, secção 2.2.2).

3.1.2 Estrutura: Difração de raios-X de pós

A Figura 26 mostra os difractogramas de raios-X obtidos para os óxidos bimetálicos cobalto - lantanídeo obtidos após calcinação a 450 °C. É possível observar que estes são bastante amorfos, contudo identifica-se, para a maioria dos casos, a fase cúbica de Co_3O_4 . A amorficidade das amostras pode ser atribuída à fraca cristalinidade das fases óxidas dos elementos do bloco *f* a baixas temperaturas (<600 °C) [76]. Mesmo assim, foi observada a fase cúbica do CeO_2 no catalisador de Co-Ce, enquanto que no caso dos restantes catalisadores foi possível identificar a fase tetragonal dos oxicloretos de lantanídeos (LnOCl ; Ln=La, Sm, Gd), com exceção dos catalisadores de Co-Dy e Co-Yb, nos quais apenas se observou o Co_3O_4 . No entanto, tendo em conta os valores termodinâmicos referentes à estabilidade/formação dos oxicloretos de lantanídeos [77], podemos assumir que esta se forma no caso do catalisador de Co-Dy (amorfo), mas que no catalisador de Co-Yb será provavelmente a fase cúbica de Yb_2O_3 a formar-se. No caso do catalisador de lantânio também se observou a presença de hidróxido de lantânio ($\text{La}(\text{OH})_3$). A formação de oxicloretos de lantanídeos era expectável, em particular para os lantanídeos do início da série, excepto para o cério [78], [79], uma vez que se utilizaram sais de cloretos de terras raras na preparação dos catalisadores [66].

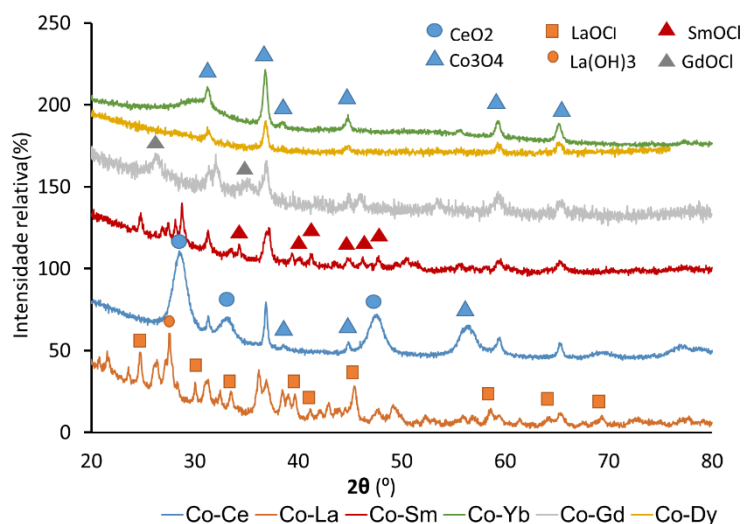


Figura 26 - Difractogramas de raios-X dos óxidos bimetálicos calcinados a 450 °C.

Na Figura 27 encontram-se compilados os difractogramas dos catalisadores de óxidos bimetálicos calcinados a 900 °C. No caso do catalisador de itérbio apenas se observou a formação da fase cúbica do Yb_2O_3 , uma vez que a *perovskite* de itérbio necessita de temperaturas ainda mais altas para se formar, ≥ 1100 °C [80], isto vai ao encontro do que é referido na literatura, onde é conhecido que a entalpia de formação das *perovskites* aumenta ao longo da série [81]. No caso do cério observa-se a formação da fase mais estável de Ce^{4+} (fase cúbica CeO_2) acompanhada, tal como para o itérbio, da fase do óxido de cobalto (Co_3O_4). Para os restantes, não foi observada a formação do óxido de cobalto estando estes na forma *perovskite* pura (estrutura cristalina monoclinica para LaCoO_3 e ortorrômbica nas restantes).

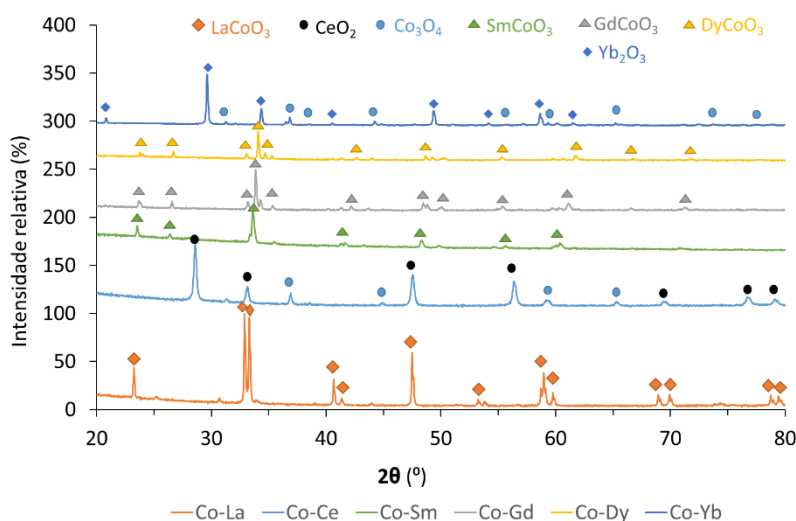


Figura 27 - Difractogramas de raios-X dos óxidos bimetálicos calcinados a 900 °C.

As Figuras 28 e 29 mostram os difractogramas obtidos após os estudos catalíticos. Os resultados obtidos para as amostras calcinadas a 450 °C (Figura 28) mostram que no caso do

catalisador de cério e samário ocorre redução parcial do Co_3O_4 a CoO , enquanto que no caso do catalisador de lantânio se confirma a presença do cobalto metálico com estrutura cúbica, indicando a redução total do Co_3O_4 a Co . Importante é também de referir que devido à temperatura máxima testada para a reação de metanação do CO_2 (450 °C) quer o óxido de cério (CeO_2) quer os oxicloretos são estáveis.

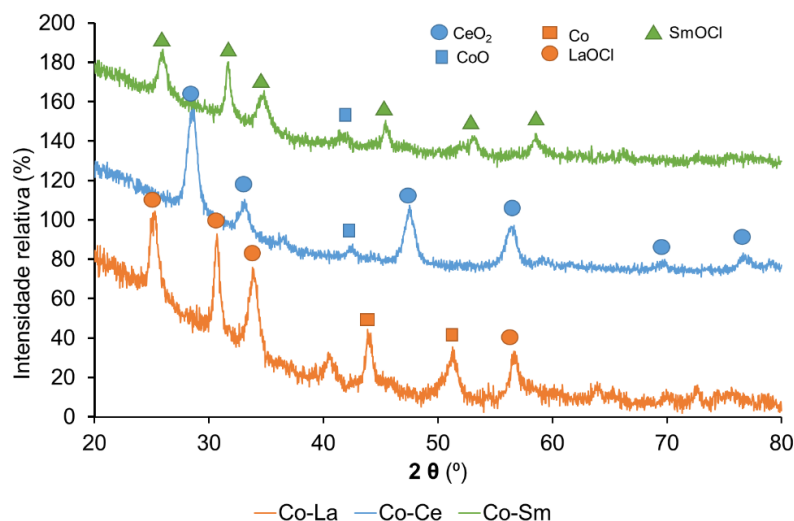


Figura 28 - Difractogramas de raios-X obtidos após reação para os óxidos bimetalíticos calcinados a 450 °C sem pré-tratamento de redução.

No caso dos catalisadores calcinados a 900 °C, verifica-se que após reação apenas no catalisador de Co-Yb foi observada a redução total da fase de Co_3O_4 a cobalto metálico. Contudo, foi possível confirmar que quer após reação (Figura 29), quer para as amostras pré-reduzidas (Figuras 30) a fase oxida contendo a terra rara evolui da fase *perovskite* para a fase sesquióxido em todos os catalisadores, exceto para o de cério. O facto da fase de cobalto metálico não ser observada para a maioria dos casos poderá indicar que este se encontra demasiado disperso, mas também poderá ser devido a sua baixa cristalinidade.

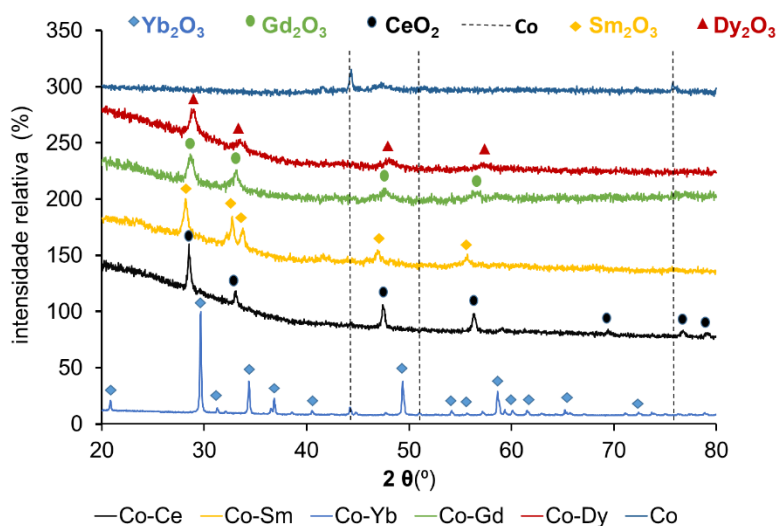


Figura 29 - Difractogramas de raios-X obtidos após reação para os óxidos bimetalíticos calcinados a 900 °C sem pré-tratamento de redução.

No caso dos catalisadores calcinados a 900 °C e em que foi estudado o efeito da pré-redução a temperatura controlada, os resultados obtidos antes e após reação são muito similares e em ambos os casos além da evolução da fase *perovskite* a sesquióxido, a presença de cobalto metálico é apenas observada no caso dos catalisadores bimetalícos de cério e itérbio (Figura 30).

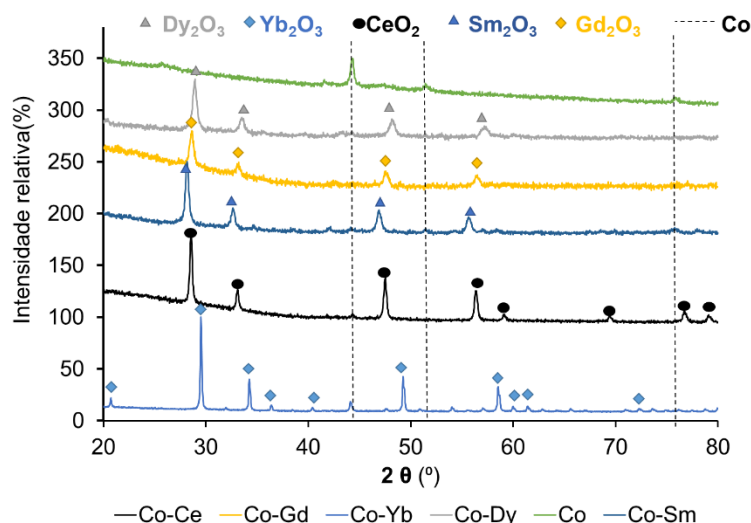


Figura 30 - Difractogramas de raios-X obtidos após reação para os óxidos bimetalícos calcinados a 900 °C com pré-tratamento de redução.

Na Tabela 8 estão compilados os tamanhos das partículas obtidas após calcinação a 450 °C.

Tabela 8 - Tamanho de partículas para os catalisadores calcinados a 450 °C.

Catalisador	Antes da reação(nm)	Após reação(nm)	
		Sem pré-redução	Com pré redução
Co ₃ O ₄ .3LaOCl	-	18,8±0,2 ^b	17,2±0,4 ^b
Co ₃ O ₄ .3CeO ₂	27,7±0,7 ^a	7,7±0,1 ^c	-
Co ₃ O ₄ .3SmOCl	34,2±1,4 ^a	17,1±0,9 ^d	-
Co ₃ O ₄ .3GdOCl	24,0±1,3 ^a	-	-
Co ₃ O ₄ .3DyOCl	18,0±0,6 ^a	-	-
2Co ₃ O ₄ .3Yb ₂ O ₃	17,2±0,3 ^a	-	-

tamanho médio das cristalites aferido a partir do: ^a óxido de cobalto (Co₃O₄) (3 1 1); ^b Cobalto metálico (Co) (1 1 1); ^c óxido de cério (CeO₂) (1 1 1); ^d oxiclreto de samário (SmOCl) (1 1 1)

Em relação ao tamanho das cristalites das amostras obtidas após calcinação a 900 °C, os resultados estão compilados na Tabela 9.

Tabela 9 - Tamanho de partículas para os catalisadores calcinados a 900 °C.

Catalisador	Antes da reação (nm)	Após reação (nm)	
		Sem pré-redução	Com pré redução
LaCoO ₃	49,1±0,8 ^b	-	-
Co ₃ O ₄ .3CeO ₂	38,4±0,9 ^a	27,4±0,5 ^c	30,3±0,1 ^c
SmCoO ₃	42,2±0,2 ^b	18,9±0,6 ^d	21,1±0,1 ^d
GdCoO ₃	49,4±0,3 ^b	11,8±0,2 ^e	18,6±0,3 ^e
DyCoO ₃	53,1±0,9 ^b	13,2±0,1 ^f	17,4±0,2 ^f
2Co ₃ O ₄ .3Yb ₂ O ₃	48,2±0,7 ^a	50,9±0,8 ^g	46,7±0,1 ^g
Co ₃ O ₄	-	39,6±1,0 ^h	22,9±0,4 ^h

tamanho médio das cristalites aferido a partir do: ^a óxido de cobalto (Co₃O₄) (3 1 1); ^b perovskite (LnCoO₃) (1 1 1); ^c óxido de cério (CeO₂) (1 1 1); ^d óxido de samário (Sm₂O₃) (1 1 1); ^e óxido de gadolínio (Gd₂O₃) (2 2 2); ^f óxido de Disprósio (Dy₂O₃) (2 2 2); ^g óxido de gadolínio (Gd₂O₃); (2 2 2) ^h cobalto metálico (Co) (1 1 1)

Em conclusão os estudos de difração de raios-X mostram que ambos os grupos de catalisadores evoluem durante a reação e que a espécie cataliticamente ativa é muito provavelmente o cobalto metálico, embebida numa matriz de oxiclreto ou sesquióxido de terra rara se obtidos por calcinação a 450 ou 900 °C, respetivamente. No caso do catalisador de cério e itérbio, a matriz CeO₂ e Yb₂O₃ é comum a ambas as situações. Os dados obtidos para o tamanho da partícula mostram também que os catalisadores calcinados a 900 °C antes da reação têm um tamanho de partícula superior aos calcinados a uma menor temperatura, que poderá estar relacionado com a sinterização da partícula devido ao tratamento oxidativo a temperatura superior.

3.1.3 Redutibilidade e estabilidade das fases óxidas: H₂-TPR

Os perfis H₂-TPR obtidos para os catalisadores óxidos bimetálicos calcinados a 450 °C estão representados na Figura 31. A análise dos perfis mostra que cada lantanídeo tem uma influência efetiva e diferente no catalisador, sendo que a redução total ocorre em todos os catalisadores a temperaturas superiores à de redução do catalisador monometálico de Co (T_m=334 °C, não mostrado por questões de clareza de leitura da figura) e que nos casos em que não existe oxiclreto (Yb e Ce), o perfil de redução é composto por dois ou três picos, ou seja, três etapas de redução, dentro das quais a redução do óxido do cério a mais alta temperatura (Eq. 22-26). No caso do itérbio este resultado confirma a não formação do oxiclreto neste metal, já referida na secção 3.1.2. Nos casos em que o oxiclreto está presente (La, Sm, Gd e Dy), os perfis são complexos e compostos por várias etapas de redução que não são delimitadas por picos bem definidos (Eqs. 27 e 28).

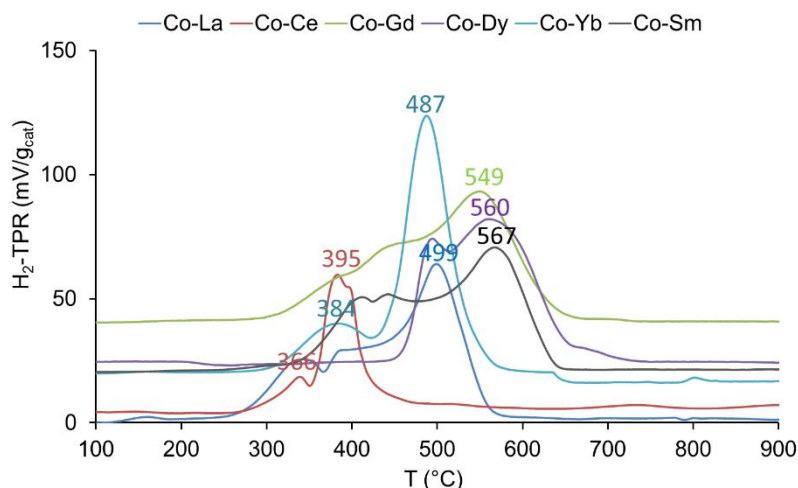
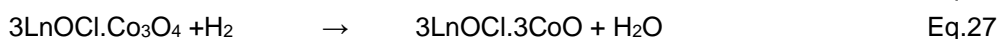
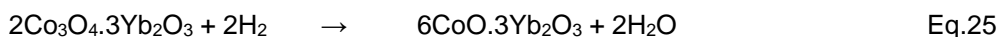
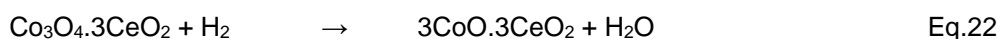


Figura 31-Perfis de H₂-TPR obtidos para os catalisadores calcinados a 450 °C.



Pela análise dos perfis e tendo em conta o valor de T_m mais elevado pode ser sugerida uma ordem para a labilidade os oxigénios em torno do cobalto: $\text{Co} > \text{Co-Ce} > \text{Co-Yb} > \text{Co-La} > \text{Co-Gd} \geq \text{Co-Dy} \geq \text{Co-Sm}$. De realçar também a boa concordância entre os valores teóricos e reais obtidos para os consumos de hidrogénio (ver Tabela 10), o que parece confirmar os perfis de redutibilidade que acabámos de descrever.

Tabela 10 - Valores experimentais e teóricos obtidos para o consumo de hidrogénio nos diferentes passos de redução usando os catalisadores calcinados a 450 °C.

Catalisador	Consumo H_2 (μmol) ^a			Razão ^d		
	Passo 1 ^b	Passo 2 ^c	Total	Passo 1	Passo 2	Total
Co_3O_4	84,7 (79,5)	-	84,7 (79,5)	0,94	-	0,94
$\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{LaOCl}$	30 (43,4)	121,3 (132,7)	151,2 (176,0)	0.69	0.91	0.87
$\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{CeO}_2$	29,2 (45,0)	85,8 (138,0)	115,0 (183,1)	0.65	0.62	0.62
$\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{SmOCl}$	35,6 (45,3)	123,9 (138,4)	159,5 (183,7)	0.79	0.90	0.87
$\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{GdOCl}$	20,2 (37,3)	123,6 (113,9)	143,7 (151,1)	0.54	1.09	0.95
$\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{DyOCl}$	20,1 (22,5)	57,6 (68,8)	77,7 (90,2)	0.89	0.84	0.86
$2\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{Yb}_2\text{O}_3$	35,8 (52,2)	138,6 (159,9)	174,4 (212,22)	0.68	0.87	0.82

^a Entre parênteses os valores teóricos. ^b Passo 1; $\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Co} + 4\text{H}_2\text{O}$; $3\text{LnOCl} \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{LnOCl} \cdot 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$; $3\text{CeO}_2 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CeO}_2 \cdot 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$; ^c Passo 2; $3\text{LnOCl} \cdot 3\text{CoO} + 3\text{H}_2 \rightarrow 3\text{LnOCl} \cdot 3\text{Co} + 3\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CeO}_2 \cdot 3\text{CoO} + 3\text{H}_2 \rightarrow 3\text{CeO}_2 \cdot 3\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$; ^d Razão entre o número de moles experimentais e os calculados teoricamente.

A Figura 32 tem representados os perfis obtidos para os catalisadores calcinados a 900°C. Estes mostram dois picos de redução associados numa primeira etapa à redução da fase LnCoO_3 a $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ e, numa segunda etapa, da redução de CoO a Co metálico (Eqs 13 e 14, secção 2.2.4). A exceção é o composto de itérbio que apresenta apenas um pico de redução, sendo que a redução total Co_3O_4 ocorre apenas numa etapa, o que pode ser devido à maior temperatura de calcinação como foi já referido na literatura [82].

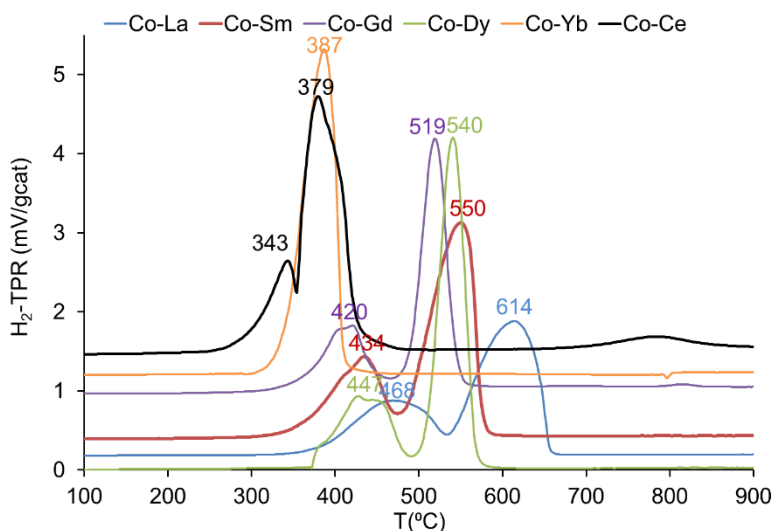


Figura 32 - Perfis de H_2 -TPR obtidos para os catalisadores calcinados a 900 °C.

A análise dos perfis mostra que cada lantanídeo tem uma influência efetiva na redutibilidade / labilidade dos oxigénios. A redução ocorre em todos os catalisadores a temperaturas superiores à temperatura de redução do catalisador monometálico de Co calcinado a 900 °C ($T_m=378$ °C, não mostrado por questões de clareza de leitura da figura) e foi possível estabelecer uma ordem para a labilidade os oxigénios tomando como referência o cobalto (Co_3O_4): $\text{Co} > \text{Co-Ce} > \text{Co-Yb} > \text{Co-Gd} > \text{Co-Dy} > \text{Co-Sm} > \text{Co-La}$, observando-se um aumento da temperatura máxima de redução, ou seja, a redutibilidade diminui. No caso das *perovskites* esta ordem vai ao encontro de outros estudos uma vez que perovskites mais estáveis são formadas nos lantanídeos com maior raio iónico [83], [84].

Quer os resultados obtidos para as amostras calcinadas a 450 °C, quer os resultados obtidos para as amostras calcinadas a 900 °C apontam para a existência de uma possível interação sinérgica entre o lantanídeo e o cobalto. De realçar também que para os catalisadores calcinados a 900 °C existe uma boa concordância entre os valores teóricos e reais obtidos para os consumos de hidrogénio (ver Tabela 11), o que parece confirmar os perfis de redutibilidade que acabámos de descrever.

Tabela 11 - H_2 -TPR, valores teóricos e experimentais obtidos para o consumo de hidrogénio usando os catalisadores calcinados a 900 °C

Catalisador	Consumo H_2 (μmol) ^a			Razão ^d		
	Passo 1 ^b	Passo 2 ^c	Total	Passo 1	Passo 2	Total
Co_3O_4	17,6 (18,3)	-	17,6 (18,3)	0.96	-	0.96
LaCoO_3	36,1 (36,6)	64,1 (75,7)	100,2(112,3)	0.99	0.85	0.89
$\text{Co}_3\text{O}_4.3\text{CeO}_2$	25,1 (29,4)	85,0 (90,2)	110,2 (119,7)	0.88	0.94	0.92
SmCoO_3	39,1 (39,4)	77,0 (78,9)	116,1 (118,3)	0.99	0.98	0.98
GdCoO_3	28,6 (29,3)	56,2 (60,5)	84,7 (89,8)	0.97	0.93	0.94
DyCoO_3	37,0 (36,7)	72,0 (75,7)	109,1 (112,5)	1.01	0.95	0.97
$2\text{Co}_3\text{O}_4.3\text{Yb}_2\text{O}_3$	87,1 (88,9)	-	87,1 (88,9)	0.98	-	0.98

^a Entre parênteses os valores teóricos. ^b Passo 1; $\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Co} + 4\text{H}_2\text{O}$; $2\text{LnCoO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3.2\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$; $3\text{CeO}_2.3\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CeO}_2.3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$; $3\text{Yb}_2\text{O}_3.2\text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Yb}_2\text{O}_3.6\text{CoO} + 2\text{H}_2\text{O}$
^c Passo 2; $\text{La}_2\text{O}_3.2\text{CoO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3.2\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CeO}_2.3\text{CoO} + 3\text{H}_2 \rightarrow 3\text{CeO}_2.3\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Yb}_2\text{O}_3.6\text{CoO} + 6\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Yb}_2\text{O}_3.6\text{Co} + 6\text{H}_2\text{O}$
^d Razão entre o número de moles experimentalmente e os calculados teoricamente.

3.1.4 Propriedades ácido-base: adsorção/dessorção do CO_2 e desidrogenação/desidratação do 2-propanol

A adsorção / dessorção do CO_2 foi utilizada para caracterizar os sítios básicos dos catalisadores usados neste trabalho. Foi feita uma análise qualitativa e quantitativa dos perfis de CO_2 -TPD obtidos (ver Anexo D). Para a análise qualitativa foi feito um mapeamento do tipo de sítios presentes à superfície dos catalisadores dividindo-os em fracos e médios ($T < 650$ °C) e fortes ($T \geq 650$ °C). A análise quantitativa foi feita a partir da área dos picos obtidos e do cálculo do número de moles de CO_2 adsorvidas à superfície dos óxidos bimetálicos de cobalto - lantanídeo ($\mu\text{molCO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$) (ver Figura 18, secção 2.2.5). Os resultados obtidos foram compilados nas tabelas 12 e 13.

Tabela 12 - Quantificação e natureza dos sítios dos óxidos bimetálicos calcinados a 450 °C.

Catalisador	Sítios fracos e médios		Sítios fortes		Total de sítios básicos
	T _m (°C) ^a	(μmolCO ₂ /g _{cat})	T _m (°C) ^a	(μmolCO ₂ /g _{cat})	(μmolCO ₂ /g _{cat})
Co ₃ O ₄ .3LaOCl	117 415	1994,1	811	318,2	2312,3
Co ₃ O ₄ .3CeO ₂	311	187,1	840	444,9	632,0
Co ₃ O ₄ .3SmOCl	112 383 447	2507,2	814	187,1	2694,3
Co ₃ O ₄ .3GdOCl	119 400 493	1540,4	822	174,7	1715,1
Co ₃ O ₄ .3DyOCl	266 535	2000,4	829	424,3	2424,3
2Co ₃ O ₄ .3Yb ₂ O ₃	118 207 477	2022,4	800	264,1	2286,6
Co ₃ O ₄	-	0	838	1543,5	1543,5

^a Temperaturas máximas de dessorção do CO₂

Tabela 13 - Quantificação e natureza dos sítios dos óxidos bimetálicos calcinados a 900 °C.

Catalisador	Sítios fracos e médios		Sítios fortes		Total de sítios básicos
	T _m (°C) ^a	(μmolCO ₂ /g _{cat})	T _m (°C) ^a	(μmolCO ₂ /g _{cat})	(μmolCO ₂ /g _{cat})
LaCoO ₃	-	0	816	17,5	17,5
Co ₃ O ₄ .3CeO ₂	-	0	856	488,8	488,8
SmCoO ₃	426	22,5	829	12,2	37,7
GdCoO ₃	379	12,1	-	0	12,1
DyCoO ₃	430	16,6	960	458,6	475,2
2Co ₃ O ₄ .3Yb ₂ O ₃	451	9,6	832	264,6	74,2
Co ₃ O ₄	-	0	838	1555,1	1551,1

^a Temperaturas máximas de dessorção do CO₂

Os valores obtidos mostram que os catalisadores calcinados a menor temperatura possuem um número de sítios básicos totais bastante mais elevado, em particular apresentam valores consideráveis de sítios fracos e médios, algo que não se verifica nos catalisadores calcinados a uma temperatura mais alta.

As medidas de CO₂-TPD foram complementadas com o estudo do comportamento dos catalisadores numa reação modelo, a reação de desidrogenação / desidratação do 2-propanol, de modo a avaliar a basicidade / acidez dos catalisadores através do cálculo da basicidade relativa (v_a/v_p) para cada catalisador. Estes resultados encontram-se compilados na Tabela 14.

Tabela 14 - Basicidade relativa dos óxidos bimetálicos, desidrogenação / desidratação do 2-propanol a 250 °C em atmosfera inerte (He) e a 225 °C em atmosfera oxidativa (O₂).

Catalisador	va/vp			
	Calcinaados a 450 °C ^a		Calcinaados a 900 °C ^b	
	He	O ₂	He	O ₂
Co-La	22,3	656,5	7,0	108,8
Co-Ce	31,7	999,0	53,2	92,1
Co-Sm	7,1	44,0	14,5	38,9
Co-Gd	2,1	119,4	10,1	41,7
Co-Dy	1,5	2,7	1,2	5,0
Co-Yb	16,4	19,9	3,3	13,6
Co ₃ O ₄	135,1	52,2	26,0	34,2

^a Co-La (Co₃O₄.3LaOCl); Co-Ce (Co₃O₄. 3CeO₂); Co-Sm (Co₃O₄.3SmOCl); Co-Gd (Co₃O₄.3GdOCl); Co-Dy (Co₃O₄.3DyOCl); Co-Yb (2Co₃O₄.3Yb₂O₃). ^b Co-La (LaCoO₃); Co-Ce (Co₃O₄. 3CeO₂); Co-Sm (SmCoO₃); Co-Gd (GdCoO₃); Co-Dy (DyCoO₃); Co-Yb (2Co₃O₄.3Yb₂O₃).

Os resultados obtidos mostram que existe uma boa correlação entre os dados obtidos pelas duas técnicas (Figuras 33 e 34). Para ambas as temperaturas de calcinação e com exceção do Co-Dy, existe uma boa correlação entre os valores obtidos por CO₂-TPD para os sítios básicos fortes e os valores obtidos para a basicidade relativa obtida a partir da reação de desidrogenação / desidratação do 2-propanol quer em atmosfera inerte, quer em atmosfera oxidativa.

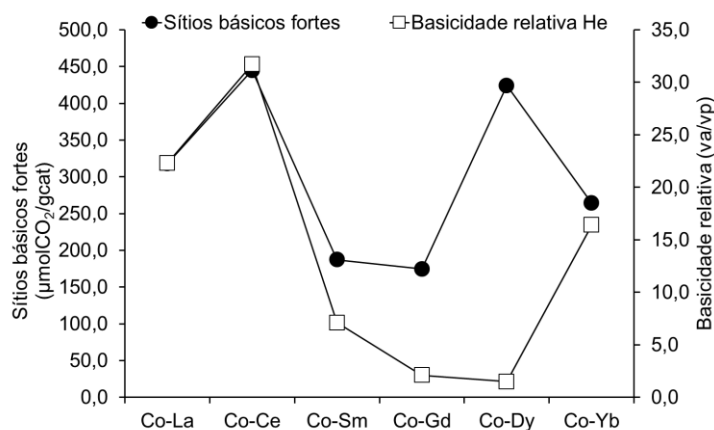


Figura 33 - Propriedades ácido-base dos óxidos bimetálicos calcinaados a 450 °C (Sítios básicos fortes, CO₂-TPD; va/vp, desidrogenação / desidratação em atmosfera inerte do 2-propanol a 250 °C.

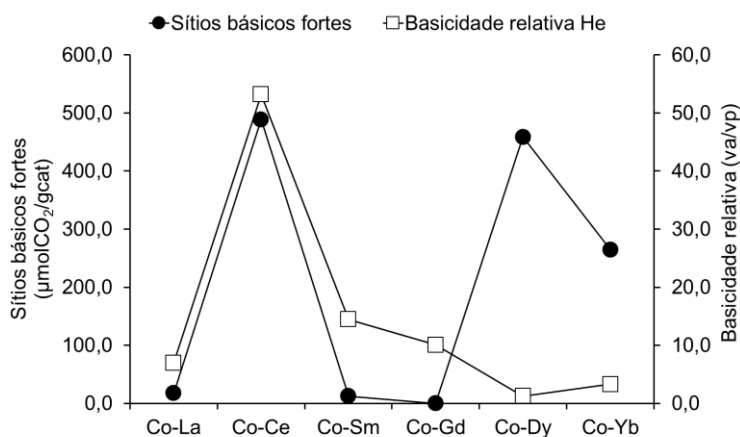


Figura 34 - Propriedades ácido-base dos óxidos bimetálicos calcinaados a 900 °C (Sítios básicos fortes, CO₂-TPD; va/vp, desidrogenação / desidratação em atmosfera inerte do 2-propanol a 250 °C.

3.2 Estudos catalíticos: Hidrogenação do CO₂

Neste capítulo são descritos e discutidos os resultados da atividade catalítica dos óxidos bimetálicos para a hidrogenação do CO₂ visando a produção de metano. Foi avaliada a influência de diferentes parâmetros como o método de preparação, a temperatura de reação, o efeito da pré-redução dos catalisadores e da sua basicidade no rendimento e seletividade em metano. Por último, mas não menos importante, foi também estudada a estabilidade dos catalisadores em atmosfera reacional e analisado o efeito da terra rara nas propriedades catalíticas dos catalisadores.

3.2.1 Efeito do método de preparação

O método escolhido para a preparação dos catalisadores óxidos bimetálicos cobalto - lantanídeo foi o método da adição do epóxido, como já foi referido na parte experimental. A escolha deste método baseou-se em estudos prévios em que se comparou os resultados obtidos com amostras de óxidos bimetálicos Co-Ce preparados quer pelo método da adição do epóxido, quer pelo método de Pechini. Os resultados obtidos mostram claramente que o óxido bimetálico preparado pelo método da adição do epóxido possui uma área específica (160 vs 113 e 65 vs 30 m²/g, quando calcinados a 450 °C) e uma atividade catalítica claramente superiores às do óxido bimetálico obtido pelo método de Pechini (Figura 35). Em termos de seletividade, os resultados obtidos com amostras provenientes do método da adição do epóxido também são melhores (Figura 36).

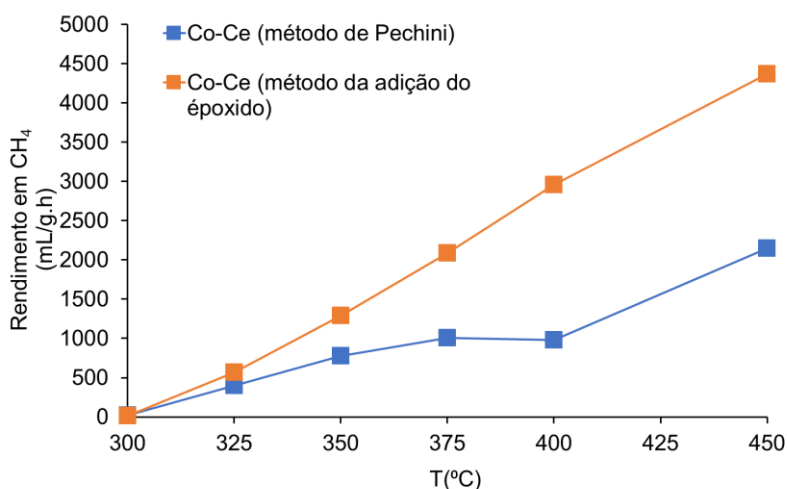


Figura 35 - Efeito do método de síntese sobre o rendimento dos catalisadores em CH₄. (H₂/CO₂=4, GHSV=15000 mL CO₂ / g_{cat}.h).

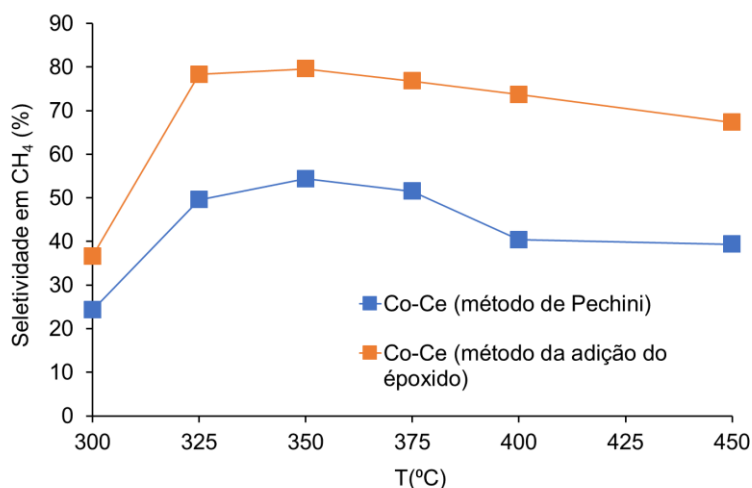


Figura 36 - Efeito do método de síntese sobre a seletividade dos catalisadores em CH_4 . ($H_2/CO_2=4$, $GHSV=15000$ mL CO_2 / g_{cat}.h).

As Figuras anteriores já mostravam, mas é importante realçar que a temperatura tem um efeito positivo no rendimento em CH_4 , tendendo a conversão de CO_2 para um valor máximo à medida que a temperatura de reação aumenta (Figura 37). Contudo, este efeito tende para um limite, dado que a reação de metanação é exotérmica, o que leva a que o aumento da temperatura desloque o equilíbrio da reação no sentido endotérmico, ou seja, no sentido dos reagentes. Assim sendo, o efeito positivo da temperatura altera-se a partir de um dado valor, a partir do qual quer a reação inversa, quer as reações secundárias têm um efeito preponderante, influenciando negativamente a seletividade da reação (Figura 38). No nosso caso e em relação à seletividade em CH_4 , a temperatura tem esse efeito negativo, uma vez que sua subida promove reações secundárias, nomeadamente a reação RWGS (eq.2, secção 1.2.2) com um aumento da produção de CO [48]. A produção de CO pode também ser atribuída à decomposição do CO_2 ($CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2} O_2$), processo esse que é também favorecido pelo aumento da temperatura e daí advindo uma diminuição do rendimento em CH_4 .

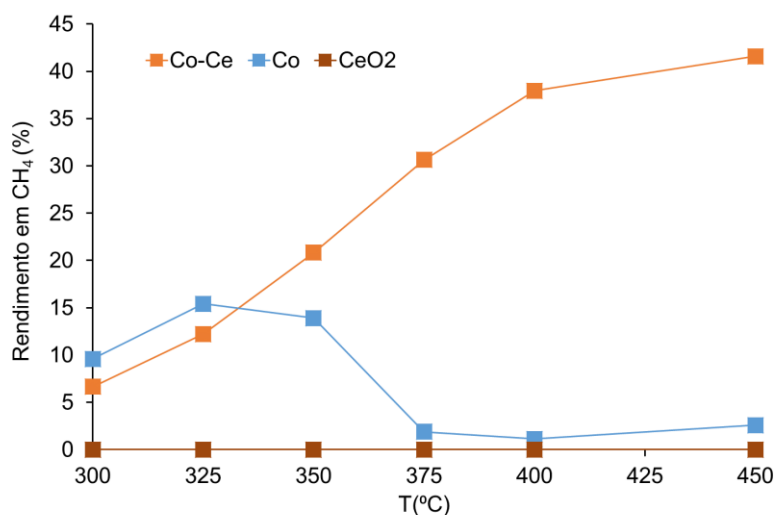


Figura 37 - Efeito da adição da terra rara ao catalisador monometálico de cobalto no rendimento em CH_4 ($H_2/CO_2=4$, $GHSV=15000$ mL CO_2 / g_{cat}.h).

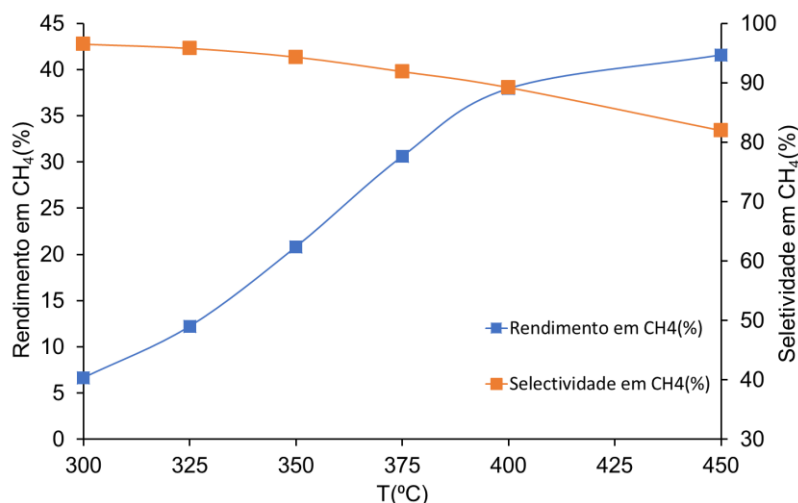


Figura 38 - Efeito da temperatura sobre o rendimento em CH₄ usando o catalisador de Co-Ce calcinado a 450 °C pré-reduzido (H₂/CO₂=4, GHSV=15000 mL CO₂ / gcat.h).

É possível também verificar através da Figura 37 o efeito positivo que resulta da adição da terra rara no catalisador monometálico de cobalto. Nas mesmas condições, o óxido de cério (obtido também pelo método da adição do epóxido) não apresenta atividade catalítica enquanto que, o catalisador monometálico de cobalto sendo ativo, apresenta uma melhoria significativa na sua atividade catalítica quando se adiciona o cério e forma o óxido bimetálico cobalto - cério, o que reflete algo que já abordamos antes (H₂-TPR), a existência de um claro sinergismo entre os dois metais para o qual parece determinante a terra rara.

Por fim, a temperatura de reação tem também um papel importante na determinação do regime da reação (cinético ou termodinâmico) e na estimativa da energia de ativação aparente da reação. Se o regime termodinâmico prevalecer, o sistema minimizará a sua energia livre de Gibbs e o equilíbrio gerará o produto termodinamicamente mais estável, o CO. Caso seja o regime cinético a governar a reação, o produto que se forma é o CH₄. Por outro lado, qualquer comparação que se faça deve envolver valores do regime cinético e não do termodinâmico de forma a não “falsear” resultados.

Neste trabalho e para todos os catalisadores, aplicámos a equação de Arrhenius de forma a definir o limite de temperaturas de reação em que os catalisadores operam em regime cinético e estimar as energias de ativação aparente (E_a) para a reação de metanação. A Figura 39 mostra a curva obtida para o catalisador de cobalto - cério obtido pelo método da adição do epóxido, que pode ser generalizada para todos os catalisadores.

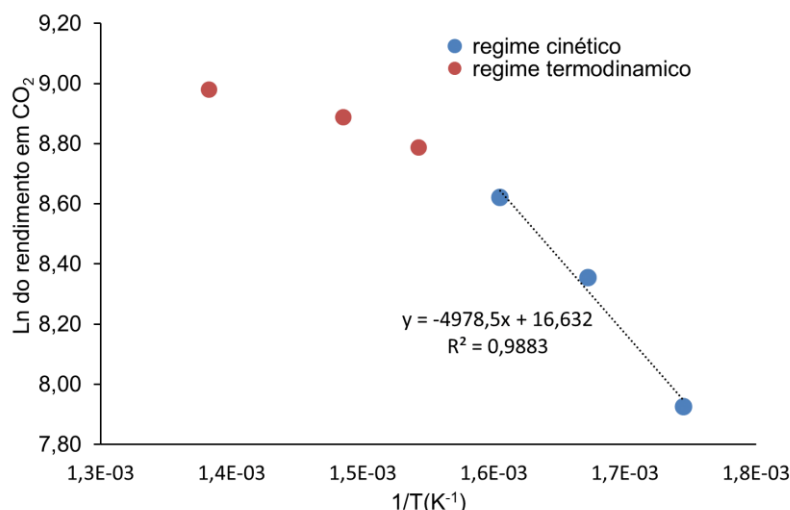


Figura 39 - Aplicação da lei de Arrhenius ao catalisador óxido bimetalico de Co-Ce calcinado a 900 °C com pré-redução (relação entre 1/T, T= 300,325, 350, 400, 450 °C e ln (conversão de CO₂; H₂/CO₂=4, GHSV=15000 mL CO₂ / g_{cat}.h).

Os dados obtidos mostram que a dependência decrescente do logaritmo do rendimento com o inverso da temperatura abrange apenas o intervalo de temperatura entre 250 e 350 °C, ou seja, apenas nesta gama de temperatura existe um controle cinético da reação. Para temperaturas superiores a 350°C existe também uma dependência linear, mas em patamar que corresponde ao regime termodinâmico da reação. A tabela 15 compila os valores de Ea obtidos para os catalisadores calcinados a 450 °C e 900 °C. Tendo sido obtidas as seguintes ordens crescente para Ea, respetivamente: 450 °C, Co-Ce < Co-La < Co-Gd < Co-Sm < Co-Yb < Co-Dy; 900 °C, Co-Ce < Co-Yb < Co-Dy < Co-Gd < Co-Sm < Co-La. Os dados obtidos ainda mostram que os catalisadores calcinados a 900 °C apresentam menores energias de ativação aparente, exceto o de lantânio, sendo provavelmente os mais ativos.

Tabela 15 - Energia de ativação aparente para os catalisadores pré-reduzidos estimada a partir da equação de Arrhenius.

Catalisador	Ea (kJ/mol) ^a	
	Calcinados a 450 °C ^b	Calcinados a 900 °C ^c
Co-La	88,3	94,9
Co-Ce	69,2	41,4
Co-Sm	103,1	74,0
Co-Gd	93,9	73,8
Co-Dy	139,5	61,7
Co-Yb	127,3	60,8

^a Obtidas para o intervalo de temperatura entre 250-350 °C.

^b Co-La (Co₃O₄.3LaOCl); Co-Ce (Co₃O₄. 3CeO₂); Co-Sm (Co₃O₄.3SmOCl); Co-Gd (Co₃O₄.3GdOCl); Co-Dy (Co₃O₄.3DyOCl); Co-Yb (2Co₃O₄.3Yb₂O₃).

^c Co-La (LaCoO₃); Co-Ce (Co₃O₄. 3CeO₂); Co-Sm (SmCoO₃); Co-Gd (GdCoO₃); Co-Dy (DyCoO₃); Co-Yb (2Co₃O₄.3Yb₂O₃).

3.2.2 Efeito da temperatura calcinação: *Perovskite* e outras fases óxidas

Como mostrámos anteriormente, a escolha da temperatura de calcinação no passo final da preparação dos catalisadores tem um papel determinante no tipo de fases óxidas obtidas e consequentemente influencia a natureza das espécies ativas para a reação de hidrogenação do dióxido de carbono. As Figuras 40 e 41 mostram claramente que os óxidos bimetálicos de Co-La, Co-Ce e Co-Yb são os que apresentam uma actividade catalítica considerável. Podemos ainda referir que estes catalisadores quando calcinados a 900 °C são bastante mais ativos (Figura 40), embora menos seletivos em metano (Figura 41) comparativamente aos calcinados a 450 °C. Este comportamento foi também observado quando comparamos entre si os catalisadores pré-reduzidos (ver Anexo E).

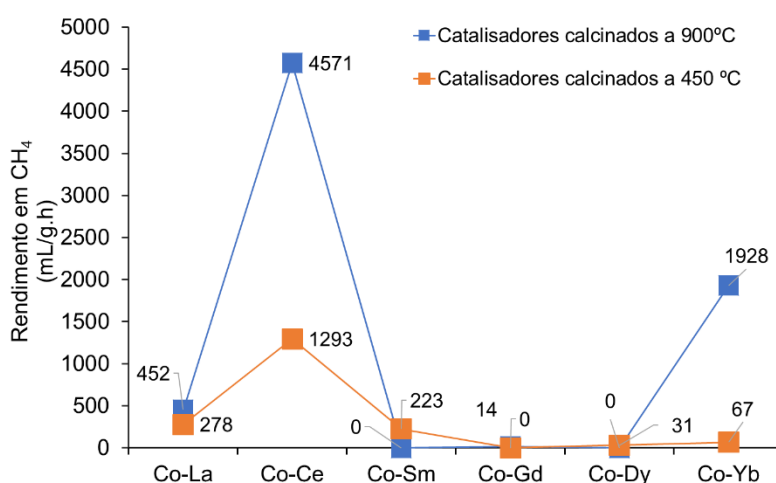


Figura 40 - Efeito da temperatura de calcinação no rendimento em CH₄ (H₂/CO₂=4, GHSV=15000 mL CO₂ / gcat.h, Temp. reação=350 °C).

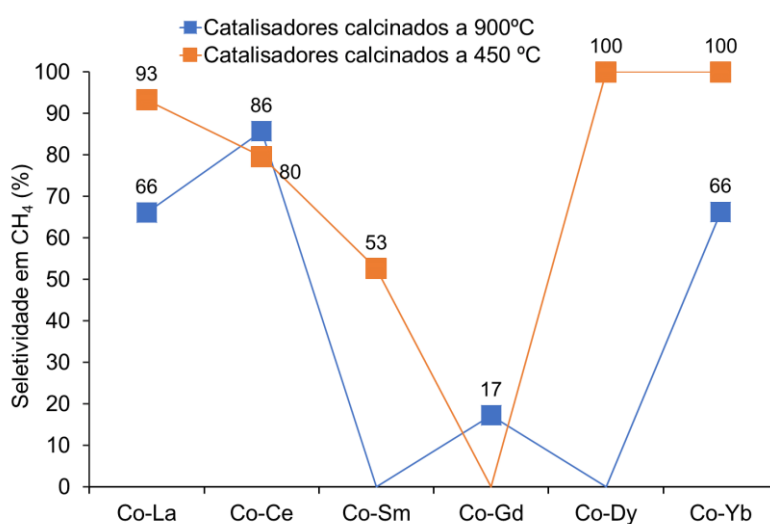


Figura 41 - Efeito da temperatura de calcinação na seletividade em CH₄ (H₂/CO₂=4, GHSV=15000 mL CO₂ / gcat.h, Temp. reação=350 °C).

3.2.3 Efeito da pré-redução

A pré-redução dos catalisadores usados na metanação do CO_2 é quase sempre, se não sempre, mencionada na literatura como um passo prévio indispensável à formação da espécie ativa dominante, no nosso caso o cobalto metálico [29][85]. Neste trabalho, este efeito foi também estudado e as Figuras 42 e 43 mostram os resultados obtidos para os óxidos bimetálicos de cobalto - lantanídeo calcinados a 450 °C e 900 °C, respetivamente, com e sem pré-redução.

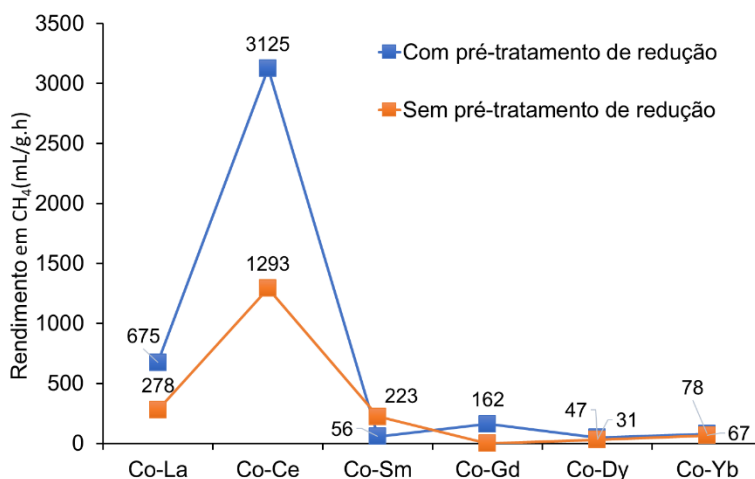


Figura 42 - Efeito do pré-tratamento sob hidrogénio na atividade dos catalisadores calcinados a 450 °C ($\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, $\text{GHSV}=15000 \text{ mL CO}_2 / \text{g}_{\text{cat}}.\text{h}$, $\text{Temp. reação}=350 \text{ °C}$).

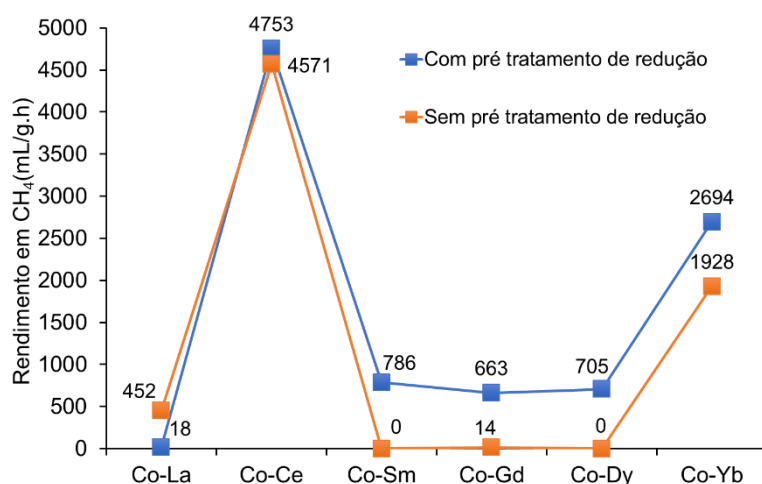


Figura 43 - Efeito do pré-tratamento sob hidrogénio na atividade dos catalisadores calcinados a 900 °C ($\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, $\text{GHSV}=15000 \text{ mL CO}_2 / \text{g}_{\text{cat}}.\text{h}$, $\text{Temp. reação}=350 \text{ °C}$).

Em quase todos os casos, os catalisadores calcinados a 450 e a 900 °C apresentam melhores resultados quando são pré-reduzidos, exceto para os catalisadores de Co-Sm calcinado a 450 °C e para o catalisador de Co-La calcinado a 900 °C. Contudo, este efeito é apenas relevante para os catalisadores de lantânio e cério calcinados a 450 °C e para os catalisadores de samário, gadolínio, disprósio e itérbio calcinados a 900 °C em que verifica uma significativa melhoria da sua atividade catalítica. O resultado negativo obtido para o catalisador de Co-La pode ser explicado porque apresenta

a temperatura máxima de redução mais elevada dentro do seu grupo de catalisadores ($T_m=614\text{ }^\circ\text{C}$). Assim para a sua total redução foi necessária uma temperatura de pré-redução superior ($700\text{ }^\circ\text{C}$), o que pode promover a sinterização das partículas e a perda da área superficial ativa. Alguns autores documentaram que o tamanho da partícula e/ou da composição dos metais à superfície é alterado, quando o mesmo catalisador é exposto a diferentes temperaturas de pré-redução, o que resulta em diferentes atividades [86], [87]

Em conclusão, embora globalmente positivo, a necessidade de pré-redução dos catalisadores deve ser encarada em conjunto com outros dados, nomeadamente os provenientes de estudos de H_2 -TPR para não desperdiçar tempo e recursos em algo que, dependendo das características da amostra, poderá não ser estritamente necessário.

3.2.4 Estabilidade dos catalisadores

A estabilidade dos catalisadores é uma propriedade essencial para uma possível aplicação prática. Estes devem ser ativos e seletivos durante um longo período de tempo sem desativação apreciável. Neste trabalho, a estabilidade foi estudada para o catalisador mais ativo, o óxido bimetálico de Co-Ce obtido após calcinação a 900°C , com e sem pré-redução. A Figura 44 apresenta os resultados obtidos para a amostra pré-reduzida para um tempo total de reação de 80 h a diversas temperaturas.

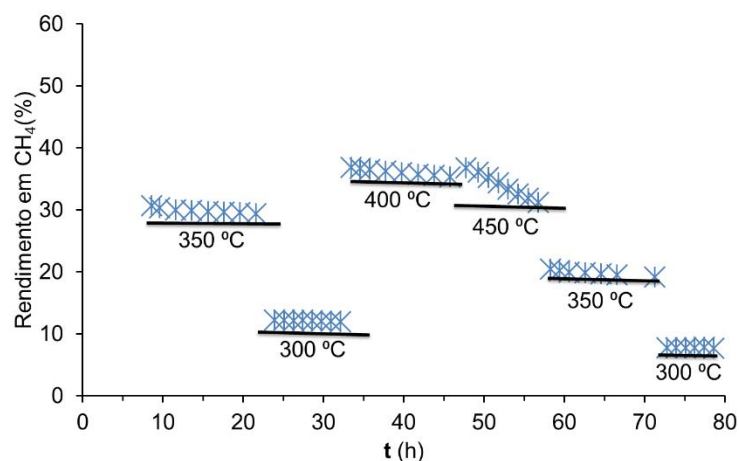


Figura 44 - Estabilidade do catalisador óxido bimetálico de Co-Ce calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ em fase gasosa ($\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, $\text{GHSV}=15000\text{ mL CO}_2 / \text{g}_{\text{cat}}.\text{h}$).

Os resultados obtidos mostram que o catalisador pré-reduzido é estável durante pelo menos 10 horas a cada uma das temperaturas estudadas, com exceção da temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$. A esta temperatura, o catalisador apresenta perda de atividade ($\approx 15\%$), que se reflete também nos resultados seguintes quando baixamos a temperatura de reação. A literatura mostra que o cobalto é um metal relativamente resistente à desativação térmica, contudo catalisadores de cobalto sofrem muitas vezes deposição de carbono com alterações na porosidade e na morfologia da superfície, e em casos mais raros pode ocorrer transformação de fase cristalina por reoxidação das partículas de cobalto metálico conduzindo à sua desativação [17], [88]. O óxido bimetálico de Co-Ce testado sem pré-redução (ver Anexo H) apresenta uma desativação significativa, quase completa, a partir dos $450\text{ }^\circ\text{C}$. Este facto

sugere que a partir desta temperatura ocorre uma oxidação praticamente total do cobalto metálico e que a fase óxida formada é muito menos activa.

3.2.5 Propriedades ácido - básicas: Influência do elemento do bloco *f*

Para explicar a evolução da atividade dos catalisadores e a influência da terra rara temos de compreender os que os diferencia. Mostrámos que dependendo da temperatura de calcinação os catalisadores bimetálicos cobalto - lantanídeo obtidos são bem diferentes e é natural que possuam características diferentes, nomeadamente em termos de propriedades ácido - base que reconhecidamente influenciam diretamente o comportamento catalítico dos catalisadores [89].

Deste modo, foi realizada também uma avaliação da influência da basicidade dos catalisadores na sua atividade catalítica, onde se verificou realmente que existe uma boa correlação entre ambas (Figuras 45 e 46). De facto, e independentemente da temperatura de calcinação, para uma maior basicidade, maior o rendimento em metano, seguindo a evolução da basicidade relativa, onde o catalisador de cobalto - cério é claramente o mais ativo quer para os catalisadores calcinados a 450 °C, quer para os catalisadores calcinados a 900 °C.

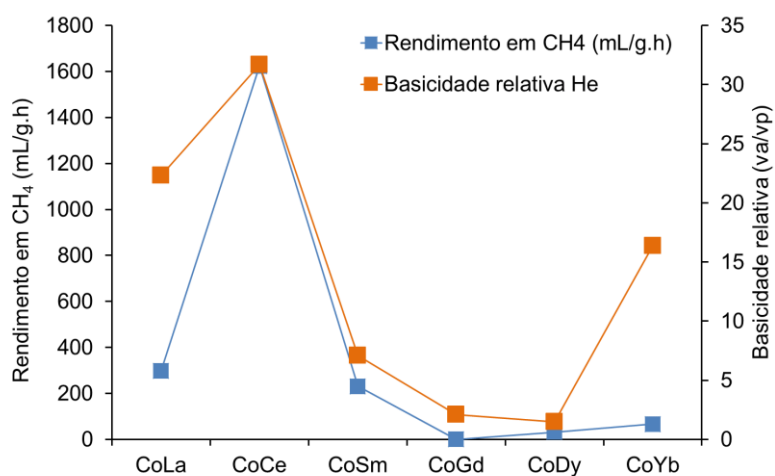


Figura 45 - Influência da basicidade relativa no comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos calcinados a 450°C

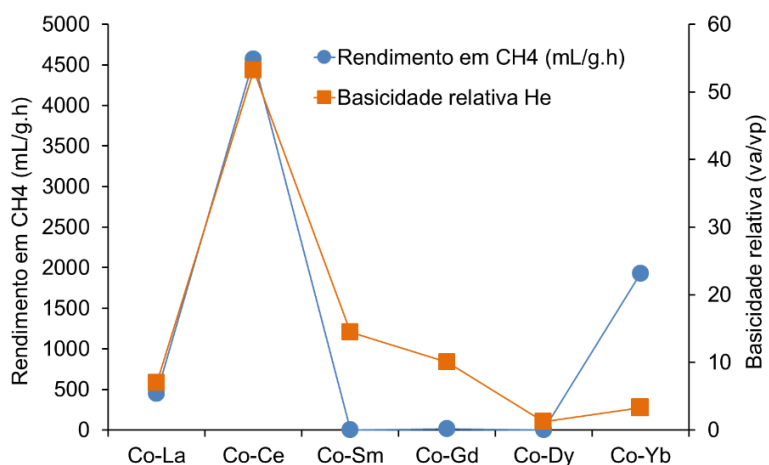


Figura 46 - Influência da basicidade relativa no comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos calcinados a 900°C

Relativamente aos resultados de basicidade obtidos pela técnica de CO₂-TPD a correlação entre os sítios fortes e a atividade catalítica não é tão boa, principalmente nos catalisadores calcinados a 450 °C (ver anexo F). Isto pode sugerir uma influência dos sítios fracos e médios, que apenas estão presentes nestes catalisadores, na seletividade em metano, que é bastante superior comparativamente aos catalisadores calcinados a 900 °C. Um estudo na literatura reforça esta hipótese, uma vez que utilizando várias *perovskites* na hidrogenação do CO₂ para obtenção de metanol, os autores detetaram que a força dos sítios básicos mais fracos vão ter influência direta na menor seletividade em monóxido de carbono [90].

Além das propriedades ácido-base, outras propriedades intrínsecas dos óxidos bimetálicos cobalto – lantanídeo, como as propriedades de redução em atmosfera controlada, também estudadas neste trabalho, poderão influenciar, ou não, as diferenças na atividade catalítica. De facto, verificámos que existe também uma correlação inversa entre a atividade dos catalisadores e a temperatura de redução em atmosfera controlada quer para as amostras calcinadas a 450 °C, quer para aquelas calcinadas a 900 °C, com e sem redução prévia (Figuras 47 e 48).

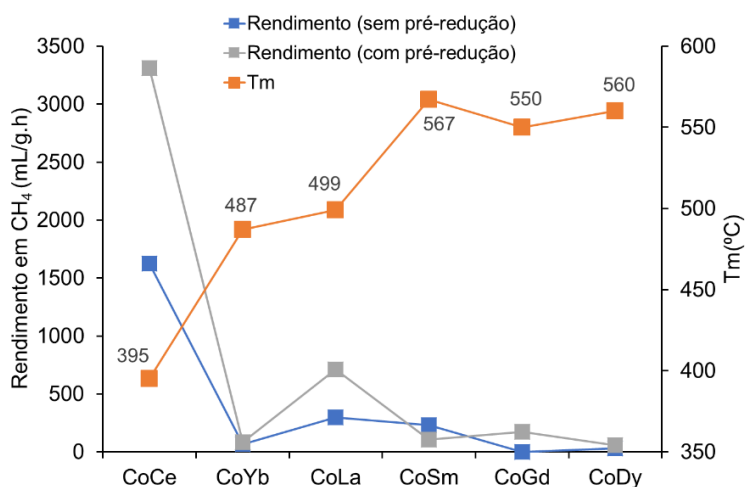


Figura 47 - Influência da temperatura de redução na atividade catalítica dos catalisadores calcinados a 450 °C.

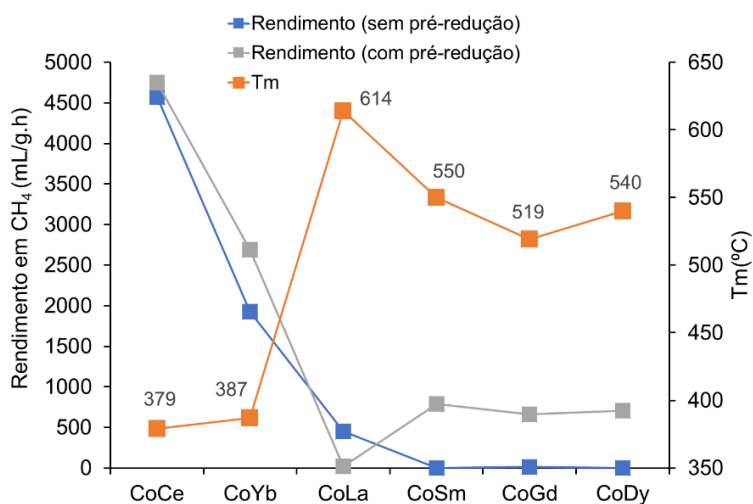


Figura 48 - Influência da temperatura de redução na atividade catalítica dos catalisadores calcinados a 900 °C.

No caso dos catalisadores calcinados a 450 °C, com exceção do itérbio, os catalisadores que apresentam temperaturas máximas de redução mais elevadas (> 500 °C; Sm, Gd, Dy) possuem menor atividade catalítica com valores de rendimento em metano perto de zero, enquanto os que para temperaturas de redução mais baixas (La, Ce) a atividade catalítica é bastante superior.

Para os catalisadores calcinados a 900 °C, é também bem visível a diferença de atividade entre os catalisadores com Tm abaixo do 500 °C e dentro da gama de temperaturas em que a reação de metanação do CO₂ foi estudada, como são os casos dos catalisadores de Co-Yb e Co-Ce e os restantes que apresentam uma performance catalítica inferior e para os quais o efeito de pré redução é mais marcante por favorecer a formação das espécies ativas de cobalto metálico cuja probabilidade de se formarem a temperaturas mais baixas é menor.

Por outro lado, os dados que temos vindo a analisar mostram que sendo o cobalto a espécie ativa dominante e tendo em conta que o seu teor é sensivelmente o mesmo em todas as amostras, que a presença da terra rara não é meramente figurativa. Observa-se que o catalisador de cobalto - cério é claramente o mais ativo quer para as amostras calcinadas a 450 °C, quer para as a mostras calcinadas a 900 °C, com e sem pré-redução. Este é um resultado expectável tendo em conta outros resultados publicados na literatura [24]. No entanto, não foi possível estabelecer uma ordem unívoca comum a todos os catalisadores e independente quer da temperatura de calcinação, quer da pré-redução das amostras indicativa da dependência da terra rara. Mesmo assim, os resultados obtidos mostram que a atividade decresce ao longo da série dos lantanídeos (La, Sm, Gd, Dy) sendo o itérbio a exceção e que tal é comum às amostras com e sem pré-redução (Figuras 47 e 48).

3.2.6 Comparação com outros catalisadores

A comparação do catalisador óxido bimetálico de cobalto - cério, que foi o que obteve melhores resultados dentro dos catalisadores sintetizados neste trabalho, com catalisadores de referência, um com um metal nobre (ródio) e outro com níquel, que foram testados sobre as mesmas condições experimentais e que estão entre os melhores na reação de hidrogenação do CO₂ para a formação do metano [12], [91] é apresentada na Tabela 16.

Tabela 16 - Comparação em condições similares (350 °C; GHSV de 15000 mLCO₂/g.h) dos resultados obtidos com os dois catalisadores de referência

Catalisador	Conversão de CO ₂ (%)	Seletividade em CH ₄ (%)	Rendimento em CH ₄ (%)
Co-Ce*	37,0	85,7	31,7
NiO/CeO ₂ Ref.	35,0	96,3	33,7
5%Rh/Al ₂ O ₃	35,6	99,8	35,5

*Valores do catalisador calcinado a 900 °C e pré-reduzido

Os resultados obtidos revelam que o catalisador de cobalto – cério tem um rendimento em metano muito próximo do dos catalisadores de referência, mas, a seletividade é ligeiramente inferior. Este resultado mostra que o catalisador de cobalto – cério é competitivo quando comparado com os catalisadores de referência, reforçando a relevância dos resultados obtidos e do uso de elementos do bloco *f* como aditivos para a metanação do CO₂.

4 Conclusões e perspectivas futuras

Os aerogéis de cobalto - elemento do bloco f ($\text{Co} / \text{Ln} = 1$, $\text{Ln} = \text{La, Ce, Sm, Gd, Dy e Yb}$) foram sintetizados a partir da metodologia da adição do epóxido, que se revelou melhor quando comparada com o método de Pechini. Como se pretendia, as amostras apresentaram áreas específicas elevadas ($>100 \text{ m}^2/\text{g}$).

A calcinação dos aerogéis a temperaturas diferentes, $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e $900 \text{ }^\circ\text{C}$, levou à formação de fases óxidas distintas. No caso dos catalisadores calcinados a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, à formação de óxidos bimetálicos contendo óxido de cobalto e oxicloretos de terra rara ($\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{LnOCl}$; $\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd e Dy}$). Enquanto que no caso dos catalisadores calcinados a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, à formação de óxidos bimetálicos na forma de *perovskites* de terra rara (LnCoO_3 ; $\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd e Dy}$). As exceções em ambos os casos foram os catalisadores de cobalto – cério ($\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{CeO}_2$) e cobalto - itérbio ($\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{CeO}_2$) que estabilizaram como sesquióxido.

A possibilidade de um efeito sinérgico entre os dois metais (Co e Ln) foi confirmada a partir do comportamento dos catalisadores sob atmosfera redutora (H_2 -TPR). Relativamente à *performance* catalítica, os melhores resultados para a reação de hidrogenação do CO_2 foram obtidos com o óxido bimetálico de cobalto - cério calcinado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (Conversão de $\text{CO}_2 = 37\%$, seletividade em $\text{CH}_4 = 85,7\%$). Como esperado, foi também observado que o desempenho catalítico dependente da temperatura de calcinação, da adição e da terra - rara. Os principais fatores que parecem contribuir para a variação da atividade e seletividade dos catalisadores são as suas propriedades ácido-base e redutibilidade das fases dos óxidas.

No futuro, seria importante estudar o efeito da variação da razão entre o lantanídeo e o cobalto e avaliar os seus efeitos na morfologia e na atividade do catalisador. A obtenção de catalisadores suportados de cobalto - terra rara poderá ser também uma abordagem a ter em conta porque não só potenciará a acessibilidade ao centro ativo, como o próprio suporte poderá ter uma grande influência na atividade dos mesmos.

Quanto às condições de reação, o estudo desta reação sob pressão seria também uma via a testar, uma vez que se obtêm melhores rendimentos em metano e utilizando um catalisador como o cobalto ainda existe a possibilidade da formação de hidrocarbonetos de cadeia longa.

Concluindo, o reaproveitamento do CO_2 como matéria-prima para formação de produtos de valor adicional é definitivamente uma das perspectivas mais atrativas atualmente, apesar de necessitar de uma contínua investigação para tornar este processo cada vez uma alternativa mais viável a nível industrial.

5 Bibliografia

- [1] W. Li, H. Wang, X. Jiang, J. Zhu, Z. Liu, X. Guo, and C. Song, "A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 14, pp. 7651–7669, 2018.
- [2] M. Younas, L. Loong Kong, M. J. K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad, and S. Sethupathi, "Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 11, pp. 8815–8831, 2016.
- [3] E. S. Sanz-Pérez, C. R. Murdock, S. A. Didas, and C. W. Jones, "Direct Capture of CO₂ from Ambient Air," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 19, pp. 11840–11876, 2016.
- [4] M. Bui, C. S. Adjiman, A. Bardow, E. J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P. S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L. A. Hackett, J. P. Hallett, H. J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G. C. Maitland, M. Matuszewski, I. S. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D. M. Reiner, E. S. Rubin, S. A. Scott, N. Shah, B. Smit, J. P. M. Trusler, P. Webley, J. Wilcox, and N. Mac Dowell, "Carbon capture and storage (CCS): The way forward," *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 5, pp. 1062–1176, 2018.
- [5] S. Valinejad Moghaddam, M. Rezaei, F. Meshkani, and R. Daroughegi, "Carbon dioxide methanation over Ni-M/Al₂O₃ (M: Fe, Co, Zr, La and Cu) catalysts synthesized using the one-pot sol-gel synthesis method," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 34, pp. 16522–16533, 2018.
- [6] H. Yang, C. Zhang, P. Gao, H. Wang, X. Li, L. Zhong, W. Wei, and Y. Sun, "A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 20, pp. 4580–4598, 2017.
- [7] A. Álvarez, M. Borges, J. J. Corral-Pérez, J. G. Olcina, L. Hu, D. Cornu, R. Huang, D. Stoian, and A. Urakawa, "CO₂ Activation over Catalytic Surfaces," *ChemPhysChem*, vol. 18, no. 22, pp. 3135–3141, 2017.
- [8] P. Breeze, *Gas-Turbine Power Generation*. Academic Press, 2016.
- [9] J. Lefebvre, M. Friedemann, G. Manuel, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, and T. Kolb, "Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review," vol. 85, 2016.
- [10] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, and P. L. Antonucci, "Supported catalysts for CO₂ methanation: A review," *Catalysts*, vol. 7, no. 2, pp. 1–28, 2017.
- [11] J. Zheng, C. Wang, W. Chu, Y. Zhou, and K. Köhler, "CO₂ Methanation over Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Mechanistic Studies by In situ Infrared Spectroscopy," *ChemistrySelect*, vol. 1, no. 12, pp. 3197–3203, 2016.
- [12] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, and S. Bajohr, "Review on methanation - From fundamentals to current projects," *Fuel*, vol. 166, pp. 276–296, 2016.
- [13] W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, "Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, pp. 3703–3727, 2011.
- [14] T. Riedel, M. Claeys, H. Schulz, G. Schaub, S.-S. Nam, K.-W. Jun, M.-J. Choi, G. Kishan, and K.-W. Lee, "Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas

- using Fe-and Co-based catalysts of H₂/CO and H₂/CO₂ syngas; Fe-and Co-based catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 186, pp. 201–213, 1999.
- [15] R. W. Dorner, D. R. Hardy, F. W. Williams, B. H. Davis, and H. D. Willauer, “Influence of gas feed composition and pressure on the catalytic conversion of CO₂ to hydrocarbons using a traditional cobalt-Based fischer-Tropsch catalyst,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 8, pp. 4190–4195, 2009.
- [16] G. D. Weatherbee and C. H. Bartholomew, “Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals,” *J. Catal.*, vol. 77, pp. 460–472, 1982.
- [17] A. Y. Khodakov, W. Chu, and P. Fongarland, “Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer – Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels,” pp. 1692–1744, 2007.
- [18] J. Zhang, S. Lu, X. Su, S. Fan, Q. Ma, and T. Zhao, “Selective formation of light olefins from CO₂ hydrogenation over Fe-Zn-K catalysts,” *J. CO₂ Util.*, vol. 12, pp. 95–100, 2015.
- [19] J. Zhang, X. Su, X. Wang, Q. Ma, S. Fan, and T. S. Zhao, “Promotion effects of Ce added Fe–Zr–K on CO₂ hydrogenation to light olefins,” *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 124, no. 2, pp. 575–585, 2018.
- [20] S. Geng, F. Jiang, Y. Xu, and X. Liu, “Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis for the Efficient Conversion of Carbon Dioxide into Isoparaffins,” *ChemCatChem*, vol. 8, no. 7, pp. 1303–1307, 2016.
- [21] Z. Shi, H. Yang, P. Gao, X. Chen, H. Liu, L. Zhong, H. Wang, W. Wei, and Y. Sun, “Effect of alkali metals on the performance of CoCu/TiO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to long-chain hydrocarbons,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 39, no. 8, pp. 1294–1302, 2018.
- [22] R. E. Owen, J. P. O’Byrne, D. Mattia, P. Plucinski, S. I. Pascu, and M. D. Jones, “Cobalt catalysts for the conversion of CO₂ to light hydrocarbons at atmospheric pressure,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 99, pp. 11683–11685, 2013.
- [23] G. Zhou, H. Liu, K. Cui, A. Jia, G. Hu, Z. Jiao, Y. Liu, and X. Zhang, “Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO₂ catalyst in CO₂ methanation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 383, pp. 248–252, 2016.
- [24] H. Liu, X. Zou, X. Wang, X. Lu, and W. Ding, “Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen,” *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 21, no. 6, pp. 703–707, 2012.
- [25] W. Ahmad, M. N. Younis, R. Shawabkeh, and S. Ahmed, “Synthesis of lanthanide series (La, Ce, Pr, Eu & Gd) promoted Ni/Γ-Al₂O₃ catalysts for methanation of CO₂ at low temperature under atmospheric pressure,” *Catal. Commun.*, vol. 100, pp. 121–126, 2017.
- [26] Y. Zhou, Y. Jiang, Z. Qin, Q. Xie, and H. Ji, “Influence of Zr, Ce, and La on Co₃O₄ catalyst for CO₂ methanation at low temperature,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 4, pp. 768–774, 2018.
- [27] G. Zhou, T. Wu, H. Xie, and X. Zheng, “Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts,” pp. 1–7, 2013.
- [28] W. Li, X. Nie, X. Jiang, A. Zhang, F. Ding, M. Liu, Z. Liu, X. Guo, and C. Song, “ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO₂ methanation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 220, no. May 2017, pp. 397–408, 2018.

- [29] R. W. Dorner, D. R. Hardy, F. W. Williams, and H. D. Willauer, "Heterogeneous catalytic CO₂ conversion to value-added hydrocarbons," *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, no. 7, pp. 884–890, 2010.
- [30] R. Brackmann, F. S. Toniolo, E. dos Santos Filho, O. C. Alves, Â. M. de Souza Gomes, C. B. Woyames, and M. Schmal, "Characterization of CeO₂–Fe₂O₃ Mixed Oxides: Influence of the Dopant on the Structure," *Top. Catal.*, vol. 61, no. 15–17, pp. 1694–1706, 2018.
- [31] S. Zeng, Y. Du, H. Su, and Y. Zhang, "Promotion effect of single or mixed rare earths on cobalt-based catalysts for Fischer – Tropsch synthesis," *CATCOM*, vol. 13, no. 1, pp. 6–9, 2011.
- [32] L. Xu, F. Wang, M. Chen, D. Nie, X. Lian, Z. Lu, H. Chen, K. Zhang, and P. Ge, "ScienceDirect CO₂ methanation over rare earth doped Ni based mesoporous catalysts with intensified low-temperature activity," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 23, pp. 15523–15539, 2017.
- [33] A. Quindimil, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J. A. González-Marcos, and J. R. González-Velasco, "Ni catalysts with La as promoter supported over Y- and BETA- zeolites for CO₂ methanation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 238, no. July, pp. 393–403, 2018.
- [34] Y. Pan, X. Shen, L. Yao, A. Bentalib, and Z. Peng, "Active Sites in Heterogeneous Catalytic Reaction on Metal and Metal Oxide : Theory and Practice," 2018.
- [35] R. E. Owen, P. Plucinski, D. Mattia, L. Torrente-Murciano, V. P. Ting, and M. D. Jones, "Effect of support of Co-Na-Mo catalysts on the direct conversion of CO₂ to hydrocarbons," *J. CO₂ Util.*, vol. 16, pp. 97–103, 2016.
- [36] T. A. Le, M. S. Kim, S. H. Lee, and E. D. Park, "CO and CO₂ Methanation Over Supported Cobalt Catalysts," *Top. Catal.*, vol. 60, no. 9–11, pp. 714–720, 2017.
- [37] K. H. Ernst, C. T. Campbell, and G. Moretti, "Kinetics of the reverse water-gas shift reaction over Cu(110)," *J. Catal.*, vol. 134, no. 1, pp. 66–74, 1992.
- [38] G. Prieto, "Carbon Dioxide Hydrogenation into Higher Hydrocarbons and Oxygenates: Thermodynamic and Kinetic Bounds and Progress with Heterogeneous and Homogeneous Catalysis," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 6, pp. 1056–1070, 2017.
- [39] M. D. Porosoff, B. Yan, and J. G. Chen, "Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: Challenges and opportunities," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 62–73, 2016.
- [40] A. V. Puga, "On the nature of active phases and sites in CO and CO₂ hydrogenation catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 22, pp. 5681–5707, 2018.
- [41] B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang, H. Su, and S. H. Chan, "Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 12, pp. 4048–4058, 2016.
- [42] A. N. Akin, M. Ataman, A. E. Aksoylu, and Z. I. Önsan, "CO₂ fixation by hydrogenation over coprecipitated Co/Al₂O₃," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 76, no. 2, pp. 265–270, 2002.
- [43] S. Saeidi, S. Najari, F. Fazlollahi, M. K. Nikoo, F. Sefidkon, J. J. Klemeš, and L. L. Baxter, "Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 80, no. May, pp. 1292–1311, 2017.
- [44] G. P. Van Der Laan and A. A. C. M. Beenackers, "Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 41, no. 3–4, pp. 255–318, 1999.

- [45] J. Skrzypek, M. Lachowska, M. Grzesik, J. Słoczyński, and P. Nowak, "Thermodynamics and kinetics of low pressure methanol synthesis," *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.*, vol. 58, no. 2, pp. 101–108, 1995.
- [46] C. Jia, J. Gao, Y. Dai, J. Zhang, and Y. Yang, "The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO₂ hydrogenation process," *J. Energy Chem.*, vol. 25, no. 6, pp. 1027–1037, 2016.
- [47] J. Wei, Q. Ge, R. Yao, Z. Wen, C. Fang, L. Guo, H. Xu, and J. Sun, "Erratum: Directly converting CO₂ into a gasoline fuel," *Nat. Commun.*, vol. 8, no. May, p. 16170, 2017.
- [48] K. Stangeland, D. Kalai, H. Li, and Z. Yu, "CO₂ Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions," *Energy Procedia*, vol. 105, no. 1876, pp. 2022–2027, 2017.
- [49] H. Song, J. Yang, J. Zhao, and L. Chou, "Methanation of carbon dioxide over a highly dispersed Ni/La₂O₃ catalyst," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 31, no. 1, pp. 21–23, 2010.
- [50] C. Wulf, J. Linßen, and P. Zapp, "Review of power-to-gas projects in Europe," *Energy Procedia*, vol. 155, pp. 367–378, 2018.
- [51] J. Choi and D. J. Suh, "Catalytic applications of aerogels," *Catal. Surv. from Asia*, vol. 11, no. 3, pp. 123–133, 2007.
- [52] C. Kwak, T. J. Park, and D. J. Suh, "Preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich gas over platinum-cobalt-alumina aerogel catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 5, pp. 1211–1217, 2005.
- [53] A. Kumar, A. Rana, G. Sharma, S. Sharma, M. Naushad, and G. Tessema, "Aerogels and metal – organic frameworks for environmental remediation and energy production," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 16, no. 3, pp. 797–820, 2018.
- [54] S. C. Pillai and S. Hehir, *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*. 2017.
- [55] A. Soleimani Dorcheh and M. H. Abbasi, "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 199, no. 1, pp. 10–26, 2008.
- [56] S. G. Ullattil and P. Periyat, "Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications," pp. 271–283, 2017.
- [57] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepp, "The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis," *Mater. Horizons*, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, 2016.
- [58] M. Y. Masato Kakihana, "Synthesis and characteristics of complex Multicomponent oxides prepared by Polymer Complex Method," vol. 72, no. 7, p. 1427, 1999.
- [59] V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, and B. L. Cushing, "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 9, pp. 3893–3946, 2004.
- [60] J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, and L. Fuentes, "BiFeO₃: A review on synthesis, doping and crystal structure," *Integr. Ferroelectr.*, vol. 126, no. 1, pp. 47–59, 2011.
- [61] A. E. Gash, T. M. Tillotson, J. H. Satcher, J. F. Poco, L. W. Hrubesh, and R. L. Simpson, "Use of epoxides in the sol-gel synthesis of porous iron(III) oxide monoliths from Fe(III) salts," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 3, pp. 999–1007, 2001.
- [62] H. Cui, M. Zayat, and D. Levy, "Epoxide assisted sol-gel synthesis of rutile Ni_xTi_{1-3x}Sb_{2x}O₂ solid

- solution nanoparticles," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 41, no. 3, pp. 313–317, 2007.
- [63] A. E. Gash, J. H. Satcher, and R. L. Simpson, "Monolithic nickel(II)-based aerogels using an organic epoxide: The importance of the counterion," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 350, pp. 145–151, 2004.
- [64] C. N. Sisk and L. J. Hope-Weeks, "Copper(ii) aerogels via 1, 2-epoxide gelation," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 22, pp. 2607–2610, 2008.
- [65] L. Ren, S. Cui, F. Cao, and Q. Guo, "An easy way to prepare monolithic inorganic oxide aerogels," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 38, pp. 10147–10149, 2014.
- [66] B. J. Clapsaddle, B. Neumann, A. Wittstock, D. W. Sprehn, A. E. Gash, J. H. Satcher, R. L. Simpson, and M. Bäumer, "A sol-gel methodology for the preparation of lanthanide-oxide aerogels: Preparation and characterization," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 64, no. 2, pp. 381–389, 2012.
- [67] G. R. Peterson, F. Hung-Low, C. Gumeci, W. P. Bassett, C. Korzeniewski, and L. J. Hope-Weeks, "Preparation-morphology-performance relationships in cobalt aerogels as supercapacitors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 3, pp. 1796–1803, 2014.
- [68] V. Uvarov and I. Popov, "Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials," *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 10, pp. 883–891, 2007.
- [69] S. Swapp, "Scanning Electron Microscopy." [Online]. Available: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html. [Accessed: 25-Jun-2019].
- [70] C. Li, L. Wong, L. Tang, N. V. Y. Scarlett, K. Chiang, J. Patel, N. Burke, and V. Sage, "Kinetic modelling of temperature-programmed reduction of cobalt oxide by hydrogen," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 537, pp. 1–11, 2017.
- [71] L. Huang, M. Bassir, and S. Kaliaguine, "Reducibility of Co^{3+} in perovskite-type LaCoO_3 and promotion of copper on the reduction of Co^{3+} in perovskite-type oxides," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 243, no. 1–4, pp. 360–375, 2005.
- [72] J. T. Scanlon and D. E. Willis, "Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept," *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 23, no. 8, pp. 333–340, 1985.
- [73] M. Ai, "The Oxidation Activity and Acid-base Properties of V_2O_5 -based Binary Catalysts," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 50, no. 10, pp. 2579–2583, 2006.
- [74] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, A. Marinas, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, and F. J. Urbano, "Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: Base characterization by carbon dioxide TPD-MS and test reactions," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 218, no. 1, pp. 81–90, 2004.
- [75] R. Ciola, *Fundamentos da catálise*, 1ª edição. Editora Moderna, 1981.
- [76] S. C. Atkinson, "Crystal Structures and Phase Transitions in the Rare Earth Oxides," *PhD Thesis*, no. July, pp. 1–236, 2013.
- [77] K. T. Jacob, A. Dixit, and A. Rajput, "Stability field diagrams for Ln-O-Cl systems," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 603–611, 2016.

- [78] H. C. Eun, Y. J. Cho, H. C. Yang, H. S. Park, E. H. Kim, and I. T. Kim, "Study on the oxidizing reaction of rare-earth chlorides (CeCl_3 and PrCl_3) in LiCl-KCl eutectic salt by O_2 injection," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 274, no. 3, pp. 621–624, 2007.
- [79] W. W. Wendlandt, "The thermal decomposition of yttrium, scandium, and some rare-earth chloride hydrates," vol. 2349, pp. 118–122, 1957.
- [80] L. Ben Farhat, R. Ben Hassen, and L. Dammak, "Rietveld refinement of YbCoO_3 prepared from aqueous solution-gel precursor," *Powder Diffr.*, vol. 22, no. 1, pp. 35–39, 2007.
- [81] S. K. Sahu, S. Tanasescu, B. Scherrer, C. Marinescu, and A. Navrotsky, "Energetics of lanthanide cobalt perovskites: $\text{LnCoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 38, pp. 19490–19496, 2015.
- [82] O. J. Olusola and M. Sudip, "Temperature programme reduction (TPR) studies of cobalt phases in γ -alumina supported cobalt catalysts," *J. Pet. Technol. Altern. Fuels*, vol. 7, no. 1, pp. 1–12, 2016.
- [83] M. A. Peña and J. L. G. Fierro, "Chemical structures and performance of perovskite oxides," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 7, pp. 1981–2017, 2001.
- [84] M. Futai, C. Yonghua, and Louhui, "Characterization of perovskite-type oxide catalysts RECoO_3 by TPR," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 31, no. 1, pp. 47–54, 1986.
- [85] M. Rønning, N. E. Tsakoumis, A. Voronov, R. E. Johnsen, P. Norby, W. Van Beek, Ø. Borg, E. Rytter, and A. Holmen, "Combined XRD and XANES studies of a Re-promoted $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst at Fischer-Tropsch synthesis conditions," *Catal. Today*, vol. 155, no. 3–4, pp. 289–295, 2010.
- [86] J. Xu, X. Su, H. Duan, B. Hou, Q. Lin, X. Liu, X. Pan, G. Pei, H. Geng, Y. Huang, and T. Zhang, "Influence of pretreatment temperature on catalytic performance of rutile TiO_2 -supported ruthenium catalyst in CO_2 methanation," *J. Catal.*, vol. 333, pp. 227–237, 2016.
- [87] S. Tada, R. Kikuchi, K. Urasaki, and S. Satokawa, "Effect of reduction pretreatment and support materials on selective CO methanation over supported Ru catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 404, no. 1–2, pp. 149–154, 2011.
- [88] C. Ahn, H. Mo, M. Jin, J. Man, T. Kim, Y. Suh, K. June, and J. Wook, "Microporous and Mesoporous Materials Catalyst deactivation by carbon formation during CO hydrogenation to hydrocarbons on mesoporous Co_3O_4 ," *Microporous mesoporous Mater.*, vol. 188, pp. 196–202, 2014.
- [89] K. Tanabe, *Solids Acids and Bases*, 1st editio. Academic Press, 1970.
- [90] F. Li, H. Zhan, N. Zhao, and F. Xiao, "Copper-based Perovskite Design and Its Performance in CO_2 Hydrogenation to Methanol," *Perovskite Mater. - Synth. Characterisation, Prop. Appl.*, no. January 2018, 2016.
- [91] M. A. Vannice, "The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen," *Catal. Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 153–191, 1976.

6 Anexos

A. Otimização da razão molar entre o óxido propileno e os metais

A razão entre o óxido de propileno e os metais foi otimizada, de forma a obter-se catalisadores com a maior área superficial possível, a Figura A1 representa a evolução deste parâmetro em função dos valores de razão testados. Claramente, o valor ótimo foi o obtido para uma razão de 9.

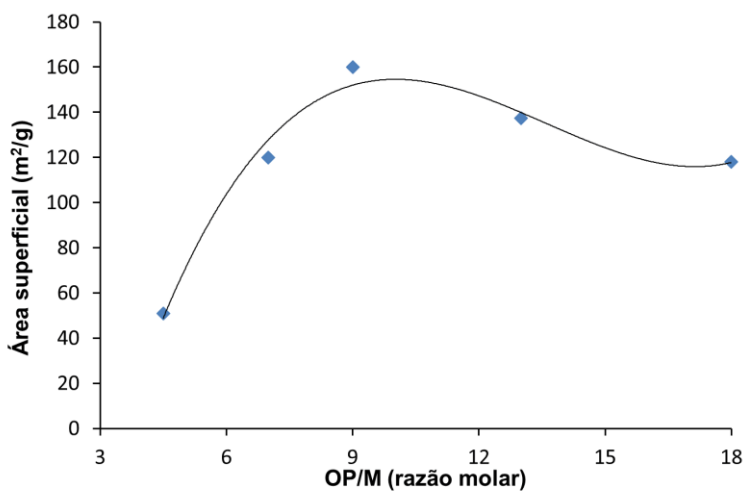


Figura A1 - Efeito da razão molar entre o óxido propileno e os metais na área superficial dos catalisadores Co-Ce sintetizados.

B. Perfis O₂-TPO dos óxidos bimetálicos

A Figura B1 mostra os perfis de O₂-TPO obtidos para os catalisadores bimetálicos cobalto - lantanídeo.

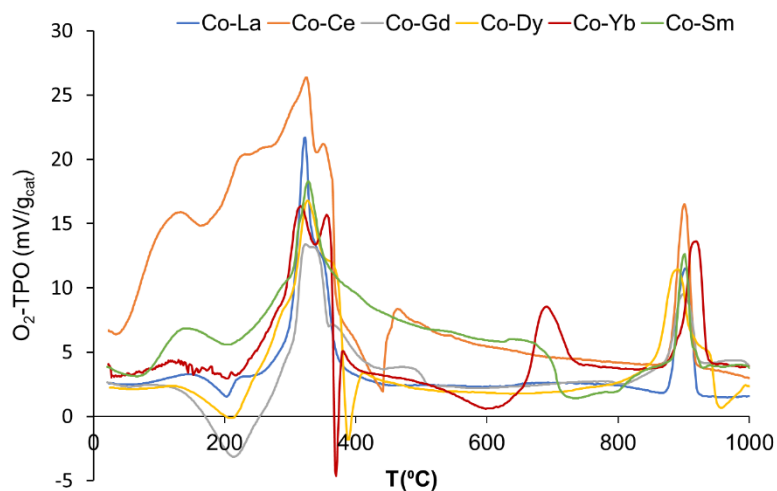
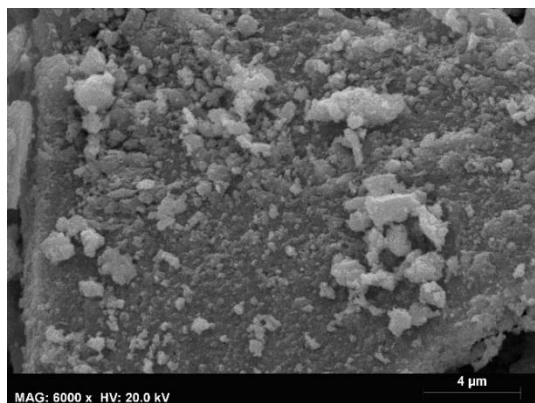


Figura B1 - Perfis de O₂-TPO obtidos para os catalisadores bimetálicos.

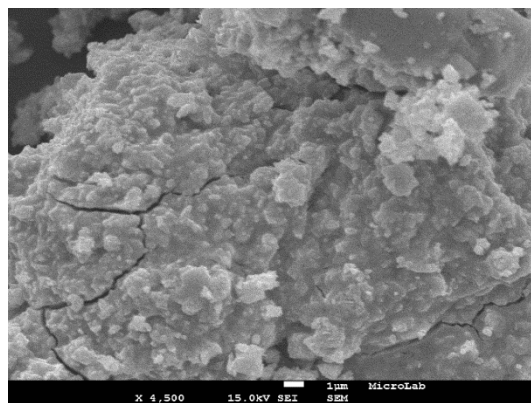
Observa-se que os aerogéis sofrem duas etapas de oxidação, a primeira por volta dos 300/400°C e outra perto dos 900 °C. A temperatura de calcinação mínima escolhida foi de 450 °C, uma vez que corresponde a finalização da primeira etapa, em que a matéria orgânica é totalmente perdida e se formam os óxidos.

C. Imagens SEM dos óxidos bimetálicos calcinados a 450 °C e 900 °C

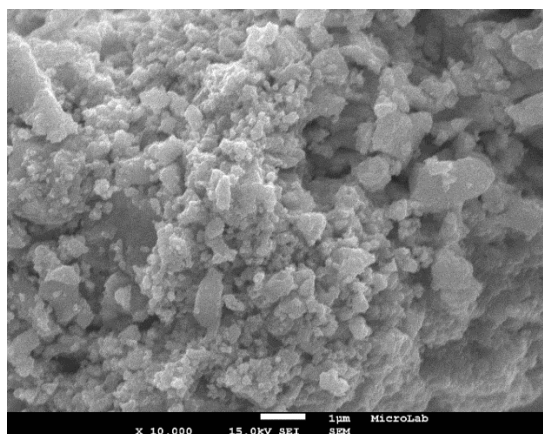
As Figuras C1 e C2 mostram as imagens de SEM de todos os catalisadores de óxidos bimetálicos calcinados a 450 °C e 900 °C, respectivamente.



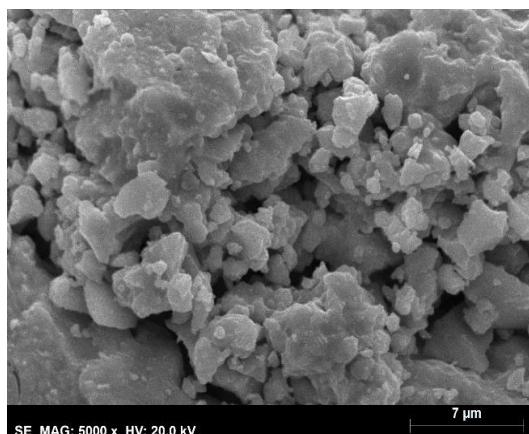
Co-Ce



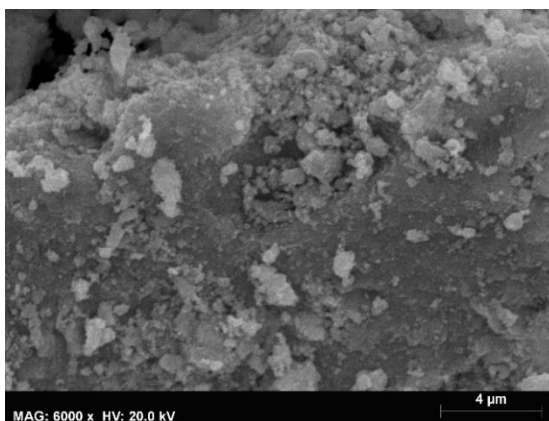
Co-Sm



Co-Gd



Co-Dy



Co-Yb

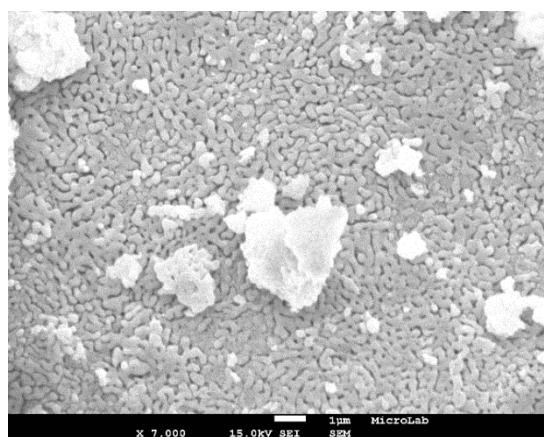
Figura C1 - Imagens de SEM de todos os catalisadores de óxidos bimetálicos calcinados a 450 °C.



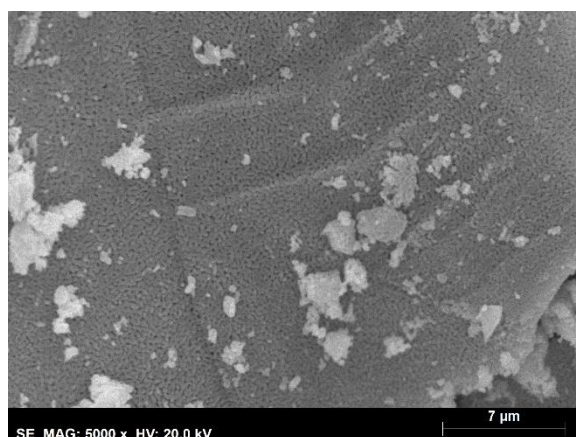
Co-La



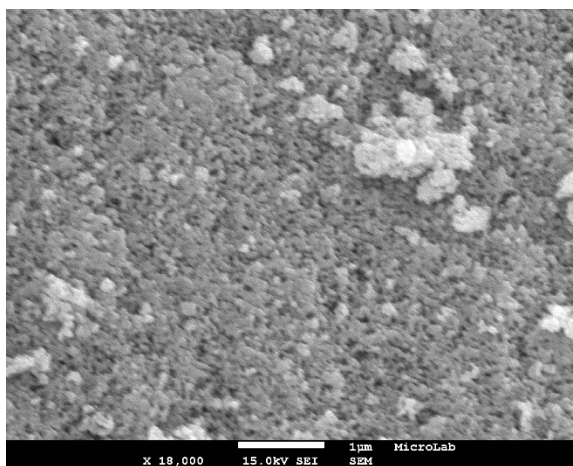
Co-Ce



Co-Sm



Co-Gd



Co-Yb

Figura C2 - Imagens de SEM de todos os catalisadores de óxidos bimetálicos calcinados a 900 °C.

D. Perfis de adsorção/dessorção de CO₂-TPD obtidos para os óxidos bimetálicos

Nas Figuras D1 e D2 são apresentados os perfis obtidos para os catalisadores bimetálicos calcinados a 450 e 900 °C, respectivamente.

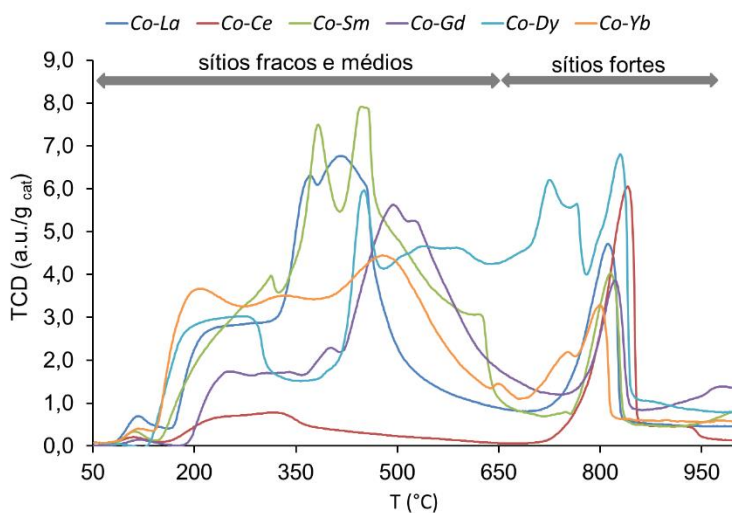


Figura D1 - Perfis de CO₂-TPD dos óxidos bimetálicos calcinados a 450 °C.

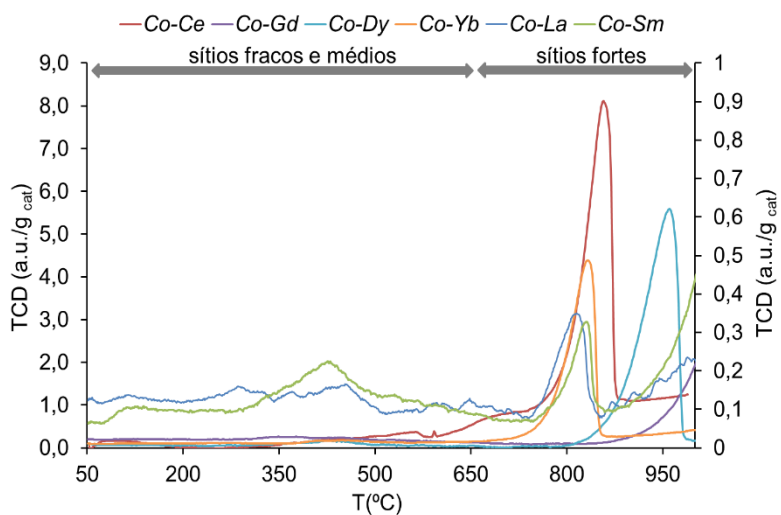


Figura D2 - Perfis de CO₂-TPD dos óxidos bimetálicos calcinados a 900 °C.

E. Efeito da temperatura calcinação nos óxidos bimetálicos pré-reduzidos

As Figuras E1 e E2 mostram a comparação entre os resultados obtidos a 450 °C e 900 °C, relativamente ao rendimento e à seletividade em metano, respetivamente.

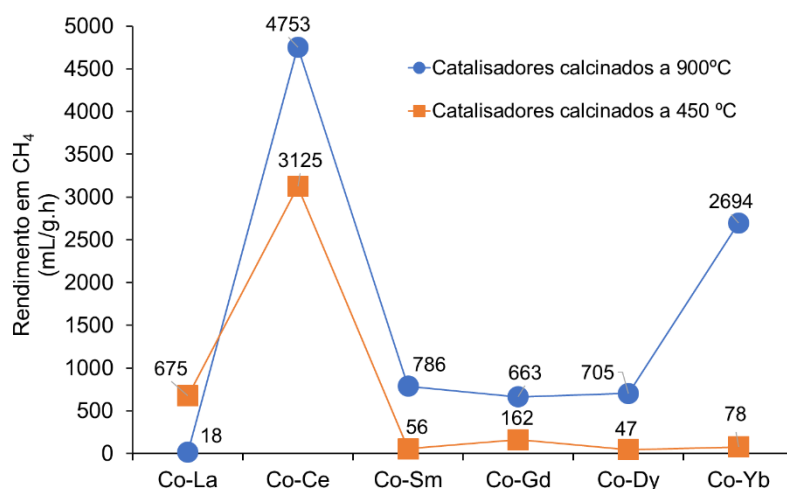


Figura E1 - Efeito da temperatura de calcinação no rendimento em CH₄ nos óxidos bimetálicos pré-reduzidos (H₂/CO₂ = 4, GHSV=15000 mL CO₂ / gcat.h, Temp. reação=350 °C).

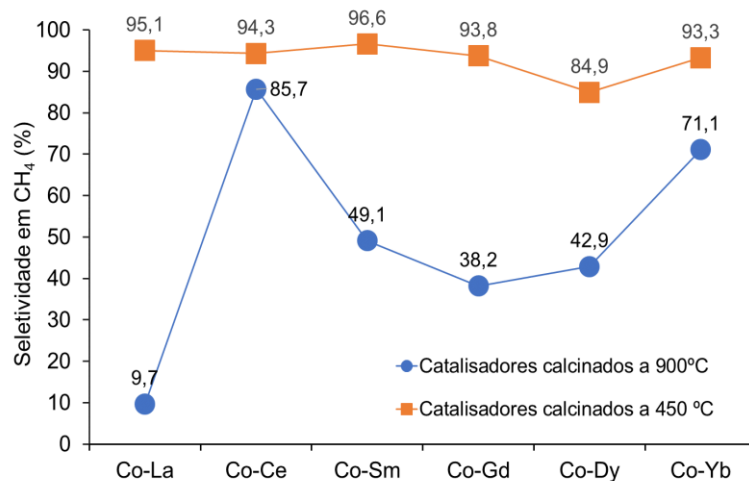


Figura E2 - Efeito da temperatura de calcinação na seletividade do CH₄ nos óxidos bimetálicos pré-reduzidos (H₂/CO₂=4, GHSV=15000 mL CO₂ / gcat.h, Temp. reação=350 °C).

F. Relação entre os resultados de basicidade e o comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos

As Figuras F1 e F2 mostram a comparação entre os resultados obtidos para a basicidade relativa em atmosfera oxidativa e para a atividade catalítica dos catalisadores calcinados a 450 °C e 900 °C, respectivamente.

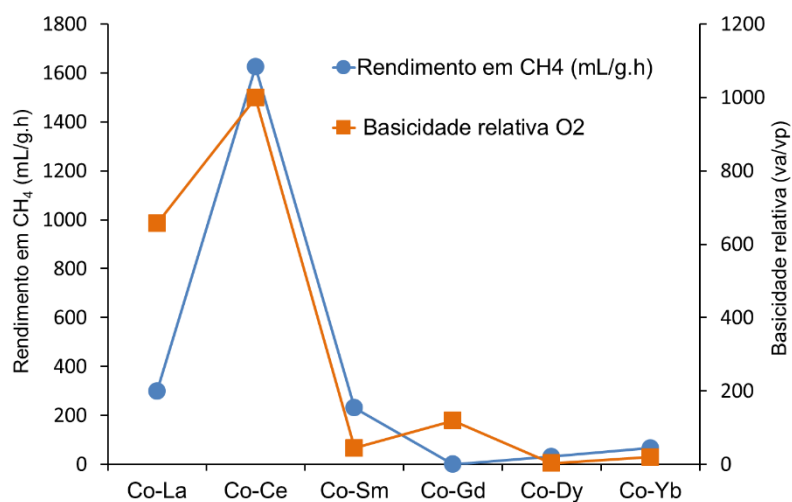


Figura F1 – Influência da basicidade relativa em atmosfera oxidativa (va/vp) no comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos calcinados a 450 °C

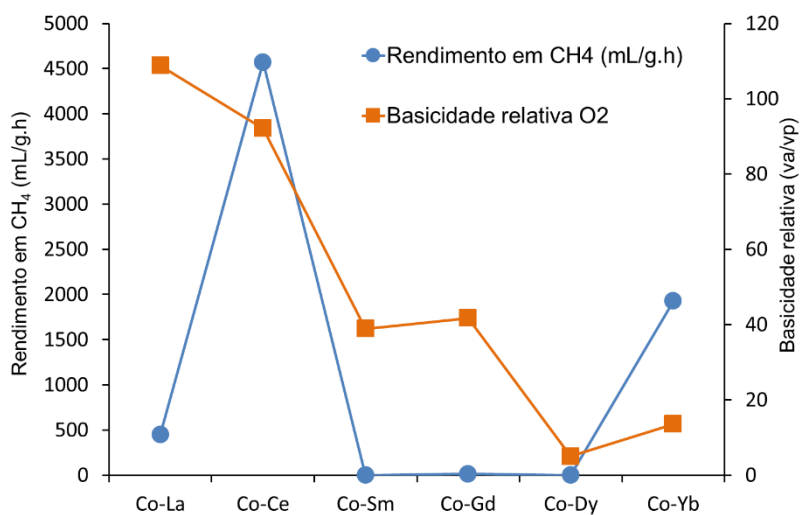


Figura F2 - Influência da basicidade relativa em atmosfera oxidativa (va/vp) no comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos calcinados a 900 °C

As Figuras F3 e F4 mostram a comparação entre os resultados obtidos pela técnica do CO₂-TPD e os resultados da atividade catalítica dos catalisadores calcinados a 450 °C e 900 °C, respectivamente.

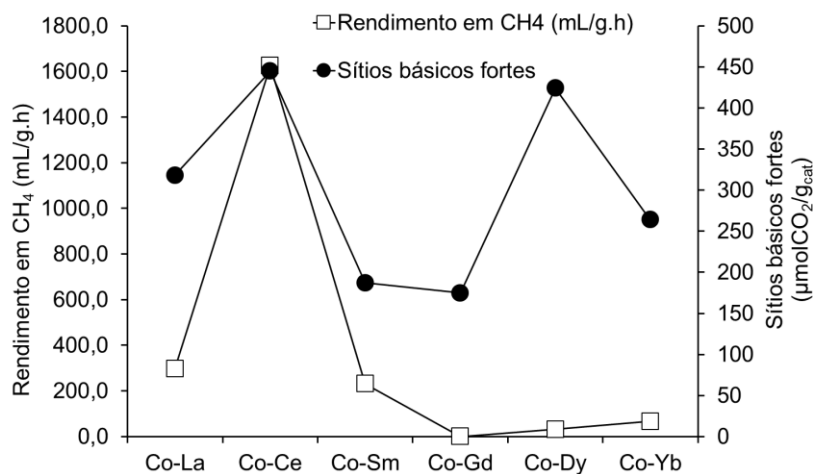


Figura F3 - Influência da basicidade no comportamento catalítico dos óxidos bimetais calcinados a 450 °C

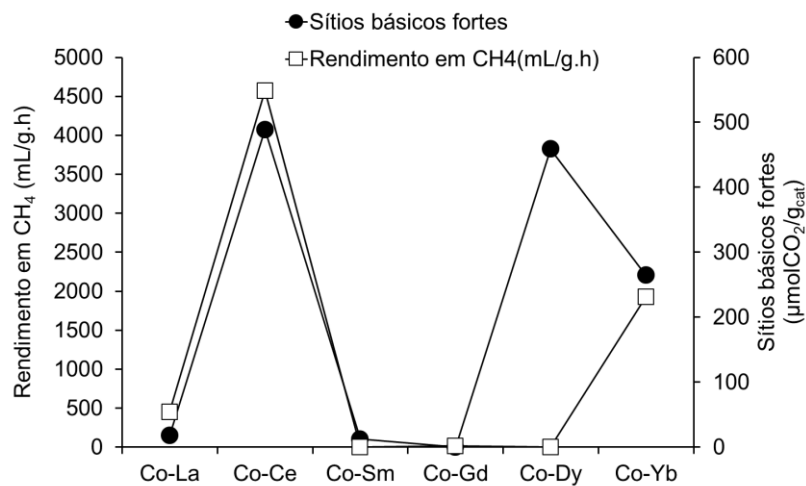


Figura F4 - Influência da basicidade no comportamento catalítico dos óxidos bimetais calcinados a 900 °C

G. Resultados catalíticos obtidos para os óxidos bimetálicos

As Figuras G1 a G4 mostram o efeito da temperatura sobre o comportamento catalítico para a reação de metanação do CO₂ dos catalisadores calcinados a 450 °C e 900 °C, com e sem pré-redução.

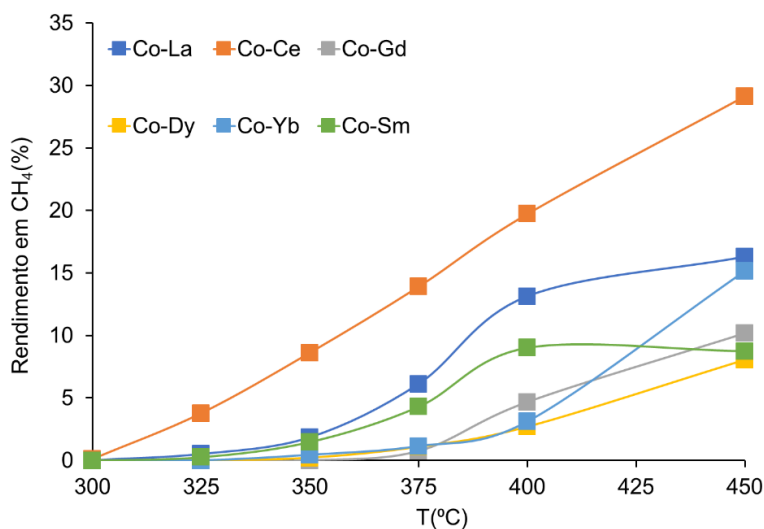


Figura G1 - Efeito da temperatura sobre o rendimento em CH₄ usando catalisadores calcinados a 450 °C (H₂/CO₂=4, GHSV=15000 mL CO₂ / gcat.h).

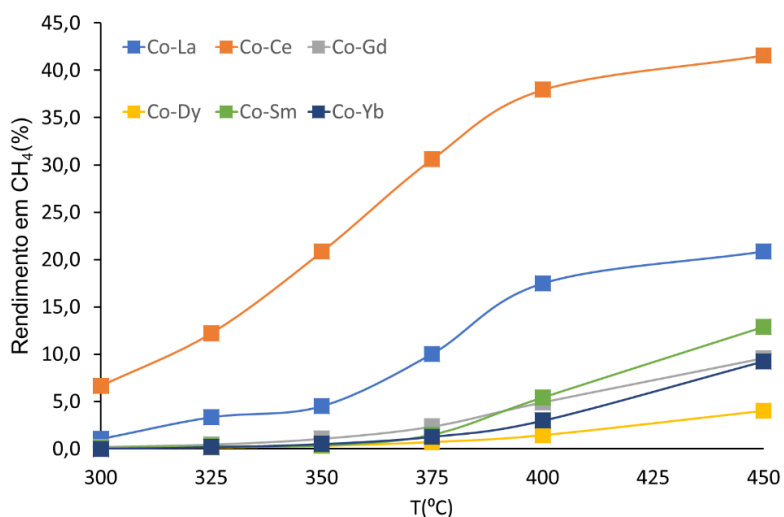


Figura G2 - Efeito da temperatura sobre o rendimento em CH₄ usando catalisadores calcinados a 450 °C após pré-redução (H₂/CO₂=4, GHSV=15000 mL CO₂ / gcat.h).

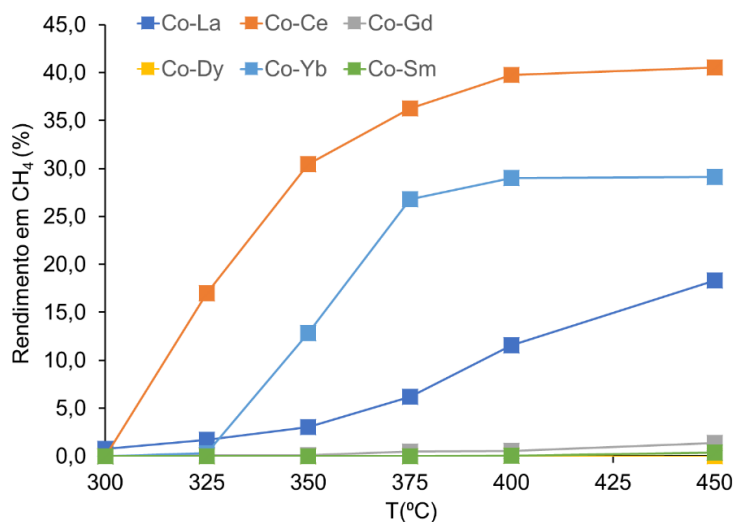


Figura G3 - Efeito da temperatura sobre o rendimento em CH₄ usando catalisadores calcinados a 900 °C (H₂/CO₂=4, GHSV=15000 mL CO₂ / gcat.h).

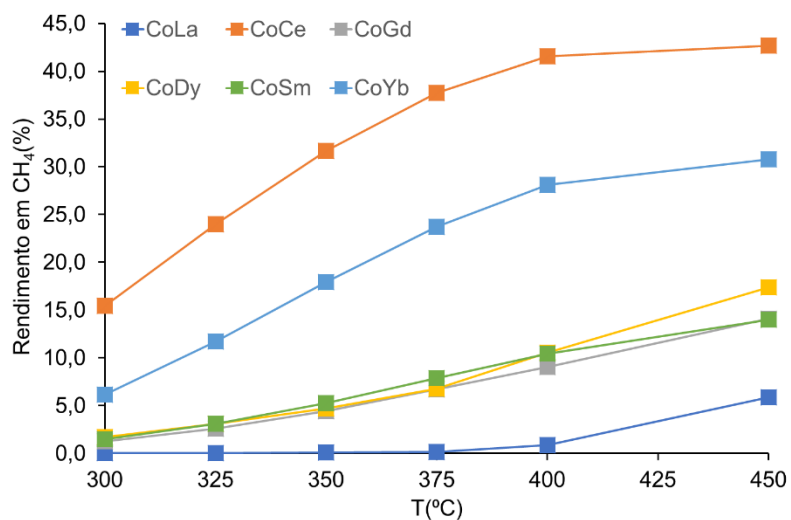


Figura G4 - Efeito da temperatura sobre o rendimento em CH₄ usando catalisadores calcinados a 900 °C após a sua pré-redução (H₂/CO₂=4, GHSV=15000 mL CO₂ / gcat.h).

H. Estabilidade dos óxidos bimetálicos

A Figura H1 mostra os resultados obtidos para a estabilidade do catalisador cobalto - cério calcinado a 900 °C, sem pré-redução.

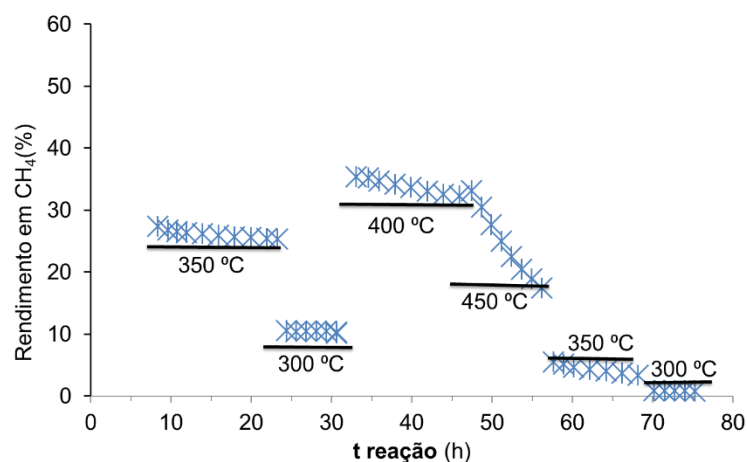


Figura H1 - Estabilidade do catalisador bimetalico Co-Ce em fase gasosa ($H_2/CO_2=4$, $GHSV=15000$ mL CO_2 / $g_{cat}.h$).

Observa-se que o catalisador é estável às temperaturas estudadas, exceto a 450 °C, onde sofre uma desativação quase completa, que poderá estar relacionado com a oxidação das partículas de cobalto metálico entretanto formadas.