

## CATALISADORES A BASE DE PEROVSKITAS DUPLAS DE NÍQUEL PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO METANO

Pablo Vinicio Tuza Alvarado

EQ/UFRJ

D.Sc.

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D. Sc.

Rio de Janeiro-Brasil

Junho de 2016

### Pablo Vinicio Tuza Alvarado

## CATALISADORES A BASE DE PEROVSKITAS DUPLAS DE NÍQUEL PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO METANO

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUIMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Orientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc

Rio de Janeiro-Brasil

Junho de 2016

#### CIP - Catalogação na Publicação

Alvarado, Pablo Vinicio Tuza
A472c Catalisadores a base de perovskitas duplas de níquel para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano / Pablo Vinicio Tuza Alvarado. -- Rio de Janeiro, 2016.
201 f.
Orientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2016.
1. Reforma a vapor do metano. 2. Perovskita dupla. 3. Hidrogênio. 4. Níquel. 5. Titânio. I. Souza, Mariana de Mattos Vieira Mello, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

## CATALISADORES A BASE DE PEROVSKITAS DUPLAS DE NÍQUEL PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO METANO

Pablo Vinicio Tuza Alvarado

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUIMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Aprovada por:

Jariana de Mattos Vieira Mello Sotra. D. Sc.

Monica Antunes Pereire de site -Monica Antunes Pereira da Silva.

5. Manh

Robinson Luciano Manfro. D.

2harrenter lo

Fabiana Magalhães Teixeira Mendes, D.

Cristiane Assumpção Henriqu<del>es</del>. D. S

Alexandre Barros Gaspar, D. Sc.

Rio de Janeiro-Brasil

Junho de 2016

## DEDICATÓRIA

À memoria da minha avó Francisca e à memoria do meu primo Richard

## AGRADECIMENTOS

Para Deus por nos brindar a oportunidade da escolha do modo de vida, de aprender e de viver

Aos meus pais, principalmente para a minha mãe, pelo exemplo de trabalho e de luta incansável ensinado para os seus filhos

Para os meus irmãos Leo e Stalin

Para o meu tio Contardo Guillermo e a minha tia Alba que acreditaram em mim. Sou muito grato com você tio.

Para a Professora Mariana pela confiança depositada para desenvolver o trabalho de investigação, pela paciência, ajuda e pelos ensinamentos durante o doutorado.

Meus especiais agradecimentos para o pessoal do Labtech:, Isabelle, Felipe, Juliana, Jú, Tiago, Monique, Robinson, Carlos, Lennon, Tamires, Artur, Josiel, Jacque, Chaline, Raquel, Henrique, Gaby, Othon, Rayane, Suellen, Leandro pelos momentos vividos no laboratório. Muito obrigado mesmo.

Para Carlos André de Castro Perez do NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ pela paciência, ensinamentos e realizações de refinamentos de Rietveld

Para a galera Casa do Universitário: Aynor, Marcelo, Felipe, Oscar, ao pessoal iraniano Mehdi, os Alis, Massud, Leandro, Gino, Miguelon, Alberto, Roger, Daniel, Bruno pela amizade e pela parceria nos momentos duros!, para Dona Andreia e o Álvaro pela ajuda nos momentos precisos.

Para o pessoal do Futebol: Os Jorges, John, os Migueles, os Luises, Pepe, Julio, Tulio, Diego, Carlos, pelos grandes jogos nos sábados à tarde.

Para Bibiana e Jenny pela amizade. Valeu meninas!

Um agradecimento sincero à comunidade equatoriana no Rio de Janeiro, em especial a, Santiago e a Walter e um especial reconhecimento para Noemi, pelas sugestões feitas no titulo do meu artigo, e também à Senhora Cônsul do Equador, A Sra. Monica P Delgado de Loayza pela ajuda nos momentos precisos.

Ao Professor Miguel Novak e o Jilder Peña Serna do Laboratório de Baixas Temperaturas do Instituto de Física da UFRJ e ao Professor Geraldo Cernicchiaro do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pelas medidas de magnetização.

Para Andréa Maria Duarte de Farias e Francisco Luiz Correa Rangel do Centro de Caracterização de Nanotecnologia do Instituto Nacional de Tecnologia, CENANO pelas imagens de MEV-FEG.

Á Senescyt do Equador pelo suporte financeiro

A todos os amigos que me esqueci de mencionar, peço as minhas desculpas. Saibam que sempre serei muito grato com todos vocês.

EPÍGRAFE

"Eu não tenho talento, o que eu faço, eu faço isso com muito trabalho"

Maria Blanschard (Pintora)

Resumo da tese apresentada à EQ/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## CATALISADORES A BASE DE PEROVSKITAS DUPLAS DE NÍQUEL PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO METANO

Pablo Vinicio Tuza Alvarado

#### Junho/2016

Orientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Programa: Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

O método de Pechini modificado foi utilizado para sintetizar a perovskita dupla La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> usando uma calcinação final em 800 °C por 17 h, 50 h ou 100 h, 900 °C por 100 h ou 1000 °C por 135 h, como também o La<sub>2</sub>NiTi<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>6</sub>, o La<sub>2</sub>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TiO<sub>6</sub> e o LaNiO<sub>3</sub> para serem aplicados como precursores catalíticos na reação de reforma a vapor de metano. Com exceção do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> sintetizado na maior temperatura e do LaNiO<sub>3</sub>, todos os materiais apresentaram simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm*, enquanto que o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação de 1000 °C por 135 h apresentou simetria monoclínica e grupo espacial  $P2_1/n$ . No caso do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> sintetizado em 800 °C por 17 h ou 100 h ou em 1000 °C por 135 h, foram usadas medidas de magnetização para corroborar a simetria e o grupo espacial. A temperatura de calcinação favoreceu o aumento do tamanho de partícula enquanto o tempo de calcinação aumenta a formação de poros. Após redução com mistura de 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, as fases cristalinas do La<sub>2</sub>NiTi<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>6</sub> foram diferentes às do La<sub>2</sub>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TiO<sub>6</sub>, apresentando também baixo grau de redução. O La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> calcinado em 800 °C por 17 h e reduzido com 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar apresentou a formação de La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> não estequiométrico, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni<sup>0</sup>, enquanto que usando 10 %  $H_2/N_2$  no pré-tratamento, o catalisador praticamente esteve composto por Ni<sup>0</sup> e La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. Os catalisadores obtidos do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> sintetizado com diferentes tratamentos térmicos apresentaram histerese na conversão do metano devido à regeneração da perovskita durante a reação de reforma a vapor, com exceção do catalisador derivado do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> sintetizado em 800 °C por 17 h. O La<sub>2</sub>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TiO<sub>6</sub> apresentou histerese que sugere oxidação do Co<sup>0</sup> da liga metálica Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>, enquanto que a histerese para o La<sub>2</sub>NiTi<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>6</sub> foi atribuída ao baixo grau de redução. A baixa formação de coque foi atribuída ao pequeno tamanho de cristalito do níquel para os catalisadores avaliados e a interação metal-suporte. Todos os catalisadores apresentaram atividade para a reação de reforma a vapor de metano. Além disso, com 100 % de grau de redução, os catalisadores favorecem a reação de deslocamento gás-água em temperaturas menores ou iguais que 750 °C. O catalisador derivado do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> sintetizado em 800 °C por 17 h mostrou ser mais ativo para a reação devido à interação metal-suporte e a ausência de poros no precursor.

Palavras chave: Reforma a vapor de metano, hidrogênio, perovskita dupla, níquel, titânio.

Abstract of thesis presented to EQ/UFRJ as a partial fulfillment of requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

## CATALYSTS DERIVED FROM NICKEL-CONTAINING DOUBLE PEROVSKITES FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM STEAM REFORMING OF METHANE

Pablo Vinicio Tuza Alvarado

#### June/2016

Advisor: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Program: Technology of Chemical and Biochemical Processes

The modified Pechini method was used to synthesize the double perovskite La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> using a final calcination at 800 °C for 17 h, 50 h or 100 h, 900 °C for 100 h or 1000 °C for 135 h, as well as the La<sub>2</sub>NiTi<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>6</sub>, La<sub>2</sub>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TiO<sub>6</sub> and the reference material LaNiO<sub>3</sub> to use them as catalyst precursors for the steam reforming of methane. Excluding the La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> synthesized at the highest temperature, all materials presented orthorhombic symmetry and space group Pbnm, while the La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> calcined at 1000 °C for 135 h showed monoclinic symmetry and space group  $P2_1/n$ . In the case of the La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> synthesized at 800 °C for 17 h or 100 h or at 1000 °C for 135 h, magnetization measurements were used to corroborate the symmetry and space group. The increase of particle size was favored by the calcination temperature while calcination time increases the pore formation. After reduction with a mixture of 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>NiTi<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>6</sub> crystalline phases were different to the corresponding from La<sub>2</sub>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TiO<sub>6</sub>, showing a lower reduction degree. The La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> calcined at 800 °C for 17 h, reduced with 1.8 % H<sub>2</sub>/Ar showed the formation of non-stoichiometric  $La_2NiTiO_6$ ,  $La_2O_3$  and  $Ni^0$ , while by using 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> on the pretreatment step, the catalyst was mainly composed of Ni<sup>0</sup> and La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. The catalysts obtained from La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> with different thermal treatments showed hysteresis on methane conversion due to regeneration of the perovskite during the steam reforming reaction, except for the catalyst derived from La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> synthesized at 800 °C for 17 h. The La<sub>2</sub>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TiO<sub>6</sub> presented hysteresis which can be explained from  $Co^0$  oxidation from the Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> alloy, while the hysteresis for  $La_2NiTi_{0.9}Co_{0.1}O_6$  was attributed to the low reduction degree. Low coke formation was attributed to the small nickel crystallite size for the evaluated catalysts and the metal-support interaction. All catalysts were active for the steam reforming of methane. With complete reduction, the catalysts promote the water gas-shift reaction at temperatures lower or equal to 750 °C. The catalyst derived from La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> synthesized at 800 °C for 17 h was the most active for reaction due to the metal-support interaction and the absence of pores in its precursor.

Keywords: Steam reforming of methane, hydrogen, double perovskite, nickel, titanium

## LISTA DE SÍMBOLOS

AFM: antiferromagnético

BASF: Badische Anilin & Soda Fabrik, nome da empresa criadora da tecnologia de reforma a vapor de metano.

CENANO: Centro de Caracterização de Nanotecnologia

DFT: teoria de densidade funcional (density functional theory)

DRX: Difração de raios X

DV: Diferença da valência

FC: Perfil de susceptibilidade molar vs. temperatura em presença de campo magnético durante o resfriamento (field cooled)

FID: Detetor de ionização em chama (flame ionization detector)

FRX: Fluorescência de raios X

FT: Fator de tolerância

GR: Grau de redução

**ICI:** Imperial Chemical Industries

ICSD: International Crystal Structure Database.

INT: Instituto nacional de tecnologia

LEDS: Diodos emissores de luz

MEV: Microscópio eletrônico de varredura

PM: Paramagnético

RC: Redução dos cátions

RR: Refinamento de Rietveld

RWGS: Reação reversa de deslocamento (reverse water gas shift reaction)

SOFC: Célula a combustível de óxido sólido

SPF: Sólido poroso frágil

SQUID: Superconductive Quantum Interference Device

SRM: Reforma a vapor de metano (steam reforming of methane)

*t*: Fator de Goldschmidt ou fator de tolerância (FT)

TCD: Detetor de condutividade térmica (thermal conductivity detector)

T<sub>N</sub>: Temperatura de Néel

TOF: Atividade especifica (turnover frequency)

TPR: Redução a temperatura programada (temperature programmed reduction)

UCI: United Catalysts Inc.

WGSR: Reação de deslocamento àguagás ou reação de shift (water gas shift reaction)

WHSV: Velocidade especial (weight hourly space velocity)

XAS: Espectroscopia de absorção de raios X (X-ray absorption spectroscopy)

XPS: Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (X-ray photoelectron spectroscopy)

ZFC: Perfil de susceptibilidade molar vs. temperatura em ausência de campo magnético durante o resfriamento (zero field cooled).

## LISTA DE FIGURAS

| Número da<br>Figura | Título da Figura   | Número<br>da<br>página |
|---------------------|--|------------------------|
| 1.1                 | Principais reservas de gás natural no mundo <sup>4</sup> .   | 22                     |
| 1.2                 | Algumas aplicações do gás de síntese.  | 24                     |
| 2.1                 | Estrutura cúbica da perovskita <sup>2</sup> .  | 32                     |
| 2.2                 | Arranjos random (a), rock salt (b) e layered (c) dos cátions B $^4$ .  | 32                     |
| 2.3                 | Difratogramas de raios X calculados para os grupos espaciais (a) $I2/m$ correspondente a Ba <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , (b) $R\overline{3}$ correspondente ao Ba <sub>2</sub> (Ba <sub>0,22</sub> Bi <sub>1,78</sub> )O <sub>6</sub> e (c) $P2_1/n$ correspondente a Ba <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> considerando as posições atômicas para o grupo espacial em análise (adaptado de Anderson <i>et al.</i> <sup>4</sup> ). | 36                     |
| 2.4                 | Tendência à formação do tipo de subrede do cátion B na perovskita dupla. A área ressaltada em azul indica a região da existência dos tipos de arranjo random, rock salt e layered (adaptado de Anderson <i>et al.</i> $^4$ ).  | 37                     |
| 2.5                 | Tipos de subredes do sistema $Ln_2CuMO_6$ . A área ressaltada em azul representa a região correspondente à formação de estruturas de perovskita dupla (adaptado de Anderson <i>et al.</i> <sup>4</sup> ).  | 38                     |
| 2.6                 | Convergência do refinamento no programa Fullprof 3.0.  | 43                     |
| 2.7                 | Variação da susceptibilidade magnética em relação à temperatura para o (a) $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ <sup>10</sup> e para o (b) $La_2NiTiO_6$ <sup>11</sup> .  | 45                     |
| 2.8                 | Gelatinização de sistemas poliméricos <sup>31</sup> .  | 48                     |
| 2.9                 | Ocorrência da formação da resina pelo método do complexo polimerizável <sup>34,35</sup> .  | 50                     |
| 3.1                 | Efeito da temperatura na composição molar em equilíbrio dos reagentes e produtos da reação de SRM. P = 1 bar, $H_2O/CH_4=1^{-1}$ .   | 56                     |
| 3.2                 | Efeito combinado da razão $H_2O/CH_4$ e temperatura de reação na formação de carbono. P = 1 bar, ()600 °C.   | 57                     |

 $(- - - - -)700 \circ C. (- - - -)800 \circ C^{-1}.$ 

- **3.4** Efeito da pressão na composição em equilíbrio e na 58 conversão da reação de SRM. Temperatura de reação = 700  $^{\circ}$ C. H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 1<sup>1</sup>.
- **3.5** Energias calculadas ao longo do caminho da reação para a 60 reforma a vapor sobre o Ni (111) e Ni (211)<sup>3</sup>.
- 3.6 Planos do Ni(111) e do Ni(211) usados nos estudos de DFT 60 da energia de cada etapa do mecanismo de reação e a energia sobre os sítios empacotados e sítios degrau (Figura 3.5)<sup>4</sup>.
- **3.7** Estruturas calculadas de intermediários e estados de 61 transição para todos os processos elementares na transformação do  $CH_4$  em C adsorvido e H sobre o plano superficial Ni(111)<sup>3</sup>.
- **3.8** Energia livre de Gibbs em cada etapa do mecanismo de 63 reação para várias temperaturas, obtida a partir de cálculos de DFT da energia total de cada reação do mecanismo, usando o níquel como espécie metálica <sup>6</sup>.
- **3.9** TOF vs. dispersão para a reforma de CH<sub>4</sub> com H<sub>2</sub>O. 65 Condições: T = 773 K, P<sub>CH4</sub> = 0,19 bar, P<sub>H20</sub> = 0,74 bar, P<sub>H2</sub> = 0,07 bar. Símbolos: Ru ( $\circ$ ), 5 % de Rh ( $\blacktriangle$ ), 1 % de Rh ( $\Delta$ ), Ni ( $\blacksquare$ ), Pt ( $\Box$ ), Ir ( $\bullet$ ) e Pd ( $\blacklozenge$ )<sup>6</sup>.
- **4.1** SPF obtido de duas sínteses diferentes após tratamento 93 térmico da resina em mufla.
- **4.2** Síntese dos materiais com diferentes tratamentos térmicos. 95
- **4.3** Difratograma experimental (símbolos), calculado (linha 99 contínua) e a diferença entre os dados experimentais e calculados (linha inferior) do padrão de CeO<sub>2</sub>. As linhas verticais verdes indicam reflexões de Bragg da fase cristalina.  $R_p/R_{wp}/R_{exp}/\chi^2$  são iguais a 16,9/19/10,9/3,1.
- **4.4** Difratograma experimental (símbolos), calculado (linha 100 contínua) e a diferença entre os dados experimentais e calculados (linha inferior) do LNTO1000. As linhas verticais verdes indicam reflexões de Bragg de cada fase cristalina.

| 4.5  | Difratogramas observados (símbolos), calculados (linha contínua) e a diferença entre os dados observados e calculados (linha inferior) do (a) LNTO800S1, (b) LNTO800S2, (c) LNTO800S3, (d) LNTO900, (e) LNT $_{0.9}$ Co $_{0.1}$ O e (f) LN $_{0.9}$ Co $_{0.1}$ TO. As linhas verticais verdes indicam reflexões de Bragg de cada fase cristalina. | 102 |
|------|---|-----|
| 4.6  | Difratograma de raios X do LNO.   | 104 |
| 4.7  | Micrografias de MEV-FEG e distribuição de tamanhos de partícula para o (a) LNTO800S1, (b) LNTO800S3 e o (c) LNTO1000.   | 107 |
| 4.8  | Relação entre o tamanho de cristalito medido por DRX e tamanho de partícula medido por MEV-FEG <sup>8</sup> .   | 108 |
| 4.9  | Variação da susceptibilidade molar vs. temperatura para as<br>amostras (a) LNTO800S1, (b) LNTO800S3 e (c)<br>LNTO1000.  | 110 |
| 4.10 | Curvas $\chi_m T$ vs. T e $1/\chi_m$ vs. T para o LNTO800S1.  | 110 |
| 4.11 | Algumas interações magnéticas presentes na perovskita dupla ordenada $La_2NiTiO_6^2$ .  | 111 |
| 5.1  | Perfis de TPR das amostras $La_2NiTiO_6$ obtidas em vários tratamentos térmicos e do LNO, utilizando mistura 1,8 % $H_2/Ar$ (procedimentos 1-6, Tabela 5.1).  | 121 |
| 5.2  | Micrografias das amostras (a) LNTO800S1 e (b) LNTO800S3 antes do TPR com 1,8 % $H_2/Ar$ .   | 123 |
| 5.3  | Perfis de TPR do LNTO800S1, $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$ e do $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$ reduzidos com 10 % H <sub>2</sub> /Ar (procedimentos 7-9, Tabela 5.1) (a) desde a temperatura ambiente até 1000 °C e (b) do período isotérmico a 1000 °C por 330 min.  | 124 |
| 5.4  | Padrões de DRX observados (procedimento 1 da Tabela 5.2, símbolos vermelhos), calculados (linha preta) e sua diferença (linha azul) correspondentes ao (a) $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$ , (b) $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$ e (c) do $LNTO800S1$ após TPR com 10 % H <sub>2</sub> /Ar. As linhas verticais verdes indicam fases cristalinas presentes no material.   | 127 |
| 5.5  | Padrões de DRX observado (símbolos vermelhos), calculado (linha preta) e a sua diferença (linha azul) correspondentes ao LNTO800S1 após a saída do pico em 992 °C no TPR com 10 % $H_2$ /Ar. As linhas verticais verdes representam as fases cristalinas presentes no material.   | 129 |
| 5.6  | Difratogramas de raios X observados (procedimentos 2-3,   | 131 |

Tabela 5.2, símbolos vermelhos), calculados (linha preta) e sua diferença (linha azul) correspondentes ao (a) LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>, (b) LNTO800S1-10H<sub>2</sub> e (c) LNO-10H<sub>2</sub>. As linhas verticais verdes representam reflexões de cada fase cristalina.

5.7 Padrões de DRX observados (procedimentos 4-6, Tabela 135 5.2, símbolos vermelhos), calculados (linha preta) e sua diferença (linha azul) correspondentes ao (a) LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O-10H<sub>2</sub>, (b) LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO-10H<sub>2</sub> e (c) do LNTO800S1-10H<sub>2</sub>. As linhas verticais verdes representam fases cristalinas presentes em cada material.

| 6.1 Configuração experimental da unidade de reação de SRM. | 140 |
|--|-----|
|--|-----|

- **6.2** Posição A e B da válvula de dez vias  $^{6}$ . 145
- **6.3** Cromatogramas correspondentes ao (a) FID e ao (b) TCD. 146
- 6.4 Perfis de (a) conversão de metano e (b) da razão molar 148 H<sub>2</sub>/CO para o (■) LNTO1000, (●) LNTO900, (□) LNTO800S3 e em (○) equilíbrio termodinâmico.
- 6.5 Perfis de (a) conversão de metano e (b) da razão molar 150  $H_2/CO$  para o (**I**) LNTO800S3, (**•**) LNTO800S2, (**I**) LNTO800S1 e em (**•**) equilíbrio termodinâmico.
- **6.6** Curva termogravimétrica e termodiferencial do (a) 151 LNTO800S1, (b) LNTO800S2 e do (c) LNTO800S3 após reação de 450 °C até 950 °C.
- 6.7 Difratogramas de raios X do (a) LNTO800S1 (b) 153 LNTO800S2 e do (c) LNTO800S3 após redução e depois da reação a 450-950 °C.
- **6.8** Perfis de (a) conversão de metano e (b) da razão molar 155  $H_2/CO$  para o (**a**)  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$ , (**b**)  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$ , (**c**) LNTO800S1 e em (**c**) equilíbrio termodinâmico.
- 6.9 Perfis de (a) conversão de metano e (b) da razão molar 156 H<sub>2</sub>/CO para o LNTO800S1 usando velocidade espacial WHSV igual a (■) 30.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, (●) 60.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> e (□) 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, como também do (○) equilíbrio termodinâmico.
- 6.10 Perfis de (a) conversão de metano e (b) da razão molar 158  $H_2/CO$  para o ( $\blacksquare$ ) LNTO800S1-10H<sub>2</sub>, ( $\bullet$ ) LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>, ( $\Box$ ) LNTO800S1-sem redução, ( $\circ$ ) LNO-10H<sub>2</sub> e em ( $\diamond$ ) equilíbrio termodinâmico.
- 6.11 Padrões de DRX observado (símbolos vermelhos), 159 calculado (linha preta) e a sua diferença (linha azul)

correspondentes ao LNTO800S1 sem redução após reação (Figura 6.10). As linhas verticais verdes representam as fases cristalinas presentes no catalisador.

- **6.12** Teste de estabilidade por 24 h em temperatura de reação de 161 850 °C para o ( $\blacksquare$ ) LNTO800S1-10H<sub>2</sub>, ( $\bullet$ ) LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>, ( $\Box$ ) LNTO800S1 sem redução, e o ( $\circ$ ) LNO-10H<sub>2</sub>.
- 6.13 Curva termogravimétrica e termodiferencial para o (a) 162 LNTO800S1 sem redução, (b) LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>, (c) LNTO800S1-10H<sub>2</sub> e o (d) LNO-10H<sub>2</sub> após o teste de estabilidade em 850 °C.
- **6.14** Teste de estabilidade por 60 h em temperatura de reação de 163 750 °C para o LNTO800S1-10H<sub>2</sub>: ( $\blacksquare$ ) conversão de metano e ( $\Box$ ) razão molar H<sub>2</sub>/CO.
- **6.15** Ciclos de conversão de  $CH_4$  para os catalisadores: (a) 165 LNTO1000, (b) LNTO900, (c) LNTO800S3, (d) LNTO800S2, (e) LNTO800S1, (f) LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O, (g) LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO e (h) LNO: (**■**) ida e ( $\Box$ ) volta.
- 6.16 Ciclos da razão molar H<sub>2</sub>/CO para os catalisadores: (a) 166 LNTO1000, (b) LNTO900, (c) LNTO800S3, (d) LNTO800S2, (e) LNTO800S1, (f) LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O, (g) LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO e do (h) LNO: (■) ida e (□) volta.
- 6.17 Ciclos de (a) conversão do metano e (b) da razão molar 168  $H_2$ /CO do LNTO800S1 pré-tratado com o procedimento 3 da Tabela 6.1.
- 6.18 Ciclos de (a) conversão do metano e (b) da razão molar 168  $H_2/CO$  do LNTO800S1 reduzido com o procedimento 1 da Tabela 6.1.
- A3.1 Difratogramas de raios-X do LNTO600, LNTO700, 192 LNTO800S1 e do LNTO900.
- A4.1 Perfil de consumo de hidrogênio típico e os valores A e D 194 usados para o cálculo do grau de redução.
- A5.1 Temperatura de saída do primeiro pico no TPR para o 195 LNTO800S1. Condições do TPR: 30 mL min<sup>-1</sup> de 1,8 %  $H_2/Ar$  desde a temperatura ambiente até 1000 °C.
- A5.2 Difratograma de raios X do LNTO800S1 (a) antes do TPR 196 e (b) após TPR desde a temperatura ambiente até 625 °C.
- A6.1 Esquema do saturador da unidade de reação de SRM. 197
- A8.1Equilíbrio termodinâmico da reação de SRM desde 450-<br/>950 °C. Condições: vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> de 9,8 %201

CH<sub>4</sub>/He e razão molar água-metano de 1:1. Legenda: (■) Conversão, (○) H<sub>2</sub>O, (▲) He, (▼) CO, (♦) H<sub>2</sub>, (◊) CO<sub>2</sub>, (□) CH<sub>4</sub>.

## LISTA DE TABELAS

| Número da<br>Tabela | Título da Tabela   | Número de<br>página |
|---------------------|--|---------------------|
| 2.1                 | Determinação do tipo de arranjo do cátion B <sup>4</sup> .   | 35                  |
| 3.1                 | Suportes usados na reação de SRM.  | 68                  |
| 3.2                 | Suporte e catalisador usados na reação de SRM.   | 69                  |
| 3.3                 | Promotores para evitar a coqueificação usados na reação de SRM.  | 69                  |
| 3.4                 | Promotores usados na reação de SRM.  | 70                  |
| 3.5                 | Catalisadores para a reforma a vapor de gás natural usados na indústria <sup>36</sup> .  | 71                  |
| 3.6                 | Estruturas tipo perovskita usadas na reação de SRM.  | 72                  |
| 3.7                 | Reações com maior probabilidade de ocorrência no processo de reforma autotérmica <sup>69</sup> .   | 82                  |
| 4.1                 | Reagentes usados para a síntese dos materiais.   | 91                  |
| 4.2                 | Massas dos reagentes usadas para a síntese de 3 g de $La_2NiTiO_6$ .   | 92                  |
| 4.3                 | Condições usadas na síntese dos materiais.   | 95                  |
| 4.4                 | Composição química dos materiais sintetizados, em base metálica.   | 99                  |
| 4.5                 | Parâmetros estruturais, $\chi^2$ e fatores de discrepância do LNTO1000 <sup><i>a</i></sup> .   | 101                 |
| 4.6                 | Parâmetros estruturais, $\chi^2$ e fatores de discrepância dos materiais sintetizados.   | 103                 |
| 4.7                 | Distribuição do tamanho de partícula obtida do MEV-FEG.  | 108                 |
| 5.1                 | Massas das amostras usadas para a realização do TPR com 1,8 % H_2/Ar e 10 % H_2/Ar.  | 118                 |
| 5.2                 | Condições de redução para a aquisição de difratogramas de raios X do LNTO800S1, LNT <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O, LN <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> TO e do LNO. | 119                 |

Consumo de hidrogênio e GR do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> calculado 5.3 122 dos resultados do TPR com 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar (procedimentos 1-6, Tabela 5.1). Consumo de H<sub>2</sub> e GR do Ni<sup>2+</sup> e do Co<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> ou 124 5.4 do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup>(LNTO800S1) após TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar (procedimentos 7-9, Tabela 5.1). 5.5 Composição de fases cristalinas, GR e tamanho de 127 do  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$ ,  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$ cristalito e do LNTO800S1 após TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar (procedimento 1, Tabela 5.2). 5.6 Composição de fases cristalinas, GR e tamanho de 131 cristalito do LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>, LNTO800S1-10H<sub>2</sub> e do LNO-10H<sub>2</sub> (procedimentos 2-3, Tabela 5.2). 5.7 Composição de fases cristalinas, GR e tamanho de 135 cristalito do LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O-10H<sub>2</sub>, LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO-10H<sub>2</sub> e LNTO800S1-10H<sub>2</sub> (procedimentos 4-6, Tabela 5.2). 6.1 Pré-tratamento para os catalisadores derivados do 143 La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>, do LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O, do LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO e do LNO avaliados na reação de SRM. 6.2 Tempos de retenção e fatores de resposta dos gases da 146 reação de reforma de metano com vapor de água. 6.3 Variação da etapas da análise 151 massa por termogravimétrica após a reação a 450-950 °C e tamanho de cristalito do níquel para o LNTO800S1, LNTO800S2 e o LNTO800S3. 6.4 Variação da massa etapas da análise 162 por termogravimétrica após o teste de estabilidade em 850 °C para o LNTO800S1 reduzido em várias condições e a do LNO-10H<sub>2</sub>. 6.5 Conversão e razão molar H<sub>2</sub>/CO em 750 °C para o 172  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$ , LNTO1000 e o LNTO800S1 do teste de reprodutibilidade, com valor de WHSV igual a 120.000 mL  $h^{-1} g^{-1}$ . A7.1 Área do pico de  $H_2$  e de  $CH_4$  do cromatograma para o 199 cálculo do fator de resposta. A7.2 Fator de resposta do hidrogênio. 200 A7.3 Área do pico de  $O_2$  e de  $CH_4$  do cromatograma para o 200 cálculo do fator de resposta.

## SUMÁRIO

| Capítulo 1- Introdução   | 22              |
|--|-----------------|
| 1.1. Objetivos   | 26              |
| 1.2. Estrutura da tese   | 27              |
| 1.3. Referências Bibliográficas                                  | 28              |
| Capítulo 2- Perovskitas Duplas                                   | 31              |
| 2.1. Perovskita  | 31              |
| 2.2. Perovskitas duplas  | 31              |
| 2.2.1 Fator de Goldschmidt                                       |                 |
| 2.2.2 Determinação do tipo de arranjo do cátion B                | 34              |
| 2.2.3 Fatores que influenciam na ocorrência do tipo de subrede d | o cátion B37    |
| 2.3. Determinação do arranjo dos cátions B' e B'' de uma perovs  | kitas dupla .40 |
| 2.3.1 Análise de Rietveld  | 40              |
| 2.3.2 Medidas de magnetização                                    | 44              |
| 2.4. Usos e aplicações   | 45              |
| 2.5. Métodos de preparação de perovskitas duplas                 | 47              |
| 2.5.1 Método de reação em estado sólido                          | 47              |
| 2.5.2 Método sol-gel   | 48              |
| 2.5.3 Método do complexo polimerizável                           | 49              |
| 2.5.4 Método hidrotérmico  | 50              |
| 2.6. Referências bibliográficas                                  | 51              |
| Capítulo 3- Produção de gás de síntese a partir do metano        | 55              |
| 3.1. Reforma a vapor de metano                                   | 55              |
| 3.1.1. Análise termodinâmica da reação de SRM                    | 55              |
| 3.1.2. Mecanismo de reação da SRM                                | 59              |
| 3.1.3. Catalisadores para a reação de SRM                        | 64              |
| 3.1.4. Formação de coque   | 76              |
| 3.2. Reforma de metano com CO <sub>2</sub>                       | 79              |
| 3.3. Oxidação parcial do metano                                  | 80              |
| 3.4. Reforma autotérmica de metano                               | 81              |
| 3.5. Referências bibliográficas                                  | 83              |

| Capítulo 4- Síntese e caracterização da perovskita dupla La2NiTiO6   | 90                                     |
|--|--|
| 4.1. Introdução  | 90                                     |
| 4.2. Materiais e métodos   | 91                                     |
| 4.2.1. Preparação dos materiais  | 91                                     |
| 4.2.2. Composição química  | 96                                     |
| 4.2.3. Estrutura cristalina  | 96                                     |
| 4.2.4. Tamanho e morfologia das partículas   | 97                                     |
| 4.2.5. Medidas de magnetização   | 97                                     |
| 4.3. Resultados e discussão  | 98                                     |
| 4.3.1. Composição química e simetria dos materiais sintetizados  | 98                                     |
| 4.3.2. Tamanho e morfologia das partículas   | 106                                    |
| 4.3.3. Medidas de magnetização   | 109                                    |
| 4.4. Conclusões  | 113                                    |
| 4.5. Próximas etapas   | 114                                    |
| 4.6. Referências bibliográficas  | 114                                    |
| Capítulo 5- Redução dos cátions da perovskita dupla La <sub>2</sub> NiTiC substituição parcial do Ni <sup>2+</sup> ou do Ti <sup>4+</sup> por Co <sup>2+</sup> | <b>)<sub>6</sub>: efeito da</b><br>116 |
| 5.1. Introdução  | 116                                    |
| 5.2. Materiais e métodos   | 117                                    |
| 5.3. Resultados e discussão  | 121                                    |
| 5.4. Conclusões  | 136                                    |
| 5.5. Próximas etapas   | 137                                    |
| 5.6. Referências bibliográficas  | 137                                    |
| Capítulo 6- Reforma a vapor de metano sobre catalisadores o perovskita dupla La <sub>2</sub> NiTiO <sub>6</sub>  | <b>derivados da</b><br>139             |
| 6.1. Introdução  | 139                                    |
| 6.2. Materiais e métodos   | 140                                    |

| 6.2. Materiais e métodos                              | 140 |
|---|-----|
| 6.2.1. Descrição da unidade                           | 140 |
| 6.2.2. Condições de reação                            | 141 |
| 6.2.3. Análise dos produtos da reação                 | 144 |
| 6.2.4. Caracterização dos catalisadores após a reação | 146 |
| 6.2.5. Equilíbrio termodinâmico da reação de SRM      | 147 |
| 6.3. Resultados e discussão                           | 148 |

| 6.3.1. Efeito da temperatura final de calcinação do $La_2NiTiO_6$   | 148 |
|---|-----|
| 6.3.2. Efeito do tempo de calcinação do $La_2NiTiO_6$   | 149 |
| 6.3.3. Efeito da substituição de Ni <sup>2+</sup> ou do Ti <sup>4+</sup> do La <sub>2</sub> NiTiO <sub>6</sub> por Co <sup>2+</sup> | 154 |
| 6.3.4. Efeito da variação de WHSV   | 156 |
| 6.3.5. Efeito das condições de redução  | 157 |
| 6.3.5.1. Teste de estabilidade  | 160 |
| 6.3.6. Ciclos de conversão de CH <sub>4</sub> e da razão molar H <sub>2</sub> /CO   | 164 |
| 6.3.7. Reprodutibilidade nos dados de conversão e da razão H <sub>2</sub> /CO   | 168 |
| 6.4. Conclusões   | 174 |
| 6.5. Referências bibliográficas   | 175 |
| Capítulo 7- Conclusões gerais e sugestões   | 178 |
| 7.1. Conclusões gerais  | 178 |
| 7.2. Sugestões para trabalhos futuros   | 180 |

| APÊNDICES  |
|--|
| APÊNDICE 1: Cálculo das massas dos reagentes para sintetizar o La <sub>2</sub> NiTiO <sub>6</sub> 184  |
| APÊNDICE 2: Cálculo das massas dos reagentes para sintetizar o La <sub>2</sub> NiTi <sub>0,9</sub> Co <sub>0,1</sub> O <sub>6</sub> e o La <sub>2</sub> Ni <sub>0,9</sub> Co <sub>0,1</sub> TiO <sub>6</sub> |
| APÊNDICE 3: Formação do La <sub>2</sub> NiTiO <sub>6</sub> na menor temperatura de calcinação192   |
| APÊNDICE 4: Cálculo de grau de redução do catalisador dos resultados de TPR193   |
| APÊNDICE 5: Redução do Ni <sup>2+</sup> para Ni <sup>0</sup> do LNTO800S1 para o primeiro pico do TPR<br>  |
| APÊNDICE 6: Determinação da pressão de saturação da água em função da razão H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> desejada  |
| APÊNDICE 7: Cálculo do fator de resposta do hidrogênio199  |
| APÊNDICE 8: Equilíbrio termodinâmico da reação de SRM201   |

# Capítulo 1

## Introdução

O gás natural é uma mistura gasosa sem cor e odor, que se encontra no subsolo em poços ou em forma associada com o petróleo <sup>1</sup>. É constituído por metano, etano, propano, butano, nitrogênio e dióxido de carbono, compostos de enxofre e outros hidrocarbonetos, sendo o metano seu principal componente <sup>2,3</sup>. A composição molar do gás natural depende do sítio geográfico de exploração, da época do ano, e dos tratamentos aplicados na produção ou no transporte <sup>2</sup>.

As reservas de gás natural no mundo, quantificadas em aproximadamente  $1,98 \times 10^{14}$  metros cúbicos em 2014, se encontram principalmente na Rússia e no Oriente Médio, como pode ser observado na Figura 1.1<sup>4</sup>.



**Figura 1.1.** Principais reservas de gás natural no mundo<sup>4</sup>.

No caso do Brasil, as reservas provadas de gás natural em 2015 foram de aproximadamente 4,3 x  $10^{11}$  metros cúbicos, que cobre a demanda de gás natural até o ano 2034 (razão reserva/produção igual a 19 anos). O estado do Rio de Janeiro foi o maior produtor de gás natural do país, com aproximadamente 3,9 x  $10^7$  metros cúbicos por dia, correspondentes a 40 % da produção nacional em 2015 <sup>5</sup>.

O gás natural é um combustível de origem fóssil menos poluente quando comparado com o carvão ou o petróleo <sup>6,7</sup>, consequentemente, o seu uso na diversificação da matriz energética mundial, atualmente baseada em petróleo, pode reduzir significativamente as emissões de carbono para a atmosfera, permitindo mitigar a poluição do ar e o efeito estufa. Isto é importante porque os efeitos destes fenômenos afetam todos os organismos vivos do nosso planeta e ,implicitamente, afeta a qualidade de vida do ser humano.

De acordo com o site da Naturalgas.org <sup>8</sup>, esta fonte de energia gasosa é amplamente usada em quatro setores que são o residencial, comercial, industrial e de transporte. No caso dos dois primeiros setores, os usos mais comuns são aquecimento, resfriamento e calefação. No setor industrial, destaca-se o uso do gás natural como matéria-prima para a geração de gás de síntese, composto por H<sub>2</sub> e CO. Além disso, esta fonte energética é amplamente usada para geração de eletricidade <sup>8,9</sup>. No Brasil, o gás natural tem sido usado principalmente no setor industrial, para a geração de eletricidade e no setor automotivo <sup>5</sup>.

O gás de síntese é matéria-prima para reações de carbonilação, hidrogenação e redução, com destaque para a produção de metanol <sup>10</sup>. O hidrogênio do gás de síntese é amplamente usado na indústria química para a síntese de amônia <sup>11</sup> e em processos de hidrotratamento e hidrocraqueamento nas refinarias <sup>12</sup>. Os processos de hidrogenação, por exemplo, representam pelo menos 50 % do processamento de petróleo em países desenvolvidos, pelo menos 70 % na América e até 90 % no Japão <sup>11</sup>.

O monóxido de carbono puro do gás de síntese pode ser usado para a obtenção de policarbonatos <sup>13</sup>. Por sua vez, o metanol pode ser transformado a dimetil éter, que é um produto utilizado como combustível ou como intermediário para a obtenção de acetato de metila, sulfato de dimetila ou olefinas leves <sup>14</sup>.

Gás de síntese com baixa razão molar  $H_2/CO$  é adequado para a reação de Fischer-Tropsch, visando a obtenção de hidrocarbonetos de diferentes massas moleculares <sup>10</sup> ou outros processos industriais, como a hidroformilação ou síntese de ácido acético <sup>13</sup>. A Figura 1.2 ilustra algumas aplicações do gás de síntese.



Figura 1.2. Algumas aplicações do gás de síntese.

Como portador energético, o hidrogênio apresenta grandes expectativas no futuro, pelo fato de poder ser usado como combustível em motores apropriados de automóveis <sup>15</sup>, ou para se obter eletricidade <sup>12</sup>, uma vez que possui maior densidade energética por unidade de massa (140 MJ/kg) comparado com outros combustíveis <sup>11</sup>. Cabe ressaltar que a densidade energética por unidade de volume do H<sub>2</sub> é baixa, por exemplo, a energia contida em 1 litro de H<sub>2</sub> é equivalente a um valor próximo de 0,40 litros de metano <sup>16</sup>.

A reação de reforma a vapor do metano (SRM- "steam reforming of methane") (Reação 1.1) é o processo mais antigo e mais amplamente usado para a obtenção de gás de síntese <sup>17</sup>, uma vez que esta rota é responsável por pelo menos 50 % da produção mundial <sup>18</sup>. Esta reação é desenvolvida em temperaturas maiores que 800 °C, onde pode ser observada a formação de hidrogênio e monóxido de carbono em uma razão molar de 3:1.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow H_2 + CO \Delta H = 206 \text{ kJ mol}^{-1}$$
 Reação 1.1

Apesar desta tecnologia ter sido desenvolvida há quase 100 anos pela BASF<sup>19</sup> ("Badische Anilin & Soda Fabrik"), a crescente demanda de hidrogênio cria a necessidade do desenvolvimento de catalisadores que forneçam maior atividade e, principalmente, maior estabilidade catalítica quando comparados com os correspondentes catalisadores comerciais, por exemplo, o Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo CaO e SiO<sub>2</sub> como promotores<sup>20</sup>, e que tenham custo similar.

De fato, é estimado um incremento do consumo mundial do hidrogênio de 3,5 % por ano até o 2018 como resposta do tratamento crescente de petróleo de baixa qualidade e das regulações para combustíveis que estabelecem limites de emissões de gases poluentes à atmosfera <sup>21</sup>. Além disso, é esperado um incremento da produção do hidrogênio usado como combustível de automóveis, uma vez que tem sido anunciada recentemente a produção em massa de carros com célula a combustível <sup>22</sup>.

O principal problema da reação de SRM é, sem dúvida, a desativação do catalisador por deposição de coque. Industrialmente é aplicado excesso de vapor d'água para eliminar os resíduos carbonáceos presentes na superfície catalítica <sup>23</sup>. A eliminação do coque é denominada de regeneração, e pode ocasionar a interrupção do processo, incrementando seus custos operacionais <sup>12</sup>. Pode também ocorrer a perda de atividade por sinterização da superfície catalítica <sup>24</sup>.

A perovskita é um mineral de ocorrência natural com fórmula CaTiO<sub>3</sub>, cujo nome também é usado para descrever uma grande família de compostos sintéticos por terem o arranjo atômico similar <sup>25</sup>. Podem ser representadas pela fórmula ABX<sub>3</sub>, onde A e B são metais e X pode ser um íon óxido, haleto, carbeto ou nitreto <sup>26,27</sup>. Os materiais sintetizados com íons óxido ABO<sub>3</sub> têm maior interesse devido as propriedades que apresentam <sup>27</sup>.

Uma característica das perovskitas é a sua capacidade de fornecimento e posterior regeneração do oxigênio da rede cristalina durante o desenvolvimento de reações de SRM ou oxidação parcial do metano <sup>28,29</sup>, o que cria uma estratégia de mitigação da deposição do carbono autossuficiente, e portanto, muito interessante de ser pesquisado.

Na literatura têm-se muitos trabalhos que envolvem o uso de perovskitas como catalisadores para a reação de SRM, no entanto, não se tem na mesma medida estudos sobre a aplicação de perovskitas duplas nesta reação. Apenas o trabalho de Huang *et al.* <sup>30</sup> apresenta a aplicação de uma perovskita dupla na SRM, sendo que estes autores sintetizaram o sistema cristalino Sr<sub>2</sub>MMoO<sub>6</sub> (M=Co,Ni).

#### 1.1. Objetivos

Na presente tese foram sintetizados catalisadores derivados de precursores com estrutura da perovskita dupla La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>, como também o La<sub>2</sub>NiTi<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>6</sub> e o La<sub>2</sub>Ni<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>TiO<sub>6</sub> para serem aplicados na reação de SRM. Os objetivos principais da tese foram os seguintes:

1.- Sintetizar materiais derivados do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> em diferentes tratamentos térmicos usando o método de Pechini modificado, como também o La<sub>2</sub>NiTi<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>6</sub> e o La<sub>2</sub>Ni<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>TiO<sub>6</sub>.

2.- Caracterizar os materiais derivados do  $La_2NiTiO_6$  usando fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, medidas de magnetização, e a análise de Rietveld.

3.- Determinar a simetria e o grupo espacial do  $La_2NiTi_{0,9}Co_{0,1}O_6$  e o  $La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}TiO_6$  usando difração de raios X e a análise de Rietveld.

4.- Determinar o grau de redução do  $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$  dos materiais sintetizados e reduzidos em várias condições usando redução a temperatura programada.

5.- Determinar a composição de fases cristalinas do  $La_2NiTiO_6$ , do  $La_2NiTi_{0,9}Co_{0,1}O_6$  e o  $La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}TiO_6$  após redução usando difração de raios X.

6.- Aplicar os materiais sintetizados como precursores de catalisadores para a reação de SRM, visando a determinação da correspondente atividade para a conversão do metano e a produção de H<sub>2</sub> e CO avaliando os efeitos (i) da temperatura ou (ii) o tempo de calcinação do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>, (iii) da substituição parcial do Ni<sup>2+</sup> ou do Ti<sup>4+</sup> do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> por Co<sup>2+</sup>, (iv) da variação da proporção entre a vazão de entrada de reagente ao reator e massa do catalisador, e (v) das condições de redução.

7.- Realizar testes de estabilidade catalítica para a reação de SRM com o catalisador derivado do  $La_2NiTiO_6$  em várias condições de redução.

#### **1.2. Estrutura da tese**

A presente tese é composta por 7 capítulos, 8 apêndices e as referências bibliográficas. Os apêndices, que se encontram após o Capítulo 7, têm por objetivo mostrar cálculos, complementar a informação ou os resultados mostrados no desenvolvimento dos capítulos. As referências bibliográficas se encontram numeradas após finalizado cada capítulo. A descrição dos capítulos é apresentada a seguir.

O Capítulo 2 apresentará a definição, tipos de subrede, métodos de obtenção, e usos de uma perovskita dupla. Conceitos gerais de análise de Rietveld e de medidas magnéticas também serão descritas nesta seção.

O Capítulo 3 mostrará os principais métodos de obtenção do gás de síntese, com destaque para a reação de reforma a vapor do metano. Além disso, será apresentada a análise termodinâmica da reação de SRM, mecanismo e principais catalisadores utilizados nesta rota reacional, como também será analisada a coqueificação e os métodos usados para mitigar o correspondente efeito no catalisador.

No Capítulo 4 será descrita a metodologia usada para a síntese e caracterização dos materiais, bem como serão apresentados os resultados de composição química, morfologia, fases cristalinas, simetria e grupo espacial, tamanho de cristalito e as propriedades magnéticas.

No Capítulo 5 serão reportados os resultados da redução a temperatura programada de todos os materiais sintetizados e a análise de Rietveld dos padrões de difração de raios X dos materiais reduzidos com 10 %  $H_2/N_2$ , com o intuito de determinar o correspondente grau de redução em pré-tratamentos diferentes.

No Capítulo 6 serão descritos os resultados dos testes de atividade dos catalisadores derivados dos materiais sintetizados em vários tratamentos térmicos, do  $La_2NiTi_{0,9}Co_{0,1}O_6$  e do  $La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}TiO_6$ . O efeito das condições de redução para o  $La_2NiTiO_6$ , como também os correspondentes testes de estabilidade catalítica serão apresentados nesta seção.

No Capítulo 7 serão reportadas as conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros em relação ao tema de investigação.

### **1.3. Referências Bibliográficas**

- MOKHATAB, S.; POE, W. A.; SPEIGHT, J. G. Natural Gas Fundamental. In: <u>—</u>. Handbook of Natural Gas Transmission and Processing. Gulf Professional Publishing, 2006. p. 1–28. ISBN: 978-0-7506-7776-9.
- KAKAEE, A.-H.; RAHNAMA, P.; PAYKANI, A. Influence of Fuel Composition on Combustion and Emissions Characteristics of Natural Gas/diesel RCCI Engine. J. Nat. Gas Sci. Eng., v. 25, p. 58–65. 2015.
- KARAVALAKIS, G.; HAJBABAEI, M.; DURBIN, T.D.; JOHNSON, K.C.; ZHENG, Z.; MILLER, W.J. The Effect of Natural Gas Composition on the Regulated Emissions, Gaseous Toxic Pollutants, and Ultrafine Particle Number Emissions from a Refuse Hauler Vehicle. Energy, v. 50, p. 280–291. 2013.
- 4. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. Disponível em: <a href="http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=3&pid=3&aid=6">http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=3&pid=3&aid=6</a>. Acesso em: 29 de maio de 2016.
- MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA. Boletim mensal de acompanhamento da indústria de gás natural. Edição N° 108. Disponível em: <a href="http://www.mme.gov.br">http://www.mme.gov.br</a>. Acesso em: 29 de maio de 2016.
- U.S. ENERGY INFORMATION AGENCY. International Energy Outlook 2013. Disponível em: <a href="http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2013).pdf">http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2013).pdf</a>>. Acesso em: 29 de maio 2016.
- GOETZ, J.D.; FLOERCHINGER, C.; FORTNER, E.C.; WORMHOUDT, J.; MASSOLI, P.; KNIGHTON, W.B.; HERNDON, S.C.; KOLB, C.E.; KNIPPING, E.; SHAW, S.L.; DECARLO, P.F. Atmospheric Emission Characterization of Marcellus Shale Natural Gas Development Sites. Environ. Sci. Technol., v. 49, n. 11, p. 7012–7020. 2015.
- 8. NATURALGAS.ORG. Disponível em: <a href="http://naturalgas.org">http://naturalgas.org</a>. Acesso em: 29 de maio de 2016.
- 9. ERDOGDU, E. A Review of Turkish Natural Gas Distribution Market. **Renew.** Sustain. Energy Rev., v. 14, n. 2, p. 806–813. 2010.

- CHENG, D.-G.; XIA, Q.; LIU, C.-J. Plasma Enhanced Preparation of Highly Dispersed Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. In: PARK, S.-E.; CHANG, J.-S.; LEE, K.-W. (Eds.) Studies in Surface Science and Catalysis: Carbon Dioxide Utilization for Global Sustainability. The Netherlands Elsevier, 2004. v. 153. p. 33–40. ISBN: 978-0-444-51600-8.
- KHANI, Y.; SHARIATINIA, Z.; BAHADORAN, F. High Catalytic Activity and Stability of ZnLaAlO<sub>4</sub> Supported Ni, Pt and Ru Nanocatalysts Applied in the Dry, Steam and Combined Dry-Steam Reforming of Methane. Chem. Eng. J., v. 299, p. 353–366. 2016.
- SOUZA, M.M.V.M. Tecnologia Do Hidrogênio. Rio de Janeiro: Sinergia, 2009. ISBN: 9788561325152.
- SOUZA, M.M.V.M. Reforma do metano com CO<sub>2</sub> em catalisadores de Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2001. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências)- COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.
- 14. ASTHANA, S.; SAMANTA, C.; BHAUMIK, A.; BANERJEE, B.; VOOLAPALLI, R.K.; SAHA, B. Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas over Cu-Based Catalysts: Enhanced Selectivity in the Presence of MgO. J. Catal., v. 334, p. 89–101. 2016.
- 15. MAZLOOMI, K.; GOMES, C. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 16, n. 5, p. 3024-3033. 2012.
- RAND, D.A.J.; DELL, R.M. Hydrogen Energy: Challenges and Prospects. RSC Publishing, 2008. (RSC energy series). ISBN: 9780854045976.
- 17. SEO, Y.-S.; SHIRLEY, A; KOLACZKOWSKI, S.T. Evaluation of Thermodynamically Favorable Operating Conditions for Production of Hydrogen in Three Different Reforming Technologies. J. Power Sources, v. 108, n. 1-2, p. 213-225. 2002.
- IULIANELLI, A.; LIGUORI, S.; WILCOX, J.; BASILE, A. Advances on Methane Steam Reforming to Produce Hydrogen through Membrane Reactors Technology: A Review. Catal. Rev., v. 58, n. 1, p. 1–35. 2016.
- 19. LEE, S. Methane and Its Derivatives. United States of America: CRC Press, 1996. (Chemical Industries). ISBN: 9780824797546.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Catalytic Steam Reforming. In: ANDERSON, J.R.; BOUDART, M. (Eds.). Catalysis: Science and Technology. Springer-Verlag, 1984. v. 5, p. 1–117. ISBN: 978-3-642-93249-6.

- 21. SILVESTER, L.; ANTZARA, A.; BOSKOVIC, G.; HERACLEOUS, E.; LEMONIDOU, A.A.; BUKUR, D.B. NiO Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> Oxygen Carriers for Chemical Looping Steam Methane Reforming. Int. J. Hydrogen Energy, v. 40, n. 24, p. 7490–7501. 2015.
- HARJU, H.; LEHTONEN, J.; LEFFERTS, L. Steam Reforming of N-Butanol over Rh/ZrO<sub>2</sub> Catalyst: Role of 1-Butene and Butyraldehyde. Appl. Catal. B Environ., v. 182, p. 33–46. 2016.
- 23. HAYAKAWA, T.; HARIHARA, H.; ANDERSEN, A.G.; SUZUKI, K.; YASUDA, H.; TSUNODA, T.; HAMAKAWA, S.; YORK, A.P.E.; YOON, Y.S.; SHIMIZU, M.; TAKEHIRA, K. Sustainable Ni/Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Catalyst Prepared in Situ for the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. **Appl. Catal. A Gen.**, v. 149 n. 2, p. 391–410. 1997.
- 24. FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst Deactivation. Catal. Today, v. 52, n. 2-3, p. 165–181. 1999.
- 25. TONIOLO, F. S. Óxidos mistos do tipo perovskita para a geração de gás de síntese. 2010. 209 f. Tese (Doutorado em Ciências)- COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- 26. ANDERSON, M.T.; GREENWOOD, K.B.; TAYLOR, G.A.; POEPPELMEIER, K.R. B-Cation Arrangements in Double Perovskites. **Prog. Solid State Chem.**, v. 22, n. 3, p. 197–233. 1993.
- 27. PEÑA, M.A.; FIERRO, J.L.G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. **Chem. Rev.**, v. 101, n. 7, p. 1981–2018. 2001.
- 28. URASAKI, K.; SEKINE, Y.; KAWABE, S.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. Catalytic Activities and Coking Resistance of Ni/perovskites in Steam Reforming of Methane. **Appl. Catal. A Gen.**, v. 286, n. 1, p. 23–29. 2005.
- 29. TAKEHIRA, K.; SHISHIDO, T; KONDO, M. Partial Oxidation of CH<sub>4</sub> over Ni/SrTiO<sub>3</sub> Catalysts Prepared by a Solid-Phase Crystallization Method. **J. Catal.**, v. 207, n. 2, p. 307–316. 2002.
- 30. HUANG, Y.-H.; LIANG, G.; CROFT, M.; LEHTIMÄKI, M.; KARPPINEN, M.; GOODENOUGH, J.B. Double-Perovskite Anode Materials Sr<sub>2</sub>MMoO<sub>6</sub> (M = Co, Ni) for Solid Oxide Fuel Cells. Chem. Mater., v. 21, n. 11, p. 2319–2326. 2009.

# Capítulo 2

## Perovskitas Duplas

#### 2.1. Perovskita

As perovskitas podem ser representadas pela fórmula ABO<sub>3</sub>, onde A e B são metais e O é o oxigênio. A estrutura cristalina ideal de uma perovskita é cúbica com grupo espacial *Pm3m-O<sub>h</sub>*, sendo o raio iônico de A maior que o raio iônico de B. O metal A pode pertencer à família das terras raras, alcalinos ou alcalinos terrosos, e B pode ser um metal de transição <sup>1</sup>.

A estrutura da perovskita pode ser ilustrada por cátions B no centro de octaedros que estão compartilhando os vértices, que por sua vez estão ocupados por átomos de oxigênio, formando portanto camadas de octaedros BO<sub>6</sub> uma por cima de outra, como representado no trabalho de Chroneos *et al.*<sup>2</sup>. A região central das cavidades formadas entre camadas consecutivas de octaedros BO<sub>6</sub> são ocupadas pelo cátion A. A Figura 2.1 apresenta esquematicamente o arranjo dos elementos de uma perovskita.

#### 2.2. Perovskitas duplas

As perovskitas duplas são uma subclasse de óxidos tipo perovskita representadas pela fórmula  $A_2B'B''O_6^{-3}$ . Uma perovskita dupla é formada pela ocupação equimolar do sítio B de uma perovskita por dois íons B' e B'', formando octaedros B'O<sub>6</sub> e B''O<sub>6</sub>. Quando ocorre a substituição equimolar do sítio A de uma perovskita dupla por dois íons A' e A'', ela é representada pela fórmula A'A''B'B''O<sub>6</sub><sup>4</sup>.



Figura 2.1. Estrutura cúbica da perovskita<sup>2</sup>.

Anderson *et al.*<sup>4</sup> reportaram três tipos de arranjo dos octaedros na estrutura de perovskita dupla: random, rock salt e layered. O ordenamento dos octaedros B' e B'' também é conhecido como tipo de subrede da perovskita dupla<sup>4</sup>. A Figura 2.2 indica os três tipos de ordenamentos dos octaedros B' e B''.



Figura 2.2. Arranjos random (a), rock salt (b) e layered (c) dos cátions B<sup>4</sup>.

No arranjo tipo random, os octaedros B'O<sub>6</sub> e B''O<sub>6</sub> se encontram aleatoriamente distribuídos na estrutura. Em relação ao arranjo tipo rock salt, os octaedros B'O<sub>6</sub> e B''O<sub>6</sub> apresentam um ordenamento similar ao do Na e do Cl na estrutura do cloreto de sódio. O arranjo tipo layered é caracterizado pela formação de camadas de octaedros B'O<sub>6</sub> ou B''O<sub>6</sub>, uma por cima da outra formando um empilhamento.

Goodenough <sup>5</sup> sugeriu aplicar o termo "perovskita dupla" apenas para os materiais que apresentam ordenamento dos cátions B' e B''. Por outro lado, King e Woodward <sup>6</sup> sugeriram o trabalho reportado por Anderson *et al.* <sup>4</sup> para conhecer o tipo de arranjo das perovskitas duplas considerando apenas os cátions do sítio B. Por ser uma revisão pioneira sobre perovskitas duplas, e por ter sido adotada em vários trabalhos de investigação, no presente capítulo, e portanto na tese, vão ser usadas as definições do tipo de arranjo de uma perovskita dupla da revisão feita por Anderson et al.<sup>4</sup>, *i.e.*, a perovskita dupla pode apresentar um ordenamento tipo random, rock salt e layered, como mencionado acima. Assim, o termo "perovskita dupla" também pode ser aplicado para o caso da perovskita com ocupação do sítio B por quantidades molares iguais de cátions B' e B'' sem apresentar ordenamento dos octaedros na estrutura.

#### 2.2.1 Fator de Goldschmidt

Da mesma forma que nas perovskitas simples, pode-se prever a formação de uma perovskita dupla calculando o fator de Goldschmidt, cuja fórmula é similar àquela usada para calcular o mesmo fator para uma perovskita simples. A fórmula é apresentada nas Equações 2.1 e 2.2 para o caso da perovskita dupla  $A_2B'B''O_6^7$  e A'A''B'B''O<sub>6</sub><sup>4</sup>, respectivamente. O fator de Goldschmidt também é conhecido como fator de tolerância<sup>4</sup>.

$$t = \frac{r_A + r_0}{\sqrt{2} \left( \frac{r_{B'}}{2} + \frac{r_{B''}}{2} + r_0 \right)}$$
 Equação  
$$t = \frac{\frac{r_{A'} + \frac{r_{A''}}{2} + r_0}{\sqrt{2} \left( \frac{r_{B'}}{2} + \frac{r_{B''}}{2} + r_0 \right)}$$
 Equação

Onde:

*t*: fator de Goldschmidt r<sub>A'</sub>: raio iônico do cátion A' r<sub>A</sub>: raio iônico do cátion A r<sub>A''</sub>: raio iônico do cátion A''

2.1

2.2

r<sub>B'</sub>: raio iônico do cátion B'

r<sub>B''</sub>: raio iônico do cátion B''

De acordo com Corrêa *et al.*<sup>7</sup>, quando se tem valores de *t* na faixa de 1,05 > t > 1,00, uma estrutura cúbica é adotada, com grupo espacial  $Fm\overline{3}m$ , enquanto que para valores de *t* na faixa de 1 > t > 0,97, a perovskita dupla adota uma estrutura tetragonal com grupo espacial I4/m, e para valores de t < 0,97, o composto pode ser monoclínico com grupo espacial  $P2_1/n$  ou ortorrômbico.

#### 2.2.2 Determinação do tipo de arranjo do cátion B

A Tabela 2.1 apresenta os critérios de designação do tipo de ordenamento da subrede do cátion B em função do tamanho da célula, sistema cristalino, grupo espacial, planos cristalográficos e fator de Goldschmidt. Este critério é válido quando o volume da célula unitária é menor do que o valor obtido pela Equação 2.3, onde  $a_p$  é o parâmetro de rede de uma perovskita cúbica, cujo valor pode ser considerado como sendo de 4 Å <sup>4</sup>.

$$V = 2a_p x 2a_p x 2a_p$$
Equação 2.3

Existem perovskitas duplas que possuem um sistema cristalino diferente daqueles apresentados na Tabela 2.1. Por exemplo, o Ba<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> possui um ordenamento tipo rock salt e rotação dos octaedros, no entanto, apresenta um sistema cristalino *I*2/*m* ao invés do sistema cristalino sugerido pela Tabela 2.1, que é o *P*2<sub>1</sub>/*n*. Isto é devido à rotação dos octaedros apenas na direção  $[011]_{cúbico}$  para o sistema *I*2/*m* ao invés da rotação dos octaedros na direção  $[011]_{cúbico}$  e  $[100]_{cúbico}$ , para o sistema cristalino *P*2<sub>1</sub>/*n* <sup>4</sup>.

Outro exemplo é o Ba<sub>2</sub>(Ba<sub>0,22</sub>Bi<sub>1,78</sub>)O<sub>6</sub> que possui um tipo de subrede rock salt e rotação dos octaedros, mas apresenta uma estrutura cristalina romboédrica com grupo espacial  $R\overline{3}$  ao invés da estrutura cristalina ser monoclínica com grupo espacial  $P2_1/n$  (Tabela 2.1), devido ao fato dos octaedros possuírem rotação na direção [111]<sub>cúbico</sub> ao invés da direção [011]<sub>cúbico</sub> e [100]<sub>cúbico</sub><sup>4</sup>.
**Tabela 2.1.** Determinação do tipo de arranjo do cátion B<sup>4</sup>.

| Subrede do<br>cátion B | <sup>a</sup> Célula unitária             | Sistema<br>cristalino | Grupo<br>espacial  | Características   | Rotação dos<br>octaedros  | Fator de<br>Goldschmidt |
|------------------------|--|-----------------------|--------------------|---|---|-------------------------|
| Random                 | $a_p \ x \ a_p \ x \ a_p$                | cúbico                | Pm3m               | Ausência da reflexão $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ e outras<br>reflexões fracionais de ordem<br>elevada |   |                         |
|                        | $\sqrt{2}a_p x \sqrt{2}a_p x 2a_p$       | ortorrômbico          | Pbnm               | Ausência das reflexões<br>0kl: k = 2n + 1   | Presença de<br>rotação na direção<br>[011] <sub>cúbico</sub> e<br>[100] <sub>cúbico</sub> | <i>t</i> < 1            |
| Rock Salt              | $2a_p x 2a_p x 2a_p$                     | cúbico                | Fm3m               | Presença da reflexão 111 e outras reflexões de ordem elevada  |   |                         |
|                        | $\sqrt{2}a_p \ x \sqrt{2}a_p \ x \ 2a_p$ | monoclínico           | P2 <sub>1</sub> /n | Ausência sistemática consistente<br>com o símbolo de extinção $P - n -$<br>Presença das reflexões<br>0kl: k = 2n + 1    | Presença de<br>rotação na direção<br>[011] <sub>cúbico</sub> e<br>[100] <sub>cúbico</sub> | <i>t</i> < 1            |
| Layered                | $2a_p x 2a_p x 2a_p$                     | monoclínico           | P2 <sub>1</sub> /m | Presença das reflexões<br>h0l: h + l = 2n + 1<br>Ausência das reflexões 111, -111 e<br>reflexões de ordem elevada       | Presença de<br>rotação  |                         |

<sup>*a*</sup>A célula unitária é calculada em função do  $a_p$  que é o parâmetro de rede de uma perovskita cúbica.

A Figura 2.3 indica os difratogramas de raios X correspondentes aos grupos espaciais I2/m,  $R\overline{3} e P2_1/n$ , sendo que para os dois primeiros, os difratogramas foram calculados usando informação das perovskitas duplas Ba<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> e Ba<sub>2</sub>(Ba<sub>0,22</sub>Bi<sub>1,78</sub>)O<sub>6</sub>. Já o difratograma correspondente ao  $P2_1/n$  foi calculado com base na informação correspondente à perovskita dupla Ba<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> com simetria monoclínica, usando posições atômicas para o Ba, Bi e o O que estejam de acordo com a rotação dos octaedros na direção [011]<sub>cúbico</sub> e [100]<sub>cúbico</sub><sup>4</sup>.



**Figura 2.3.** Difratogramas de raios X calculados para os grupos espaciais (a) I2/m correspondente a Ba<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, (b)  $R\overline{3}$  correspondente ao Ba<sub>2</sub>(Ba<sub>0,22</sub>Bi<sub>1,78</sub>)O<sub>6</sub> e (c)  $P2_1/n$  correspondente a Ba<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> considerando as posições atômicas para o grupo espacial em análise (adaptado de Anderson *et al.*<sup>4</sup>).

Como pode ser observado na Figura 2.3, os difratogramas correspondentes aos grupos espaciais I2/m e  $R\overline{3}$  são muito similares, no entanto o difratograma da Figura 2.3(a) apresenta os planos cristalográficos (110) e (002) em torno do ângulo 2 $\theta$  igual a 20° o que é diferente da Figura 2.3(b) que apresenta apenas o plano (110), característico do grupo espacial I2/m. Os picos correspondentes aos planos (110) e (002) no difratograma do I2/m podem ser claramente observados se a razão  $\sqrt{2}a/c$  for muito diferente de 1<sup>4</sup>.

Em relação aos difratogramas correspondentes aos grupos espaciais  $P2_1/n$  e I2/m, as ausências sistemáticas correspondentes ao primeiro grupo espacial são

similares ao do segundo grupo espacial, enquanto só para o primeiro grupo espacial estão presentes as reflexões h + k + l = 2n + 1; hk0: h + k = 2n + 1; 0kl: k + l = 2n + 1<sup>4</sup>. A Figura 2.3 constitui um exemplo sobre como a técnica de difração de raios X pode ajudar a identificar grupos espaciais e tipos de subrede de perovskitas duplas.

#### 2.2.3 Fatores que influenciam na ocorrência do tipo de subrede do cátion B

Anderson *et al.* <sup>4</sup> e Shaheen e Bashir <sup>8</sup> estabeleceram que o arranjo de uma perovskita dupla é dado pela diferença da valência e do raio iônico dos cátions B, sendo que o tipo de subrede rock salt é favorecido, como indicado na Figura 2.4. Para valores de diferença da valência (DV) acima de 2, o tipo de ordenamento da subrede rock salt será formada e para valores de DV menores que 2, o tipo de subrede random é favorecido <sup>4</sup> (Figura 2.4).



**Figura 2.4.** Tendência à formação do tipo de subrede do cátion B na perovskita dupla. A área ressaltada em azul indica a região da existência dos tipos de arranjo random, rock salt e layered (adaptado de Anderson *et al.*<sup>4</sup>).

Anderson *et al.*<sup>4</sup> estabeleceram que apenas o composto  $La_2CuSnO_6$  possui um arranjo tipo layered, que se encontra em uma região da Figura 2.4 junto com compostos contendo os tipos de arranjo rock salt e random, sendo que a região forma-se para um valor de *DV* em torno de 2 e para valores de diferença de raio iônico entre 0-0,2 (região ressaltada em azul).

Para determinar os fatores adicionais que influenciam o ordenamento dos cátions B' e B'' de uma perovskita dupla na região ressaltada em azul da Figura 2.4 como também para procurar novos cupratos com arranjo dos octaedros tipo layered foram pesquisadas a estabilidade de fase, a química do cristal e o tipo de arranjo do cátion B das perovskitas duplas de fórmula  $Ln_2CuMO_6$  (Ln é um lantanídeo; M é igual ao Ge, Ti, Mn, Ir, Sn, Zr, Pb)<sup>4</sup>. Os resultados são indicados na Figura 2.5, na qual é relacionado a diferença do raio iônico do cátion B avaliado e o cobre (M-Cu) no eixo *x* e o fator de tolerância no eixo *y*.



**Figura 2.5.** Tipos de subredes do sistema  $Ln_2CuMO_6$ . A área ressaltada em azul representa a região correspondente à formação de estruturas de perovskita dupla (adaptado de Anderson *et al.*<sup>4</sup>).

Podem ser observadas duas regiões separadas por uma linha tracejada em degraus correspondentes a perovskitas duplas (área ressaltada em azul) e outras fases diferentes, *i.e.*, uma mistura de fases cristalinas ou estruturas que não são perovskitas.

Para o caso da região na qual estão as perovskitas duplas, pode-se observar a influência da diferença do raio iônico (M-Cu), pois, com exceção do  $La_2CuMnO_6$ , para valores inferiores a 0,01 é observada a formação de perovskitas duplas com arranjo tipo random. Para valores entre 0,01 e 0,08 é observada a formação do arranjo tipo rock salt e para valores maiores que 0,08 e menores que 0,12, é observada a formação do arranjo tipo tipo layered <sup>4</sup>.

A linha tracejada em degraus também mostra que a estabilidade da fase de perovskita é atingida com o decréscimo do valor do fator de tolerância (FT). Aliás, com o incremento do valor da diferença de raio iônico (M-Cu) a estabilidade da fase de perovskita é atingida com o aumento do valor de FT. A variação da estabilidade da fase de perovskita com a FT e com o incremento do raio iônico (M-Cu) é o resultado do acoplamento da incompatibilidade da razão dos cátions B'/B'' (B' igual ao Cu) e a incompatibilidade da razão tridimensional A/B <sup>4</sup>.

Os compostos Ln<sub>2</sub>CuTiO<sub>6</sub> (Ln=Tb,Lu) apresentam uma fase cristalina diferente da fase perovskita (Figura 2.5), especificamente a fase YMnO<sub>3</sub>, cuja estrutura é caracterizada por redes bidimensionais de tetraedros do tipo  $BO_{3/3}$  separados por poliedros do tipo  $AO_6$  que compartilham as arestas, os quais possuem um vértice exterior adicional, o que é conhecido como monocapped, por sua definição em inglês. Cabe ressaltar que as estruturas tipo perovskita estão conformadas por redes bidimensionais de cátions  $BO_{4/2}$  separados por redes bidimensionais do tipo  $AO_{4/4}$ <sup>4</sup>.

A estrutura  $YMnO_3$  não é observada quando o titânio é substituído por irídio ou manganês na estrutura  $Ln_2CuTiO_6$ , se observando a estrutura tipo perovskita ou uma mistura de fases, de acordo com o metal substituindo o Ln, o que provavelmente é devido a um efeito eletrônico ou de tamanho<sup>4</sup>.

O efeito eletrônico é explicado usando a teoria de campo cristalino, que trata sobre a energia de estabilização do campo cristalino, e que estabelece que a geometria octaédrica é mais favorecida para o irídio e para manganês em relação ao titânio, pois este último metal não possui energia de estabilização octaédrica. Cabe ressaltar que a energia de estabilização octaédrica depende do número de elétrons nos orbitais  $d^9$  e que o Ti(IV) não possui elétrons nessa camada, o Mn(IV) possui 3 elétrons, e o Ir (IV) possui 5 elétrons<sup>4</sup>.

O efeito do tamanho explica a instabilidade da fase  $YMnO_3$  para  $Ln_2CuMO_6$  (M igual a Mn e Ir), uma vez que essa fase é inexistente em compostos com altos valores da diferença do raio iônico entre Cu e M, como ocorre para o caso de M igual a Mn e Ir, em comparação com os compostos  $Ln_2CuTiO_6$ , cujos cátions B' e B'' possuem valor quase similar de raio iônico (Figura 2.5), e que podem apresentar a fase  $YMnO_3^4$ .

#### 2.3. Determinação do arranjo dos cátions B' e B" de uma perovskitas dupla

O arranjo dos octaedros B' e B'' de uma perovskita dupla pode ser determinado através da análise de Rietveld como também de medidas de magnetização, como reportado na literatura <sup>10-12</sup>.

#### 2.3.1 Análise de Rietveld

A análise de Rietveld é um método teórico de análise estrutural de uma amostra em pó a partir de seu difratograma de raios X, ou de dados de difração obtidos usando luz síncrotron, ou ainda de difração de nêutrons. A determinação da simetria do sistema cristalino bem como a quantificação das fases cristalinas presentes em uma amostra em pó podem ser feitas com esta técnica de modelagem.

Em perfeito acordo com a descrição realizada por Toby <sup>13</sup>, pode-se descrever a análise de Rietveld como a otimização de um modelo da estrutura cristalina da amostra para minimizar uma função objetivo, que por sua vez relaciona os dados calculados do modelo e os dados experimentais de difração de raios X. O modelo de cálculo <sup>14</sup> e a função objetivo <sup>13</sup> são indicados na Equação 2.4 e 2.7, respectivamente.

$$y_{C,i} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h} \{LAPCF^2\}_{\phi,h} \Omega(T_i - T_{\phi,h}) + b_i$$
 Equação 2.4

$$(y_{0,i} - \langle y_{0,i} \rangle)^2 = \sigma^2 [y_{0,i}]$$
 Equação 2.5

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2[y_{0,i}]}$$
Equação 2.6

Função objetivo =  $\sum_{i} w_i (y_{C,i} - y_{O,i})^2$  Equação 2.7

Equação 2.8

Equação 2.9

Equação 2.11

$$R_{wp}^{2} = \frac{\sum_{i} w_{i}(y_{C,i} - y_{O,i})^{2}}{\sum_{i} w_{i}(y_{O,i})^{2}}$$
$$R_{exp}^{2} = \frac{N}{\sum_{i} w_{i}(y_{O,i})^{2}}$$

$$R_{P} = \frac{\sum_{i} |y_{0,i} - y_{c,i}|}{\sum_{i} y_{0,i}}$$
Equação 2.10

$$\chi^{2} = \frac{1}{N} \frac{\sum_{i} (y_{C,i} - y_{O,i})^{2}}{\sigma^{2} [y_{O,i}]} = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^{2}$$

### Onde:

y<sub>C,i</sub>: dado calculado a partir da Equação 2.4

 $\phi$ : fase cristalina

*h*: reflexão de Bragg

 $S_{\phi}$ : Fator de escala da fase cristalina  $\phi$ 

 $L_h$ : Fator de polarização de Lorentz, polarização e fatores de multiplicidade

A<sub>h</sub>: Correção de absorção

 $P_h$ : função de orientação preferencial

C : fator de correções especiais (não linearidade, eficiencias, correção de absorção especial, extinções, etc)

 $F_h$ : fator de estrutura

 $\Omega(T_i - T_{\phi,h})$ : função do perfil das reflexões que modela efeitos instrumentais e da amostra

b<sub>i</sub>: intensidade do background

 $y_{0,i}$ : Dado experimental observado no ângulo  $2\theta_i$ 

 $\langle y_{0,i} \rangle$ : Valor esperado de  $y_{0,i}$ 

 $\sigma[y_{O,i}]$ : incerteza padrão para cada dado experimental

wi: fator ponderado no ajuste

O algoritmo de minimização também contempla o cálculo de critérios de natureza estatística como são o  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $R_p$  e qui-quadrado ( $\chi^2$ ), mostrados nas Equações 2.8-2.11 <sup>13,14</sup>.  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  e  $\chi^2$  são usados (i) para acompanhar sua diminuição durante o ajuste do modelo aos dados experimentais, pois elevados valores de  $\chi^2$  são um indicativo de que o modelo não está considerando alguns fatores experimentais, por

exemplo, erros sistemáticos, e (ii) para comparar entre modelos cristalográficos ajustados para um mesmo difratograma experimental de raios X<sup>13</sup>.

Para definir se um refinamento descreve perfeitamente o difratograma de raios X deve ser considerado que o  $\chi^2$  não deve ser menor que 1 e que o  $R_{wp}$  não deve ser menor que o  $R_{exp}$  <sup>13</sup>. Apesar de na literatura ser comum encontrar valores para o  $\chi^2$  entre 1 e 2, como usado no trabalho de Shaheen *et al.* <sup>15</sup>, e de 10 para o  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  e  $R_p$ , como observado no trabalho de Macquart *et al.* <sup>16</sup>, o que corroboraria a qualidade do refinamento, Toby <sup>13</sup> destacou que não tem como estabelecer uma exata descrição dos dados experimentais pelo modelo cristalográfico apenas observado os valores de  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  e  $\chi^2$ . O valor de  $\chi^2$ , por exemplo, pode ser o resultado de outros fatores, a seguir <sup>13</sup>:

a.-  $\chi^2$  menor que 1 pode indicar que (i) as incertezas padrão podem estar superestimadas ou que (ii) o modelo está ajustando ruído devido ao fato de estar constituído por vários parâmetros.

b.- Caso  $\chi^2$  tende a ser igual a 1 não pode-se estabelecer que o modelo está ajustando corretamente aos dados experimentais, pois (i) muitos modelos podem produzir ajustes com valores similares de  $\chi^2$ , ou (ii) devido ao enfoque cristalográfico não ser muito complexo, que por sua vez é produzido pela insuficiente quantidade de dados experimentais. Por exemplo, se os valores dos dados correspondentes ao "background" ou linha base possuem uma grande intensidade relativa, baixos valores não apenas de  $\chi^2$  mas também de R<sub>wp</sub> serão obtidos mesmo tendo um modelo errado da estrutura.

c.- No caso do  $\chi^2$  ser muito maior que 1, isto pode ser um indicativo que (i) o modelo cristalográfico está correto, as incertezas padrão no entanto podem estar subestimadas, (ii) existem erros sistemáticos nos dados que não são modelados, (iii) o modelo está errado, (iv) os dados experimentais foram coletados com elevados tempos de contagem, pois pequenas imperfeições chegam a ser mais evidentes na medida em que os picos experimentais possuem grande intensidade, (v) houve melhora na resolução do difratograma experimental, que pode ser atingido com difratômetros avançados, *i.e.*, difratômetros com radiação CuK $\alpha$  mais intensa (40 kV e 20 mA), que por sua vez também pode aumentar o valor do R<sub>wp</sub>. Para os casos (iv) e (v), são obtidos modelos significativamente mais precisos. Cabe ressaltar que o tempo de contagem é definido como o número de vezes que o valor da intensidade é adquirido em cada segundo, para uma mesma posição 20 do difratograma de raios X. Por exemplo, uma contagem de 6 segundos indica que serão coletados 6 valores de intensidade, cada valor em um segundo, e os seis valores para cada posição 20. Além disso, as intensidades das reflexões aumentam com o tempo de contagem.

Assim sendo, para avaliar se o refinamento de Rietveld é de qualidade, é de grande importância não apenas observar os critérios de discrepância da análise de Rietveld (no caso  $R_{wp}$ ,  $R_{exp} e \chi^2$ ), mas também a concordância do modelo da estrutura cristalina do material com a composição química experimental bem como a verificação em um gráfico do ajuste entre as intensidades calculadas e experimentais do difratograma de raios X<sup>13</sup>.

No caso do software Fullprof 3.0, adicionalmente tem que se mostrar uma mensagem indicando que a convergência entre o modelo e os dados experimentais foi atingida, a mesma é independente dos valores dos fatores R e  $\chi^2$ . A Figura 2.6 apresenta a mensagem de convergência no software Fullprof 3.0.



Figura 2.6. Convergência do refinamento no programa Fullprof 3.0.

#### 2.3.2 Medidas de magnetização

A magnetização é definida como o momento magnético dividido pelo volume da amostra. O momento magnético em um átomo por sua vez é associado com os elétrons que giram ao redor do núcleo, e se encontra ao longo da mesma direção do momento angular do elétron, sendo proporcional a essa magnitude. A razão entre a magnetização e o campo magnético externo é denominada de susceptibilidade magnética <sup>17</sup>.

A magnetização possui unidades de emu cm<sup>-3 18</sup> ou simplesmente emu, como obtido de forma experimental pelo equipamento Superconductive Quantum Interference Device ou SQUID, cuja forma de aquisição de medidas de magnetização será tratada em detalhe no Capítulo 4. O "emu" é a abreviação em inglês de "unidades eletromagnéticas". A susceptibilidade molar possui unidades de emu mol<sup>-1</sup> Oe<sup>-1 18</sup>. Já na química, a susceptibilidade é reportada em emu mol<sup>-1 19</sup>.

Huang *et al.*<sup>12</sup> usaram medidas de magnetização para o sistema  $Sr_2MMoO_6$  (M igual a Co ou Ni), sendo determinado um comportamento antiferromagnético (AFM) na curva de susceptibilidade molar vs. temperatura, com temperatura de Néel igual a 37 K e 80 K para o  $Sr_2CoMoO_6$  e o  $Sr_2NiMoO_6$ , respectivamente. Estes autores determinaram a presença de pares de octaedros  $Co^{2+}/Mo^{6+}$  e  $Ni^{2+}/Mo^{6+}$ , o que é característico da estrutura de perovskita dupla ordenada.

De acordo com o comportamento dos spins dos elétrons desemparelhados em presença de um campo magnético externo é definido se um material possui comportamento paramagnético (PM) ou AFM. Vale ressaltar que o spin dos elétrons desemparelhados é o giro dessas partículas carregadas negativamente representado pela rotação sobre seu próprio eixo <sup>20</sup>. Nos materiais com comportamento PM, como os sais de metais de transição, os spins dos elétrons desemparelhados dos íons metálicos podem apresentar: (i) ligeiro alinhamento em presença de campo magnético externo, ou (ii) orientação aleatória em alta temperatura com diminuição da susceptibilidade magnética, obedecendo a lei de Curie. Nos materiais AFMs, os spins mostram arranjos antiparalelos, *i.e.*, alinhamentos paralelos e opostos um em relação ao outro, produzindo momento magnético nulo em ausência de campo magnético externo. Neste último caso, a susceptibilidade magnética apresenta pequenos valores e é independente do campo magnético externo, apresentando um valor máximo denominado de ponto de Néel (T<sub>N</sub>),

próximo da temperatura de transição. Em elevadas temperaturas, os materiais AFMs apresentam um comportamento PM, obedecendo a lei de Curie-Weiss<sup>21</sup>.

Na literatura pode-se observar a caracterização da perovskita dupla ordenada  $La_2NiTiO_6$  e a perovskita simples  $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_3$  com medições magnéticas <sup>10,11</sup>, as quais são apresentadas na Figura 2.7. A susceptibilidade molar vs. temperatura para cada amostra é diferente, o qual é um indicativo de que apesar das estequiometrias e das espécies químicas serem iguais, existe uma diferença de arranjo cristalino para cada tipo de perovskita. Uma vez que a perovskita dupla  $La_2NiTiO_6$  foi sintetizada nesta tese, será tratada em detalhe no Capítulo 4.



**Figura 2.7.** Variação da susceptibilidade magnética em relação à temperatura para o (a) LaNi<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub><sup>10</sup> e para o (b) La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub><sup>11</sup>.

#### 2.4. Usos e aplicações

As perovskitas duplas apresentam propriedades químicas e físicas interessantes, por exemplo, a supercondutividade, ferroeletricidade, antiferroeletricidade, piezeletricidade, várias propriedades magnéticas como a magnetorresistência colossal <sup>22</sup>, e propriedades óticas ou uma combinação de interações magnéticas e elétricas <sup>4,8,23</sup>.

No campo acadêmico e industrial, a aplicação desses compostos como diodos emissores de luz, mais conhecidos como LEDs <sup>24</sup>, é de grande interesse. Estes compostos também têm sido usados como componentes da célula a combustível de óxido sólido, tanto como ânodo <sup>25</sup> quanto como cátodo <sup>26</sup>.

Na área de catálise, estes óxidos têm sido usados em reações de oxidação catalítica do metano para geração de potência e controle de poluição ambiental, cuja atividade tem a ver com a presença de espécies de oxigênio da rede na superfície catalítica (síntese do  $Sr_2Mg_{1-x}Fe_xMoO_{6-\delta}$  por Li *et al.*<sup>27</sup>) ou a vacâncias de oxigênio presentes na estrutura cristalina, introduzidas durante a preparação do catalisador (síntese do sistema catalítico A<sub>2</sub>FeMoO<sub>6- $\delta$ </sub> (A igual a Ca, Sr e Ba) por Falcón *et al.*<sup>3</sup>).

Yin e Hong <sup>28</sup> sintetizaram o sistema  $(La_{0,5}Sr_{0,5})_2$ FeNiO<sub>6- $\delta$ </sub> para ser usado em reações de oxidação parcial do metano para produção de gás de síntese. Estes autores estabeleceram que as propriedades catalíticas deste material são associadas à presença de pequenas quantidades de SrCO<sub>3</sub> e clusters de níquel metálico não maiores que 5 nm.

Campbell <sup>29</sup> sintetizou o sistema LaCaMnCoO<sub>6</sub> para ser aplicado em reações de acoplamento oxidativo do metano. Iwakura *et al.* <sup>30</sup> sintetizaram o sistema La<sub>2</sub>ZnTiO<sub>6</sub> para ser aplicado em fotocatálise. Em ambos os casos as atividades das perovskitas duplas foram associadas com suas propriedades redox.

Em relação aos materiais testados na reforma a vapor de metano tem-se o trabalho de Huang *et al.*<sup>12</sup>, que sintetizaram o sistema  $Sr_2MMoO_6$ , onde M é igual a Co ou Ni, para serem usados como ânodos de célula à combustível de óxido sólido (SOFC) com CH<sub>4</sub> ligeiramente úmido (contendo 3 % H<sub>2</sub>O) usado como combustível e operando em 800 °C. Antes da realização dos testes, a célula a combustível foi submetida a um processo de redução usando uma mistura de 5 % H<sub>2</sub>/Ar em 800 °C por 20 h para reduzir o ânodo, com posterior purga com o combustível.

A melhor performance em termos de densidade de potência foi observada para a ânodo composto por  $Sr_2CoMoO_6$ , o que por sua vez foi inicialmente atribuído à atividade do  $Co^0$  para a reação de reforma a vapor de metano. Em relação ao  $Sr_2NiMoO_6$ , a menor densidade de potência foi relacionada, inicialmente, à tendência de formação de coque do Ni<sup>0</sup> formado da perovskita dupla ordenada contendo esse metal. Nesse caso também o efeito é atribuído à preferência do sítio octaédrico para o Ni no sistema  $Sr_2MMoO_6$ , sendo M igual a Ni ou Co, o que por sua vez impediria o normal desenvolvimento da redução do níquel. No entanto, para o  $Sr_2CoMoO_6$  e o  $Sr_2NiMoO_6$ , foram observadas fases cristalinas de  $SrCO_3$  e  $SrMoO_4$  após os testes de estabilidade, que provavelmente causam a queda da densidade de potência fornecida pela célula, o que por sua vez não permitiu estabelecer com clareza a reação catalítica superficial responsável para o fornecimento da densidade de potência da SOFC.

Assim sendo, os autores não atribuíram a densidade de potência fornecida pela célula a combustível ao arranjo estrutural tipo rock salt de qualquer perovskita dupla compondo os ânodos desse dispositivo; a densidade de potência foi relacionada com a atividade para a reforma a vapor de metano do  $\text{Co}^0$  ou do  $\text{Ni}^0$  formados na etapa de redução do ânodo, que por sua vez fornece hidrogênio que reage com as espécies  $O^{2-}$  no ânodo, que produz eletricidade. Além disso, a performance do  $\text{Ni}^0$  e do  $\text{Co}^0$  para a reação de SRM pode estar sendo influenciada por um mecanismo de bloqueio de sítios ativos pelas fases cristalinas de SrCO<sub>3</sub> e SrMoO<sub>4</sub>, que explicaria a queda de densidade de potência observada para os ânodos Sr<sub>2</sub>CoMoO<sub>6</sub> e o Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6</sub>.

#### 2.5. Métodos de preparação de perovskitas duplas

#### 2.5.1 Método de reação em estado sólido

É a técnica mais amplamente usada na literatura para a obtenção de perovskitas duplas. Consiste na mistura de óxidos, hidróxidos ou carbonatos dos componentes do material em proporções adequadas e posterior aplicação do tratamento térmico em etapas. Esta técnica é caracterizada pelo emprego de elevadas temperaturas em períodos prolongados.

Por exemplo, Ezzahi *et al.* <sup>23</sup> empregaram o método de reação em estado sólido para sintetizar perovskitas duplas do sistema BaSrMWO<sub>6</sub> (M é igual a Ni, Co ou Mg) no qual foram usados como materiais de partida óxidos, hidróxidos e carbonatos dos componentes dos materiais sintetizados. A reação em estado sólido é desenvolvida nas etapas a seguir: (i) aquecimento dos precursores a 400-600 °C, (ii) tratamento acima de 800 °C para a obtenção de pellets ou os precursores moídos, com o intuito de melhorar a homogeneidade da mistura e para permitir a decomposição dos carbonatos, e (iii) recozimento das amostras a 1100 °C por 24 h.

Depois do método de reação em estado sólido, o método sol-gel é o mais usado na obtenção de perovskitas duplas. Os materiais de partida podem ser soluções aquosas de precursores inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Ocorre em três etapas <sup>31,32</sup>.

- 1. Inicialmente ocorre a hidrólise dos precursores para formar monômeros reativos.  $M(OR)_n + mH_2O \rightarrow \cdots M(OR)_{n-m}(OH)_m + ROH$  Reação 2.1
- Ocorrência de policondensação dos monômeros para formar cadeias longas, se obtendo o sol.

$$2M(OR)_{n-m}(OH)_m \to \dots (OR)_{n-m}M - O - (OR)_{n-m} + HOH ou \qquad \text{Reação } 2.2$$

 $(OR)_{n-1}M - (OR) + (OH) - M(OR)_{n-1} \rightarrow \cdots (OR)_{n-1}M - O - M(OR)_{n-1} + ROH$ 

#### Reação 2.3

 Polimerização e posterior formação de um polímero de três dimensões, como indicado na Figura 2.8.





Usando este método, Huang *et al.*<sup>12</sup> obtiveram perovskitas duplas do sistema  $Sr_2MMoO_6$ , (M é igual a Co ou Ni). Outro exemplo é a obtenção das perovskitas duplas do sistema  $Sr_2Ca_{1-2x}Eu_xNa_xMoO_6$ , sendo usado o ácido cítrico como agente quelante dos íons<sup>24</sup>.

#### 2.5.3 Método do complexo polimerizável

O método do complexo polimerizável, também conhecido como método de Pechini, é uma variação sutil do método sol-gel. Embora pouco usado na obtenção de perovskitas duplas, este método é muito usado na obtenção de perovskitas simples, como pode ser evidenciado na literatura. De acordo com Pechini <sup>33</sup>, a aplicação deste método diminui a temperatura do tratamento térmico em relação à temperatura usada no método de reação em estado sólido.

Este método é fácil de ser aplicado, pois emprega reagentes de baixo custo, não requer atmosfera inerte, e permite atingir os produtos desejados mesmo sem controle minucioso do método de síntese. Este método ocorre em quatro etapas <sup>34</sup>:

- Formação de compostos estáveis contendo os íons metálicos, o que ocorre por quelação dos metais presentes em solução usando um ácido orgânico, por exemplo, o ácido cítrico em excesso;
- Polimerização dos quelatos básicos, que se produz após adição de um diol, por exemplo, o etilenoglicol, que induz a reação de poliesterificação entre o ácido orgânico em excesso e o diol;
- Formação de uma resina de elevada massa molecular, que se dá após aquecimento do poliéster formado, e;
- 4. Finalmente, a resina é submetida a vários tratamentos térmicos para obter o material desejado.

As etapas descritas anteriormente são indicadas na Figura 2.9.

Como exemplos do uso desta técnica temos o trabalho de Rodríguez *et al.*<sup>11</sup> que usaram uma razão de ácido cítrico:etilenoglicol de 1:1 na obtenção de perovskitas duplas do sistema  $La_2MTiO_6$  (M é igual a Co ou Ni) e o trabalho de Yin e Hong <sup>28</sup>, que usaram o método de Pechini modificado para obter a perovskita dupla ( $La_{0.5}Sr_{0.5}$ )<sub>2</sub>FeNiO<sub>6- $\delta$ </sub>, sendo usada a glicina ao invés do etilenoglicol em uma proporção ácido cítrico:glicina de 1:1.



**Figura 2.9.** Ocorrência da formação da resina pelo método do complexo polimerizável <sup>34,35</sup>

#### 2.5.4 Método hidrotérmico

Este método é caracterizado pelo uso de água a elevadas pressões e temperaturas. É usado o efeito combinado do solvente, da pressão e temperatura para favorecer a formação de uma fase cristalina desejada, o que permite obter produtos cristalinos de elevada pureza <sup>32,36</sup>. As características do método hidrotérmico em comparação aos outros métodos se apresentam a seguir <sup>36</sup>:

 Os produtos são formados diretamente da solução, e dependendo da temperatura do processo hidrotérmico, podem ser evitadas etapas como a moagem, calcinação e cristalização;

- O tamanho de partícula pode ser controlado com a temperatura do processo hidrotérmico;
- Pode ser controlada a forma das partículas de acordo com o tipo de precursor do metal empregado;
- 4. Pode-se controlar a química da reação, composição, a estequiometria, etc., e;
- 5. Os pós são altamente reativos à sinterização.

Inicialmente os precursores dos metais são hidrolisados (Reação 2.4) e posteriormente desidratados para formar óxidos dos metais precursores (Reação 2.5). Cabe ressaltar que após a formação do óxido metálico no processo, podem ser produzidos metais por tratamento com hidrogênio <sup>37</sup>.

$$ML_x + xH_2O \rightarrow M(OH)_x + xHL$$
 Reação 2.4

$$M(OH)_x \to MO_{x/2} \downarrow + \frac{x}{2}H_2O$$
 Reação 2.5

Onde  $L = (NO^{-})_3$ ,  $CH_3COO^{-}$  ou outro ânion; M = metal

No método hidrotérmico, à medida que a água atinge a temperatura crítica, é observado que a concentração de íons OH<sup>-</sup> aumenta e a constante dielétrica do sistema diminui, favorecendo a hidrólise do precursor metálico de acordo com a Reação 2.4, o que aumenta a formação do óxido <sup>37</sup>.

Como aplicações do método hidrotérmico tem-se o trabalho de Zhang *et al.* <sup>38</sup>, que sintetizaram perovskitas duplas do sistema RSrMnFeO<sub>6</sub> (R é igual a La, Pr, Nd, Sm) usando um reator autoclave a 260 °C por 2-3 dias, obtendo produtos com uma boa cristalização.

#### 2.6. Referências bibliográficas

- MAGALHÃES, R.N.S.H. Emprego de óxidos do tipo perovskita La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (M = Ce, Sr) na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (SELOX). 2010. 183 f. Tese (Doutor em Ciências)-COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- CHRONEOS, A.; VOVK, R.V.; GOULATIS, I.L.; GOULATIS, L.I. Oxygen Transport in Perovskite and Related Oxides: A Brief Review. J. Alloys Compd., v. 494, n. 1–2, p. 190–195. 2010.

- FALCÓN, H.; BARBERO, J.A.; ARAUJO, G.; CASAIS, M.T.; MARTÍNEZ-LOPE, M.J.; ALONSO, J.A.; FIERRO, J.L.G. Double Perovskite Oxides A<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub> (A=Ca, Sr and Ba) as Catalysts for Methane Combustion. Appl. Catal. B Environ., v. 53, n. 1, p. 37–45. 2004.
- 4. ANDERSON, M.T.; GREENWOOD, K.B.; TAYLOR, G.A.; POEPPELMEIER, K.R. B-Cation Arrangements in Double Perovskites. **Prog. Solid State Chem.**, v. 22, n. 3, p. 197–233. 1993.
- GOODENOUGH, J.B. Electronic and Ionic Transport Properties and Other Physical Aspects of Perovskites. **Reports Prog. Phys.**, v. 67, n. 11, p. 1915–1993. 2004.
- 6. KING, G.; WOODWARD, P.M. Cation Ordering in Perovskites. J. Mater. Chem., v. 20, n. 28, p. 5785-5796. 2010.
- CORRÊA, H.P.S.; CAVALCANTE, I.P.; SOUZA, D.O.; SANTOS, E.Z.; ORLANDO, M.T.D.; BELICH, H.; SILVA, F.J.; MEDEIRO, E.F.; PIRES, J.M.; PASSAMAI, J.L.; MARTINEZ, L.G.; ROSSI, J.L. Synthesis and Structural Characterization of the Ca<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub> Double Perovskite. Cerâmica, v. 56, n. 338, p. 193–200. 2010.
- 8. SHAHEEN, R.; BASHIR, J. Ca<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub>: A New Monoclinically Distorted Double Perovskite. **Solid State Sci.**, v. 12, n. 8, p. 1496–1499. 2010.
- 9. KUZMANY, H. Solid-State Spectroscopy: An Introduction. 2 ed. Springer, 2009. ISBN: 9783642014789.
- RODRÍGUEZ, E.; ÁLVAREZ, I.; LÓPEZ, M.L.; VEIGA, M.L.; PICO, C. Structural, Electronic, and Magnetic Characterization of the Perovskite LaNi<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0≤x≤1/2). J. Solid State Chem., v. 148, n. 2, p. 479–486. 1999.
- 11. RODRÍGUEZ, E.; LÓPEZ, M.L.; CAMPO, J.; VEIGA, M.L.; PICO, C. Crystal and Magnetic Structure of the Perovskites  $La_2MTiO_6$  (M = Co, Ni). J. Mater. Chem., v. 12, n. 9, p. 2798–2802. 2002.
- HUANG, Y.-H.; LIANG, G.; CROFT, M.; LEHTIMÄKI, M.; KARPPINEN, M.; GOODENOUGH, J.B. Double-Perovskite Anode Materials Sr<sub>2</sub>MMoO<sub>6</sub> (M = Co, Ni) for Solid Oxide Fuel Cells. Chem. Mater., v. 21, n. 11, p. 2319–2326. 2009.
- 13. TOBY, B.H. R Factors in Rietveld Analysis: How Good Is Good Enough?. **Powder Diffr.**, v. 21, n. 1, p. 67–70. 2006.
- 14. RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. An Introduction to the Program Fullprof 2000. O programa completo e a documentação podem ser obtidos em <a href="http://www.ill.eu/sites/fullprof/">http://www.ill.eu/sites/fullprof/</a>. Acesso em: 04 de julho de 2016.

- 15. SHAHEEN, R.; BASHIR, J.; KHAN, M.N.; RAUF, R.; SIDDIQUE, M. The Crystal Structure of SrLaFeRuO<sub>6</sub>: A New Double Perovskite Oxide. **Solid State Sci.**, v. 10, n. 10, p. 1408–1411. 2008.
- MACQUART, R.B.; ZHOU, Q.; KENNEDY, B.J. Structural Investigation of Sr<sub>2</sub>LiReO<sub>6</sub>. Evidence for a Continuous Tetragonal-Cubic Phase Transition. J. Solid State Chem., v. 182, n. 7, p. 1691–1693. 2009.
- BLUNDELL, S. Magnetism in Condensed Matter. Great Britain: Oxford University Press, 2001. (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics). ISBN: 0198505922; 0198505914.
- 18. CULLITY, B.D.; GRAHAM, C. D. Introduction to Magnetic Materials. 2 ed. United States of America: Wiley-IEEE Press, 2009. ISBN: 978-0-471-47741-9.
- YAMAUCHI, J. Fundamentals of Magnetism. In: LIKHTENSHTEIN, G.I.; YAMAUCHI, J.; NAKATSUJI, S.; SMIRNOV, A.I.; TAMURA, R. Nitroxides: Applications in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science. Federal Republic of German: Wiley-VCH, 2008. p. 1-46. ISBN: 978-3-527-31889-6.
- 20. EATON, J.R. Electrons, Neutrons and Protons in Engineering. Pergamon Press, 2013. (International series of monographs on interdisciplinary and advanced topics in science and engineering). v. 2.
- 21. NEWNHAM, R.E. Properties of Materials : Anisotropy, Symmetry, Structure: Anisotropy, Symmetry, Structure. Great Britain: Oxford, 2004. ISBN: 0198520751; 019852076x.
- GREEDAN, J. E. Geometrically Frustrated Magnetic Materials. In: BRUCE, D.W.; O'HARE, D.; WALTON, R.I. (Eds.). Functional Oxides. Cornwall: Wiley, 2010. p. 41-118. (Inorganic Materials Series). ISBN: 9780470997505.
- EZZAHI, A.; MANOUN, B.; IDER, A.; BIH, L.; BENMOKHTAR, S.; AZROUR, M.; AZDOUZ, M.; IGARTUA, J.M. LAZOR, P. X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy Studies of BaSrMWO<sub>6</sub> (M=Ni, Co, Mg) Double Perovskite Oxides. J. Mol. Struct., v. 985, n. 2-3, p. 339–345. 2011.
- 24. XIA, Z.; SUN, J.; DU, H.; CHEN, D.; SUN, J. Luminescence Properties of Double-Perovskite Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1-2x</sub>Eu<sub>x</sub>Na<sub>x</sub>MoO<sub>6</sub> Red-Emitting Phosphors Prepared by the Citric Acid-Assisted Sol-Gel Method. **J. Mater. Sci.**, v. 45, n. 6, p. 1553–1559. 2010.
- 25. LI, C.; WANG, W.; ZHAO, N.; LIU, Y.; HE, B.; HU, F.; CHEN, C. Structure Properties and Catalytic Performance in Methane Combustion of Double Perovskites Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>MoO<sub>6-δ</sub>. Appl. Catal. B Environ., v. 102, n. 1-2, p. 78– 84. 2011.
- 26. DENG, Z.Q.; SMIT, J.P.; NIU, H.J.; EVANS, G.; LI, M.R.; XU, Z.L.; CLARIDGE, J.B.; ROSSEINSKY, M.J. B Cation Ordered Double Perovskite Ba<sub>2</sub>CoMo<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> As a Potential SOFC Cathode. **Chem. Mater.**, v. 21, n. 21, p. 5154–5162. 2009.

- 27. LI, C.; WANG, W.; XU, C.; LIU, Y.; HE, B.; CHEN, C. Double Perovskite Oxides Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>MoO<sub>6-δ</sub> for Catalytic Oxidation of Methane. J. Nat. Gas Chem., v. 20, n. 4, p. 345–349. 2011.
- 28. YIN, X.; HONG, L. Partial Oxidation of Methane to Syngas over the Catalyst Derived from Double Perovskite  $(La_{0.5}Sr_{0.5})_2$ FeNiO<sub>6- $\delta$ </sub>. Appl. Catal. A Gen., v. 371, n. 1–2, p. 153–160. 2009.
- 29. CAMPBELL, K.D. Layered and Double Perovskites as Methane Coupling Catalysts. Catal. Today, v. 13, n. 2–3, p. 245–253. 1992.
- IWAKURA, H.; EINAGA, H.; TERAOKA, Y. Photocatalytic Properties of Ordered Double Perovskite Oxides. J. Nov. carbon Resour. Sci., v. 3, p. 1–5. 2011.
- 31. HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Química Nova**., v. 18, n. 2, p. 171–180. 1995.
- 32. VIJATOVIĆ, M.M.; BOBIĆ, J.D.; STOJANOVIĆ, B.D. History and Challenges of Barium Titanate: Part I. Sci. Sinter., v. 40, n. 2, p. 155–165. 2008.
- 33. PECHINI, M.P. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. US3330697 A, 26 ago. 1963, 11 jul. 1967.
- 34. PETRYKIN, V.; KAKIHANA, M. Chemistry and Applications of Polymeric Gel Precursors. In: SAKKA, S. (Ed.). Handbook of Sol-gel Science and Technology: Processing, Characterization, and Applications. United States of America: Kluwer Academic Publishers, 2005. v. 1. p. 77-104. ISBN: 1402079664.
- 35. JANA, P.; O'SHEA, V.A.P.; CORONADO, J.M.; SERRANO, D.P. Cobalt Based Catalysts Prepared by Pechini Method for CO<sub>2</sub>-Free Hydrogen Production by Methane Decomposition. Int. J. Hydrogen Energy, v. 35, n. 19, p. 10285–10294. 2010.
- 36. SŌMIYA, S.; ROY, R. Hydrothermal Synthesis of Fine Oxide Powders. **Bull.** Mater. Sci., v. 23, n. 6, p. 453–460. 2000.
- 37. FANG, Z. Rapid Production of Micro- and Nano-particles using Supercritical Water. Springer, 2010. ISBN: 978-3-64212986-5.
- 38. ZHANG, G.-H.; YUAN, H.-M.; CHEN, Y.; LI, W.-J.; YANG, M.-Q.; FENG, S.-H. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Double Perovskites RSrMnFeO<sub>6</sub> (R=La, Pr, Nd, Sm). Chem. Res. Chinese Univ., v. 26, n. 4, p. 517–521. 2010.

## Capítulo 3

# Produção de gás de síntese a partir do metano

#### 3.1. Reforma a vapor de metano

A reação de reforma a vapor do metano (SRM:  $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$ , Reação 1.1) é o processo industrial mais utilizado para a produção de gás de síntese, como visto no Capítulo 1. Apesar de já ser um processo bem estabelecido, alguns desafios ainda existem, principalmente em relação à desativação dos catalisadores. Devido às altas temperaturas envolvidas, os catalisadores a base de níquel podem sofrer severa sinterização, além de deposição de resíduos de carbono. Nesse capítulo será dado enfoque nessa reação, já que foi objeto de estudo na presente tese.

#### 3.1.1. Análise termodinâmica da reação de SRM

Na reação de SRM é observada a presença de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, C(s) e radicais como H, O, HO<sub>2</sub>, HCO, CH ou CH<sub>2</sub>, (C(s) é o carbono em estado sólido), o que pode ser representado pela reação  $3.1^{-1}$ :

 $CH_4 + \beta H_2O \rightarrow Produtos$ 

Reação 3.1

Onde  $\beta$  é o coeficiente estequiométrico do vapor de água.

A composição molar em equilíbrio dos reagentes e produtos da reação de SRM como uma função da temperatura é indicada na Figura 3.1. Estes valores foram

encontrados aplicando o enfoque de minimização da energia livre de Gibbs dos reagentes e produtos, usando o software AspenPlus para a sua resolução <sup>1</sup>. Foi considerado que  $\beta$  possuía valores desde 0,6 até 3. A concentração dos radicais foi muito pequena em comparação à concentração dos produtos e reagentes, portanto foram descartados da análise. Na Figura 3.1 também é indicada a formação de carbono sólido, cuja escala é mostrada na parte direita do gráfico <sup>1</sup>.



**Figura 3.1.** Efeito da temperatura na composição molar em equilíbrio dos reagentes e produtos da reação de SRM. P = 1 bar,  $H_2O/CH_4=1^{-1}$ .

A temperatura de reação afeta a composição e a conversão de equilíbrio, como visto na Figura 3.1. Por exemplo, uma mudança de temperatura de 600 °C para 800 °C muda a conversão de 0,56 para 0,90. A temperatura de reação também afeta a formação de carbono sólido. Por exemplo, é observado que para temperaturas menores que 850 °C ocorre a formação de carbono, o que sugere que para evitar sua formação é preciso uma temperatura de operação maior que 850 °C <sup>1</sup>.

O efeito da razão  $H_2O/CH_4$  e da temperatura na formação de carbono é indicado na Figura 3.2. Pode-se observar uma região limitada por linhas tracejadas e sólidas para o carbono em estado sólido. Além disso, é indicado que o ponto de início da formação de carbono se desloca para valores menores de  $H_2O/CH_4$  na medida em que a temperatura de reação aumenta. Por exemplo, para um incremento da temperatura de 600 °C a 800 °C, a região de formação de carbono desloca-se de um valor da razão  $H_2O/CH_4$  de 1,4 até 1, o que demonstra que a formação de carbono pode ser evitada com o aumento da razão  $H_2O/CH_4$  e/ou a temperatura. Além disso, valores altos da razão  $H_2O/CH_4$  aumentam a produção de hidrogênio e diminuem a de monóxido de carbono<sup>1</sup>.



**Figura 3.2.** Efeito combinado da razão  $H_2O/CH_4$  e temperatura de reação na formação de carbono. P = 1 bar, (----)600 °C. (-----)700 °C. (-----)800 °C<sup>1</sup>.

De acordo com a Figura 3.3, um aumento da razão  $H_2O/CH_4$  incrementa a conversão, como pode ser observado para as três temperaturas avaliadas. Para a temperatura de 600 °C, a conversão obtida não chega a atingir altos valores, mesmo para razão  $H_2O/CH_4$  de 3, que é o maior valor entre os avaliados. Já uma conversão de 95 % é atingida para valores da razão  $H_2O/CH_4$  maiores que 2,5 ou 1,2 para 700 °C ou 800 °C, respectivamente. Assim sendo, há um efeito combinado da razão  $H_2O/CH_4$  e da temperatura de reação sobre a conversão <sup>1</sup>.

É conhecido que a pressão afeta a conversão de equilíbrio da reação de SRM, pois um incremento no valor dessa variável diminui a fração molar do H<sub>2</sub>, do CO e a conversão, enquanto favorece o aumento da fração molar de H<sub>2</sub>O (Figura 3.4). Consequentemente, é desejável manter essa variável em um valor tão baixo quanto possível. No entanto, à medida que o valor da pressão é reduzido, a fração molar de carbono aumenta <sup>1</sup>.



**Figura 3.3.** Efeito combinado da razão  $H_2O/CH_4$  e a temperatura de reação na conversão. P = 1 bar, (----)600 °C. (-----)700 °C. (-----)800 °C<sup>1</sup>.



**Figura 3.4.** Efeito da pressão na composição em equilíbrio e na conversão da reação de SRM. Temperatura de reação = 700 °C.  $H_2O/CH_4 = 1^{-1}$ .

Finalmente, uma combinação da temperatura de reação, da pressão e da razão  $H_2O/CH_4$  pode ajudar a determinar as condições de operação da reação que permitam obter uma elevada conversão sem a formação de carbono, para temperaturas de reação relativamente menores <sup>1</sup>.

Uma vez que o objetivo da presente tese é dar destaque para o catalisador na reação de SRM, será investigada toda a faixa de temperatura das correspondentes atividades até os limites de operação do equipamento (1000 °C), utilizando, inicialmente, valor da razão  $H_2O/CH_4$  igual a 1 e pressão atmosférica.

#### 3.1.2. Mecanismo de reação da SRM

Bengaard *et al.* <sup>2</sup> reportaram que na reação de SRM o  $CH_4$  é dissociado na superfície do níquel, formando hidrogênio molecular e carbono, que por sua vez reage com água para formar hidrogênio molecular adicional e monóxido de carbono.

Em perfeito acordo com o que estabeleceu Bengaard *et al.*<sup>2</sup>, Rostrup-Nielsen *et al.*<sup>3</sup> reportaram em um gráfico a energia dos intermediários sobre os planos Ni(111) e Ni(211) e as barreiras de ativação separando os intermediários ao longo da reação, que foram determinadas a partir de cálculos de teoria de densidade funcional (DFT-"Density functional theory"), como apresentado na Figura 3.5. Os planos Ni(111) e Ni(211), também chamados de sítios empacotados (close-packed) e sítios degrau (step sites), respectivamente <sup>3</sup>, são mostrados na Figura 3.6. As estruturas dos intermediários da reação formados no plano Ni(111) são mostradas na Figura 3.7.

Cabe ressaltar que todas as energias da Figura 3.5 são dadas para a situação em que os reagentes se encontram na fase gasosa e que a superfície metálica está limpa, *i.e.*, não participou ainda da reação, e que o valor final da energia de reação, que é o ponto final do perfil da Figura 3.5, correspondente a um valor de 292 kJ mol<sup>-1</sup> chega a ser igual a 230 kJ mol<sup>-1</sup> após a conversão em entalpia de reação a 298 K, o que por sua vez está comparável com o valor experimental de 206 kJ mol<sup>-1 3</sup>.

Em relação à Figura 3.7, com exceção da estrutura correspondente ao  $CH_4$  (gás), onde pode ser observada a aproximação da molécula do metano ao Ni(111), o fundo escuro para as figuras correspondentes a todos os intermediários representam o Ni(111).



**Figura 3.5.** Energias calculadas ao longo do caminho da reação para a reforma a vapor sobre o Ni (111) e Ni (211)<sup>3</sup>.



**Figura 3.6.** Planos do Ni(111) e do Ni(211) usados nos estudos de DFT da energia de cada etapa do mecanismo de reação e a energia sobre os sítios empacotados e sítios degrau (Figura 3.5)  $^4$ .



**Figura 3.7.** Estruturas calculadas de intermediários e estados de transição para todos os processos elementares na transformação do  $CH_4$  em C adsorvido e H sobre o plano superficial Ni(111)<sup>3</sup>.

Os sítios degrau são mais ativos que os sítios empacotados. Todos os intermediários também são muito mais fortemente ligados aos sítios degrau que aos sítios empacotados. Portanto, deveria haver dois caminhos diferentes de reação, um com baixa barreira de ativação associada aos degraus e outro com os sítios empacotados, que por sua vez é caracterizado por uma barreira energética alta. No entanto, uma vez que se tem mais sítios empacotados do que sítios degrau e que o recobrimento dos sítios empacotados por intermediários é baixo, tem-se mais sítios ativos livres empacotados nesse mecanismo <sup>3</sup>, *i.e.*, a barreira energética da reação é majoritariamente influenciada pelos sítios empacotados.

Em acordo com o reportado por Bengaard *et al.*<sup>2</sup> e Rostrup-Nielsen *et al.*<sup>3</sup>, Wei e Iglesia <sup>5</sup> reportaram um mecanismo de reação de SRM onde o CH<sub>4</sub> decompõe até o carbono quimisorvido (C\*) através de etapas elementares consecutivas de remoção de H monomolecular, que chega a ser mais rápida na medida em que os átomos de H são retirados do CH<sub>4</sub> sobre os clusters de Ni. Essa sequência do processo leva a um baixo recobrimento de espécies CH<sub>x</sub>\* e a uma maior concentração da espécie intermediária C\*, que posteriormente é removido com H<sub>2</sub>O.

Assim sendo, existe um consenso geral na literatura acerca do mecanismo de reação de SRM. Jones *et al.*<sup>6</sup> reportaram um mecanismo detalhado, que é apresentado nas reações 3.2-3.10, indicadas a seguir:

| $CH_4(g) + 2^* \leftrightarrow (CH_3)^* + H^*,$                                 | Reação 3.2  |
|---|-------------|
| $H_2O(g) + 2^* \leftrightarrow OH^* + H^*,$                                     | Reação 3.3  |
| $OH^* + * \leftrightarrow O^* + H^*,$   | Reação 3.4  |
| $(CH_3)^* + * \leftrightarrow (CH_2)^* + H^*,$                                  | Reação 3.5  |
| $(CH_2)^* + * \leftrightarrow (CH)^* + H^*,$                                    | Reação 3.6  |
| $(CH)^{*} + {}^{*} \leftrightarrow C^{*} + H^{*},$                              | Reação 3.7  |
| $C^* + O^* \leftrightarrow CO^* + *,$   | Reação 3.8  |
| $\mathrm{H}^{*} \leftrightarrow \frac{1}{2} \mathrm{H}_{2}(\mathrm{g}) + ^{*},$ | Reação 3.9  |
| $CO^* \leftrightarrow CO(g) + *$  | Reação 3.10 |

Para determinar a etapa limitante da reação de SRM, Jones *et al.* <sup>6</sup> determinaram a energia livre de Gibbs  $(G_{x'})^{P,T}$  (Equação 3.1), sendo usado o níquel como espécie catalítica e também foram usados resultados de cálculos de DFT da energia total de cada uma das reações do mecanismo. Os resultados obtidos para várias temperaturas são mostrados na Figura 3.8.

$$(G_{x'})^{P,T} = E_{X'} + E_{ZPE} + \Delta U^{0,T} - TS^{T}$$
 Equação 3.1

Onde:

 $(G_{x'})^{P,T}$ : Energia livre de Gibbs das espécies adsorvidas sobre a superfície do metal  $E_{X'}$ : Equação para calcular a energia das espécies adsorvidas sobre a superfície do metal  $E_{ZPE}$ : Energia no ponto zero

 $\Delta U^{0,T}$ : Energia interna desde 0 K até T

S<sup>T</sup>: Entropia à temperatura T



**Figura 3.8.** Energia livre de Gibbs em cada etapa do mecanismo de reação para várias temperaturas, obtida a partir de cálculos de DFT da energia total de cada reação do mecanismo, usando o níquel como espécie metálica <sup>6</sup>.

As frequências vibracionais necessárias para a obtenção de  $E_{ZPE}$ ,  $\Delta U^{0,T} e S^{T}$  de cada reação do mecanismo são calculadas dentro da aproximação harmônica, que por sua vez considera o modo de baixa frequência de cada espécie na superfície e a rotação molecular interna ao redor das ligações em uma espécie, mas não foi considerada a entropia configuracional de cada espécie. Além disso, a determinação da mencionada frequência vibracional foi apenas calculada para a superfície de Ru{1015}, que foi assumida como a correspondente para os planos cristalográficos do Ni<sup>6</sup>.

Apesar de ter implícito uma fonte de erro por estas suposições, a dependência de cada etapa da reação com a temperatura pode ser estimada e as contribuições entrópicas de cada plano cristalográfico do níquel são muito menores em comparação às variações das energias de adsorção <sup>6</sup>.

De acordo com a Figura 3.8, em temperaturas relativamente baixas de reação, a formação de monóxido de carbono apresenta a maior barreira energética a ser ultrapassada. Já em maiores temperaturas, a maior barreira energética é representada pela dissociação do metano, pois os efeitos da entropia na etapa inicial da reação começam a ser significativas com o incremento da temperatura<sup>6</sup>.

A Figura 3.5, no entanto, sugere que as maiores barreiras energéticas são encontradas para a reação de formação de CO (C\* + O\*  $\rightarrow$  CO\* + \*) para os planos Ni(111) e Ni(211). Uma vez que a frequência aproximada na expressão de Arrhenius para a constante de velocidade k (Equação 3.2) para a primeira etapa de dissociação é muito menor que aquela para uma reação superficial, por exemplo, a formação de CO, a dissociação de CH<sub>4</sub> pode também ser a etapa lenta no processo sob algumas condições <sup>3</sup>.

$$k = ve^{-Ea/RT}$$
 Equação 3.2

Os resultados da Figura 3.8 estão em acordo com a etapa limitante da reação reportada por Wei e Iglesia <sup>5</sup>, que sugeriram que a etapa lenta da reação é a dissociação de metano, uma vez que a temperatura de reação usada por esses autores foi de 823-1023 K.

Portanto, em elevadas temperaturas de reação de SRM, a etapa determinante é a dissociação do metano; já em baixas temperaturas de reação de SRM, a etapa determinante da reação é a formação do CO.

#### 3.1.3. Catalisadores para a reação de SRM

Figueiredo e Ramoa<sup>7</sup> apresentaram a atividade de vários metais para a ruptura da ligação C-H, classificados por nível de atividade média ou elevada. Com atividade média foram classificados os metais Mn, Fe, Ni, Cu, W, Ag, Cr, Co, Zn, V e Mo. Já com atividade elevada, foram observados os metais Pd, Pt, Rh, Ru e Ir.

Na literatura podem ser encontrados vários trabalhos sobre reatividade de catalisadores metálicos na reação de SRM. Metais como Ru, Rh, Ir, Ni, Pt, Pd, Fe, Co e Cu têm sido usados neste tipo de processo. De acordo com Jones *et al.*<sup>6</sup>, o Rh e o Ru possuem elevada atividade, o Ni e o Ir possuem uma reatividade intermediária e o Pt e o Pd possuem uma reatividade baixa.

A tendência de reatividade dos metais para a reação de SRM pode ser evidenciada na Figura 3.9, na qual é indicada a atividade específica de vários metais por sítio ativo (TOF-"turnover frequency"), em função da dispersão. O suporte usado para o Pd foi o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para o Ni foi usado o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Já para os outros metais foi usado o ZrO<sub>2</sub>. A variação do suporte foi realizada com o intuito de atingir valores similares de dispersão entre os metais avaliados <sup>6</sup>.



**Figura 3.9.** TOF vs. dispersão para a reforma de CH<sub>4</sub> com H<sub>2</sub>O. Condições: T = 773 K, P<sub>CH4</sub> = 0,19 bar, P<sub>H2O</sub> = 0,74 bar, P<sub>H2</sub> = 0,07 bar. Símbolos: Ru ( $\circ$ ), 5 % de Rh ( $\blacktriangle$ ), 1 % de Rh ( $\Delta$ ), Ni ( $\blacksquare$ ), Pt ( $\Box$ ), Ir ( $\bullet$ ) e Pd ( $\blacklozenge$ ) <sup>6</sup>.

Supondo que o suporte não apresenta influência, a atividade do Ni para a ruptura das ligações C-H é menor que a atividade fornecida pelo Ru e Rh<sup>6</sup>, no entanto é mais interessante de ser estudado, sabendo que o preço do Ni é inferior ao preço desses metais <sup>6,8</sup>.

Rostrup-Nielsen e Hansen <sup>9</sup> determinaram a tendência de atividade dos metais nobres e o níquel para a reação de SRM como Ru, Rh > Ir > Ni, Pt, Pd, que é similar à encontrada por Jones *et al.* <sup>6</sup>. O suporte empregado pelos autores foi o MgO.

Wei e Iglesia <sup>5</sup>, no entanto, estabeleceram uma tendência muito diferente para a reação de SRM, em comparação como a reportada por Jones *et al.* <sup>6</sup> e Rostrup-Nielsen e Hansen <sup>9</sup>:  $Pt > Ir > Rh > Ni \sim Ru$ , que foi mantida independentemente do suporte usado

para a determinação da atividade, que foram o  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ -CeO<sub>2</sub> e o  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para todos os metais com exceção do Ni, sendo usado o MgO como suporte desse último metal.

As diferenças encontradas na ordem de atividade para os metais nobres e para o níquel podem ser atribuídas, pelo menos em parte, à dispersão das espécies catalíticas, como também a erros devido à aproximação ao equilíbrio das conversões de metano para os metais que são comparados <sup>5</sup>. Por outro lado, a diminuição do tamanho de partícula do catalisador pode afetar a interação metal-suporte, o que por sua vez pode mudar a ordem de reatividade do catalisador <sup>6</sup>.

Assim sendo, a ordem de atividade sugerida na Figura 3.9, *i.e.*,  $Ru > Rh > Ni \sim$ Ir ~ Pd ~ Pt, pode ser totalmente diferente em outros trabalhos, o que pode ser atribuído à dispersão ou à interação metal-suporte, como também a erros na aproximação ao equilíbrio das conversões do metano para os metais comparados.

As Tabelas 3.1-3.5 apresentam alguns trabalhos da reação de SRM reportados na literatura. Pode-se observar que vários suportes e promotores têm sido empregados nessa reação, que têm fornecido boa performance da espécie catalítica para a SRM. A resistência do catalisador à coqueificação, por exemplo, tem sido atingida com baixos tamanhos de partícula do níquel <sup>9</sup>, ou também um efeito combinado do baixo tamanho de partícula do níquel e a forte interação metal- suporte <sup>10</sup>.

De fato, a interação metal-suporte influencia na performance dos precursores de catalisadores para a reação de SRM em tempos de contato curtos e a coqueificação em alimentações estequiométricas <sup>11</sup>. Já a sinterização tem sido mitigada pelo uso de óxidos de Mn <sup>12</sup> ou SmO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> <sup>13</sup> no catalisador de Rh suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para ambos casos. Por outro lado, o aumento da densidade eletrônica do Ni foi relacionada com o acréscimo do Mo <sup>14</sup>, ou do Au, que por sua vez também diminui o tamanho de cristalito do Ni <sup>15</sup>.

Lillebø *et al.* <sup>16</sup> reportaram que o SiO<sub>2</sub> é um promotor adequado para aumentar a resistência mecânica do catalisador em meios reacionais com baixas concentração de  $CO_2$ , o que pode ser o motivo do seu uso na composição dos catalisadores industriais mostrados na Tabela 3.5.

O Ce tem aumentado a estabilidade catalítica do Ni devido à sua capacidade de armazenamento e a habilidade de produzir oxigênio móvel <sup>17</sup>, *i.e.*, à capacidade de

fornecimento do oxigênio da rede cristalina, e ao aumento <sup>18</sup> e conservação da dispersão <sup>19</sup>, o que o converte em um promotor ideal para os catalisadores de níquel para evitar a coqueificação e a sinterização. Cabe ressaltar que o acréscimo excessivo do Ce no catalisador de Ni pode bloquear os sítios ativos e, portanto, diminuir a atividade <sup>18</sup>, o que sugere a necessidade de um equilíbrio na dopagem de catalisadores de Ni com esse metal.

| Suporte   | Catalisador             | Referência                               |
|---|-------------------------|--|
| $\begin{array}{c} Al_2O_3\\ CeO_2\\ MgO-Al_2O_3\\ Ce_{0,4}Zr_{0,6}O_2 \end{array}$                      | Ni                      | Kim <i>et al.</i> <sup>20</sup>          |
| α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Ni                      | Hou e Hughes <sup>21</sup>               |
| Hidrotalcita  | Cu ou Ru                | Homsi et al. <sup>22</sup>               |
| MgSiO <sub>3</sub>  | Ni                      | Li <i>et al</i> . <sup>23</sup>          |
| YSZ, ScCeSZ   | Ni                      | Sadykov <i>et al</i> . <sup>11</sup>     |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>SiO <sub>2</sub><br>ZrO <sub>2</sub>                        | Ni                      | Matsumura e Nakamori <sup>24</sup>       |
| ZrO <sub>2</sub> dopado com Ce  | Ni                      | Roh <i>et al.</i> <sup>17</sup>          |
| MgO   | Ni, Ru, Rh, Pd, Ir e Pt | Rostrup-Nielsen e<br>Hansen <sup>9</sup> |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub><br>$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ru                      | Kikuchi <i>et al.</i> <sup>25</sup>      |
| Zeólita (H-Y e Na-Y)  | Ni                      | Al-Ubaid e Wolf <sup>26</sup>            |
| SiO <sub>2</sub>  | Ni-Cu                   | Bernardo <i>et al.</i> <sup>27</sup>     |

Tabela 3.1. Suportes usados na reação de SRM.

| Suporte e catalisador   | Referência                                 |
|---|--|
| Ni-Zn-Al<br>Ni-Mg-Al  | Nieva <i>et al</i> . <sup>10</sup>         |
| Ni <sub>3</sub> Al  | Xu et al. <sup>28</sup>                    |
| $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  | Atkinson <i>et al.</i> <sup>29</sup>       |
| Mo <sub>2</sub> C<br>Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Christofoletti <i>et al.</i> <sup>30</sup> |

**Tabela 3.2.** Suporte e catalisador usados na reação de SRM.

Tabela 3.3. Promotores para evitar a coqueificação usados na reação de SRM.

| Promotor                           | Catalisadores                               | Referência                              |  |
|------------------------------------|---|---|--|
| Au                                 | NiLaO <sub>3</sub>                          | Palma <i>et al.</i> <sup>15</sup>       |  |
| Ag                                 | Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | Parizotto <i>et al.</i> <sup>31</sup>   |  |
| Mg                                 | $Rh/MgO - Al_2O_3$                          | Wang <i>et al.</i> <sup>32</sup>        |  |
| $K_2O$                             | *ICI 46-9S                                  | Snoeck e Froment <sup>33</sup>          |  |
| Sn                                 | $Ni/\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Trimm <sup>34</sup>                     |  |
| MoO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> | Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | Borowiecki e Gołcebiowski <sup>35</sup> |  |
| Ce                                 | Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | Yang <i>et al.</i> <sup>18</sup>        |  |

\*Catalisador comercial da Imperial Chemical Industries.

| Promotor   | Catalisadores                     | Referência   |
|--|-----------------------------------|--|
| Mn   | Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Berman <i>et al.</i> <sup>12</sup>                                       |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e CeO <sub>2</sub>  | Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Duarte <i>et al.</i> <sup>13</sup><br>Duarte <i>et al.</i> <sup>19</sup> |
| Мо   | Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Maluf e Assaf <sup>14</sup>  |
| Pt ou Ru ou Pd<br>$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{2-x}$  |                                   |  |
| Pt ou Ru ou Pd<br>Pr <sub>0,3</sub> Ce <sub>0,35</sub> Zr <sub>0,35</sub> O <sub>2</sub>   |                                   |  |
| Pt ou Ru ou Pd<br>La <sub>0,3</sub> Ce <sub>0,35</sub> Zr <sub>0,35</sub> O <sub>2</sub>   |                                   |  |
| Pt ou Ru ou Pd<br>La <sub>0,8</sub> Pr <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>   |                                   |  |
| Pt ou Ru ou Pd<br>$Pr_xCe_yZr_zO_2$<br>x = 0,15-0,3; q = 0,15;<br>z = 0,35; 0,25; 0,2;<br>y = 0,35; 0,05<br>Pt ou Ru ou Pd   | NiO + YSZ                         | Sadykov <i>et al</i> . <sup>11</sup>                                     |
| $La_{q}Pr_{x}Ce_{y}Zr_{z}O_{2}$ $x = 0,15-0,3; q = 0,15;$ $z = 0,35; 0,25; 0,2;$ $y = 0,35; 0,05$ Pt ou Ru ou Pd $Sm_{q}Pr_{x}Ce_{y}Zr_{z}O_{2}$ $x = 0,15-0,3; q = 0,15;$ |                                   |  |
| z = 0,35; 0,25; 0,2;<br>y = 0,35; 0,05   |                                   |  |

Tabela 3.4. Promotores usados na reação de SRM.
| Produtor         | Catalisador  | Componente (%m/m)         |                                |     |                                  |                               |
|------------------|--------------|---------------------------|--------------------------------|-----|----------------------------------|-------------------------------|
|                  | Catanisation | NiO                       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | <sup>a</sup> SiO <sub>2</sub> |
| <sup>b</sup> ICI | 57-3         | 12                        | 78                             | 10  |                                  | 0,1                           |
| Topsøe           | RKS-1        | 15                        |                                |     | 85                               | 0,1                           |
| Topsøe           | R67          | 15                        |                                |     | 85                               | 0,1                           |
| <sup>c</sup> UCI | C-11-9       | <sup><i>d</i></sup> 11-20 |                                |     |                                  |                               |

**Tabela 3.5.** Catalisadores para a reforma a vapor de gás natural usados na indústria <sup>36</sup>.

<sup>*a*</sup>A quantidade reportada está dentro do erro de medição. <sup>*b*</sup>Imperial Chemical Industries. <sup>*c*</sup>United Catalysts Inc. <sup>*d*</sup>O balanço consiste de um refratário não especificado.

As perovskitas têm sido empregadas como promotores, suportes e precursores de catalisadores para a reação de SRM (Tabela 3.6). O emprego de perovskitas como precursores catalíticos ou como suportes permite a obtenção de pequenos tamanhos de cristalito de níquel <sup>37,38</sup>, o que é favorável para reduzir a coqueificação.

Como promotores, as perovskitas podem favorecer a gaseificação de resíduos carbonáceos depositados na superfície do catalisador <sup>11</sup>. Apesar de serem obtidos baixos valores de tamanhos de cristalito do Ni usando como precursor o LaNiO<sub>3</sub>, esta espécie catalítica apresentou oxidação com o tempo de reação <sup>39</sup>, o que sugere a necessidade de dopagem com o intuito de melhorar a correspondente performance para a reação.

Urasaki *et al.* <sup>38</sup> demonstraram que o níquel forneceu uma boa performance para a reação de SRM quando foi suportado em LaAlO<sub>3</sub> ou SrTiO<sub>3</sub>, o que sugere que o Al<sup>3+</sup> e o Ti<sup>4+</sup> apresentam uma boa interação com o níquel. Sistemas catalíticos com substituição progressiva do Al<sup>3+</sup> ao invés do Ni<sup>3+</sup> do LaNiO<sub>3</sub> têm sido reportados na literatura <sup>40</sup>. Ainda não foram reportados na literatura trabalhos onde o Ni<sup>3+</sup> do LaNiO<sub>3</sub> foi substituído por Ti<sup>4+</sup>. De fato, perovskitas contendo titânio <sup>41</sup> ou ainda níquel e titânio <sup>42,43</sup> têm apresentado uma boa performance para a reação de SRM. Portanto, a adição de Ti<sup>4+</sup> ao invés do Ni<sup>3+</sup> do LaNiO<sub>3</sub> apresenta grandes expectativas para melhorar a performance do LaNiO<sub>3</sub> para a reação de SRM. **Tabela 3.6.** Estruturas tipo perovskita usadas na reação de SRM.

| Perovskita  | Catalisador | Comentários  | Referência                                     |
|---|-------------|--|--|
| $\begin{array}{c} La_{0,23}Ce_{0,1}Sr_{0,67}TiO_{3+\delta}\\ La_{0,33}Sr_{0,67}TiO_{3+\delta}\end{array}$ |             | A perovskita composta de<br>nanopartículas contendo<br>primariamente Ce possui a<br>melhor performance para a<br>reação de SRM | Périllat-Merceroz <i>et al</i> . <sup>41</sup> |
| BaTiO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>  | Ni          | A adição de SiO <sub>2</sub> incrementa a<br>atividade, o que ocorre até a<br>temperatura de reação de<br>600 °C               | Ohno <i>et al.</i> <sup>44</sup>               |
| BaRh <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> , 5 % (m/m) Rh   | Rh          | A substituição de Rh pelo Zr<br>permite atingir conversões<br>próximas daquelas do equilíbrio<br>termodinâmico                 | Zeppieri et al. 45                             |
| LaNiO <sub>3</sub>  | Ni          | É observada uma queda na<br>atividade catalítica devido à<br>oxidação das partículas de<br>níquel                              | Pereñíguez <i>et al.</i> <sup>39</sup>         |

Continuação

72

| Perovskita   | Catalisador | Comentários  | Referência                           |  |
|--|-------------|--|--------------------------------------|--|
| La <sub>0,8</sub> Pr <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>                             | Ni          | Com o uso das perovskitas<br>como promotores, as espécies<br>superficiais CH <sub>x</sub> são removidas<br>por água mais facilmente<br>quando comparado com os<br>catalisadores sem promotores | Sadykov <i>et al</i> . <sup>11</sup> |  |
| Sr <sub>2</sub> MMoO <sub>6</sub> , M= Co, Ni  | Co ou Ni    | Para M igual a Co, a perovskita<br>dupla ordenada apresentou a<br>melhor performance para a<br>reação de SRM quando<br>comparado com a outra<br>perovskita contendo Ni                         | Huang et al. <sup>46</sup>           |  |
| $\label{eq:2.1} \begin{split} La_{1\text{-}x}Ce_{x}Fe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3},\\ x=0; 0,5\geq x\geq 0,1; 1 \end{split}$ | Ni          | Para x = 0,2, a deposição de<br>coque foi diminuída,<br>apresentando portanto baixas<br>taxas de desativação   | Choi e Moon <sup>47</sup>            |  |

Continuação

73

| Perovskita  | Catalisador | Comentários   | Referência                          |
|---|-------------|---|-------------------------------------|
| $La_{1-x}Sr_{x}MnO_{3-\delta}, x = 0; 0,3; 0,7$   |             | $O H_2$ é obtido do consumo e recarregamento do $O_2$ da rede   | Evdou <i>et al.</i> <sup>48</sup>   |
| LaNi <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> , $0,9 \ge x \ge 0,1$ , passo: 0,2   | Ni          | Para x = 0,3, a conversão total é<br>obtida a 750 °C, para um valor<br>de $H_2O/CH_4 = 3$   | Moradi e Parvari, <sup>40</sup>     |
| $LaAlO_{3}$ $SrTiO_{3}$ $BaTiO_{3}$ $LaFeO_{3}$ $La_{0,4}Ba_{0,6}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$  | Ni          | O suporte LaAlO <sub>3</sub> e de SrTiO <sub>3</sub><br>fornecem a maior atividade<br>catalítica devido ao baixo<br>tamanho de partícula de níquel<br>e à redutibilidade da perovskita. | Urasaki <i>et al.</i> <sup>38</sup> |
| La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Cr <sub>1-y</sub> Ni <sub>y</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> , 0,4 $\geq$ x $\geq$ 0,1; y = 0,05; 0,1 | Ni          | Não apresenta formação de<br>coque para a temperatura de<br>reação de 850 °C e valores da<br>razão molar H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> ≤ 1   | Sauvet e Irvine <sup>49</sup>       |

| Perovskita   | Catalisador | Comentários   | Referência                             |
|--|-------------|---|--|
| NaCeTi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>   | Ni          | É sugerido que a performance<br>do catalisador é relacionado ao<br>caráter básico e ao<br>comportamento condutor do<br>oxigênio do suporte  | Zhang <i>et al.</i> <sup>42</sup>      |
| $LaNi_{x}Fe_{1-x}O_{3}, 1 \ge x \ge 0$   | Ni          | Para valores de x ≤ 0,4, são<br>atingidos baixos tamanhos de<br>partícula de Ni, o que limita a<br>coqueificação  | Provendier <i>et al.</i> <sup>37</sup> |
| LaCrO <sub>3</sub>   | Ru          | Foi observada uma conversão<br>total da água à temperatura de<br>reação de 700 °C   | Vernoux <i>et al.</i> <sup>50</sup>    |
| $\label{eq:LaxSr1-x} \begin{split} La_x Sr_{1-x} TiO_3, \ 0, 4 \geq x \geq 0 \\ La_x Ca_{1-x} TiO_3 \\ CaFe_x Ti_{1-x}O_3 \\ La_x Sr_{1-x} Fe_y Ti_{1-y}O_3 \end{split}$ | Ni          | O ânodo composto de 10 %<br>(m/m) de Níquel suportado em<br>$La_{0,2}Sr_{0,8}TiO_3$ , preparada pelo<br>método de impregnação,<br>mostrou características de<br>geração de potência estável em<br>operação de reforma direta<br>interna severa na razão<br>$H_2O/CH_4$ de 0,1 | Kikuchi <i>et al.</i> <sup>43</sup>    |

#### 3.1.4. Formação de coque

A formação de coque é devida ao desenvolvimento de reações secundárias sobre a superfície ativa, o que produz resíduos carbonáceos que cobrem a superfície catalítica e, portanto, impedem o contato entre as moléculas do reagente e os sítios ativos, o que desativa o catalisador <sup>51</sup>. No caso de materiais porosos, a desativação é produzida pelo preenchimento da entrada do poro com o resíduo carbonáceo, impossibilitando o transporte dos reagentes até o interior do poro, no qual se encontram presentes os sítios catalíticos <sup>52</sup>.

A deposição de carbono sobre a superfície do níquel pode originar carbono filamentoso (ou carbono tipo whisker), formado pela difusão de carbono no interior dos cristais de níquel, que por sua vez é retirado do suporte para passar a guiar o crescimento do filamento, se localizando na ponta dessa estrutura carbonácea <sup>51</sup>.

O carbono tipo whisker é caracterizado pela grande resistência mecânica, que pode ocupar o interior de poros e ocasionar o rompimento da partícula do catalisador <sup>53</sup>. A formação de carbono é decorrente da reação de Boudouard e da reação de decomposição do metano, indicadas a seguir <sup>52,54</sup>:

$$2CO \leftrightarrow C + CO_2, \Delta H_{298 \text{ K}} = -172 \text{ kJ mol}^{-1}$$
 Reação 3.11

$$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2, \Delta H_{298 \text{ K}} = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$$
 Reação 3.12

Além do carbono filamentoso, existem outros tipos de coque, por exemplo, os hidrocarbonetos encapsulados formados pela polimerização de estruturas  $C_nH_m$  sobre a superfície do níquel a baixas temperaturas, e também o coque pirolítico formado pelo craqueamento das estruturas  $C_nH_m$  ocasionado pela elevada temperatura e a deposição de precursores de carbono<sup>51</sup>.

A natureza química dos resíduos carbonáceos depende de fatores como a temperatura, a pressão, a idade do catalisador, a natureza química da alimentação e os produtos formados <sup>51</sup>. Cabe ressaltar que a natureza química refere-se ao tipo de carbono formado, por exemplo, se o carbono está em forma encapsulado, se é filamentoso, ou pirolítico.

Para caracterizar a natureza, a quantidade, e a distribuição do conteúdo de coque nos catalisadores tem sido usado microscopia eletrônica, análise termogravimétrica e

espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS – "X-ray photoelectron spectroscopy"). Cabe ressaltar que o coque pode não estar uniformemente distribuído na superfície do catalisador, como ocorre no caso dos pellets contendo a espécie catalítica <sup>51</sup>.

A presença de resíduos carbonáceos no interior do poro pode ser um indicativo do desenvolvimento da reação principal em condições limitadas pelo transporte de massa interno, o que diminui o diâmetro efetivo do poro, e aumenta a resistência ao transporte de reagentes e produtos no poro. Se o coque é depositado na entrada do poro será mais efetivo como uma barreira do que a mesma quantidade distribuída nas paredes do poro, podendo ocorrer o bloqueio do poro<sup>51</sup>.

Partindo do fato que a morfologia e o tipo de coque dependem do tipo de hidrocarboneto presente na alimentação, do tamanho de partícula, da natureza da espécie catalítica e da temperatura, é estabelecido que para mitigar a deposição de coque podem ser modificadas as condições operacionais ou a formulação do catalisador <sup>52</sup>, como por exemplo:

- Incrementar a razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> para favorecer a gaseificação dos resíduos carbonáceos depositados sobre o catalisador.
- Diminuir o tamanho de cristal de níquel ou injetar uma pequena quantidade de enxofre na alimentação.
- Usar promotores como o Bi, Si ou Cu para evitar a formação de carbeto de níquel.
- Usar promotores alcalinos para neutralizar a acidez do suporte, pois ela está associada a formação de resíduos carbonáceos sobre sua superfície.
- Usar suportes com grande capacidade de armazenamento de oxigênio, como por exemplo o ZrO<sub>2</sub> ou o CeO<sub>2</sub>, para possibilitar a oxidação do carbono depositado sobre a superfície do catalisador.
- Usar metais nobres na composição química do catalisador.
- Usar perovskitas como suporte da espécie catalítica.

Em relação à razão  $H_2O/CH_4$ , esta é a estratégia empregada na indústria para minimizar a deposição de resíduos carbonáceos na superfície do catalisador<sup>8</sup>. Souza <sup>52</sup> estabeleceu que existe um valor crítico da razão  $H_2O/CH_4$  abaixo da qual é observada a formação de coque. Além disso, este valor crítico aumenta com a temperatura.

A redução do tamanho de cristal da espécie catalítica controla a coqueificação, pois tem sido estabelecido que, no caso do cristal de níquel, o tamanho de cristal da espécie catalítica necessário para mitigar a coqueificação é maior do que o tamanho necessário para o desenvolvimento normal da reação de reforma <sup>52</sup>.

Para reduzir o tamanho de cristal do níquel, duas estratégias podem ser aplicadas, que são: a injeção de uma quantidade de enxofre na alimentação ao processo <sup>51</sup> e a formulação do catalisador <sup>52</sup>. No caso da injeção de enxofre, a determinação da quantidade a ser injetada é importante porque um excesso deste composto reduz irreversivelmente a atividade do catalisador <sup>51</sup>.

Outra forma de reduzir o tamanho de cristal de níquel é aumentando sua dispersão no suporte através da variação do método de preparação do catalisador, o que permitiria atingir menores tamanhos de cristalito, e consequentemente, mitigar a deposição do carbono sem reduzir a taxa de reação.

Em relação à formulação do catalisador, vários trabalhos têm sido desenvolvidos, onde metais usados como promotores, ou óxidos de metais usados como armazenadores de oxigênio, têm sido estudados visando uma regeneração *in situ* do catalisador. Com esta estratégia atinge-se o controle da coqueificação, apesar que em alguns casos é observada uma perda de atividade da espécie catalítica <sup>18</sup>.

Um claro exemplo sobre a influência da formulação do catalisador no controle da deposição de carbono é o uso de potássio em catalisadores de níquel para a reforma a vapor; o mesmo tem a função de neutralizar os sítios ácidos que promoveriam a deposição de carbono e catalisar a reação de gaseificação de resíduos carbonáceos adsorvidos na superfície do catalisador <sup>51</sup>.

No caso dos metais nobres, eles tendem a fornecer uma baixa formação de coque, pois o carbono não se dissolve na sua superfície, o que é necessário para a nucleação e posterior crescimento do depósito de carbono  $5^2$ . No entanto, um claro problema do uso destes materiais na formulação de catalisadores é seu elevado custo <sup>6</sup>.

Os materiais com estrutura tipo perovskita podem ajudar a mitigar a deposição de carbono por duas razões. A primeira tem a ver com a obtenção de tamanhos pequenos de cristal da fase ativa, que permitem controlar a deposição de carbono <sup>37</sup>. A

segunda tem relação com a mobilidade de oxigênio da rede cristalina, que permite uma regeneração *in situ* do catalisador <sup>38,55</sup>.

#### **3.2.** Reforma de metano com CO<sub>2</sub>

A reforma de metano com CO<sub>2</sub>, também conhecida como reforma seca, é representada na Reação 3.13. Esta reação é muito atrativa porque permite usar o CO<sub>2</sub>, um gás gerador do efeito estufa, além de fornecer razões de H<sub>2</sub>/CO de 1, o que é vantajoso para alguns processo industriais, como por exemplo o processo de Fischer-Tropsch <sup>56</sup>, síntese de produtos químicos oxigenados de grande valor agregado e hidroformilação <sup>57</sup>.

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2, \Delta H = 247 \text{ kJ mol}^{-1}$$
 Reação 3.13

Rostrup-Nielsen <sup>54</sup> estabeleceu que a tendência da atividade catalítica de vários metais, ativos para a reação de SRM, como o Ru e o Rh, é de menor magnitude para este tipo de reforma. Além disso, substituir o  $H_2O$  pelo  $CO_2$  na reação de reforma não influencia substancialmente o correspondente mecanismo de reação.

Vários trabalhos na literatura atribuem os TOFs dos catalisadores na reação de reforma de metano com CO<sub>2</sub> não só à fase metálica, mas também aos sítios ácidos do suporte ou à interação metal-suporte. Outros trabalhos reportaram que os TOFs dos catalisadores são de fato insensíveis à estrutura do catalisador <sup>58</sup>. Souza *et al.* <sup>59</sup>, por exemplo, estudaram a reação de reforma de metano com CO<sub>2</sub> utilizando catalisadores de platina suportados em ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A interação metal-suporte evidenciada pela criação de sítios Pt-ZrO<sub>x</sub> e a estabilidade da adsorção de CO na superfície metálica a 300 °C, o que foi identificado pelas correspondentes frequências de vibração do CO na análise de infravermelho, explicou o maior valor de TOF do catalisadore de Pt contendo 10 % de ZrO<sub>2</sub> suportado em alumina em comparação com os outros catalisadores sintetizados. Bobrova *et al.* <sup>60</sup> recentemente testaram o nanocompósito 1,2 % Pt/80 % Pr<sub>0.15</sub>Sm<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>x</sub> + 10 % NiO + 10 % YSZ na reforma seca do metano. A liga Pt-Ni formada em condições de reação interage fortemente com o suporte, sendo também decorada por espécies oxidadas do suporte. Apesar da menor atividade de consumo de CO<sub>2</sub> por unidade de área superficial, a atividade para a conversão de CH<sub>4</sub> e

a razão H<sub>2</sub>/CO obtidas na reação com esse material foram superiores às do outro catalisador derivado do nanocompósito 1,4 % Pt/80 %  $Pr_{0,15}Sm_{0,15}Ce_{0,35}Zr_{0,35}O_x^{60}$ .

O principal problema desta reação é a desativação do catalisador por sinterização, ou por deposição de carbono <sup>61</sup>. Em comparação ao níquel, os metais nobres fornecem menor taxa de formação do carbono, devido à baixa dissolução do carbono nesses metais. Da mesma forma que o níquel, os metais nobres fornecem menores valores de constante de equilíbrio para a decomposição de metano, no entanto, com efeito mais significante, o que pode ser o resultado de partículas metálicas menores e baixa dissolução de carbono <sup>54</sup>.

#### 3.3. Oxidação parcial do metano

O processo de oxidação parcial do metano é uma oxidação sub-estequiométrica do metano, que ocorre entre 750 e 1200 °C <sup>1,62</sup>. O processo é indicado pela Reação 3.14. A razão H<sub>2</sub>/CO obtida é igual a 2, que pode ser posteriormente usado para a obtenção de metanol ou alcanos de elevada massa molecular <sup>63</sup>.

$$CH_4 + (1/2)O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2, \Delta H = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$$
 Reação 3.14

O níquel e os metais nobres, como por exemplo, o Ru, Rh, Pd, Pt e Ir, tem mostrado atividade neste tipo de reação <sup>64</sup>. Já a atividade e a estabilidade do catalisador dependem do suporte. Assim sendo, tem sido estudados o  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, CeO<sub>2</sub> e o CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub><sup>65</sup>.

O oxigênio necessário para desenvolver a reação pode ser oxigênio molecular ou oxigênio da rede cristalina de um óxido, por exemplo, o  $CeO_2$ , como reportado por Otsuka *et al.* <sup>66</sup>. Nesse caso foram usados ciclos repetitivos compostos por duas etapas: (i) a reação entre o oxigênio da rede do  $CeO_2$  com o metano e (ii) a regeneração do oxigênio da rede cristalina do  $CeO_2$  com  $CO_2$ . Na primeira etapa do primeiro ciclo, o  $CH_4$  reagiu com o oxigênio da rede cristalina do  $CeO_2$  a partir de 600 °C, fornecendo uma razão  $H_2/CO$  igual a 2 após 20 min de iniciada a reação e se a redução do  $CeO_2$  não ultrapassasse 10 %. Na segunda etapa, o oxigênio da rede foi recuperado do  $CO_2$ , formando ainda uma quantidade adicional de monóxido de carbono. Já no segundo ciclo houve um decréscimo no valor da redução do  $CeO_2$  em 30 %, no entanto, a taxa de

reoxidação por  $CO_2$  na correspondente segunda etapa não foi diminuída na mesma magnitude. A partir do terceiro ciclo não foram observadas mudanças significativas da reatividade do  $CeO_2$ .

Perovskitas como LaFeO<sub>3</sub> e La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>3- $\gamma$ </sub> (M = Mn, Fe e Ni)<sup>64</sup> e o sistema LaNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub><sup>67</sup> também foram testadas neste tipo de reação.

Um dos problemas desta reação catalisada por níquel é a desativação do catalisador causada pela deposição de carbono, como é o caso do catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uma das estratégias usadas para reduzir esse problema é usar suportes que possam fornecer oxigênio da rede cristalina para favorecer a gaseificação dos resíduos carbonáceos. Assim, tem sido estudados o Ni/CeO<sub>2</sub>, o Ni/MgO, Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mostrando incremento da estabilidade catalítica em comparação ao catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 3.4. Reforma autotérmica de metano

A reforma autotérmica é um processo que resulta da combinação da reação de SRM e a oxidação catalítica do metano. Durante o processo, o metano é injetado através do leito catalítico junto com vapor e oxigênio ou ar <sup>69</sup>. A Tabela 3.7 apresenta as reações mais prováveis que ocorrem durante o processo.

A reação de SRM (Reação 1.1), a reação de metanação reversa (Reação 3.15), a reação de deslocamento gás-água (Reação 3.16) e a combustão catalítica do  $CH_4$  (Reação 3.17) são consideradas como as reações predominantes do processo <sup>69</sup>.

Do ponto de vista termodinâmico, a reação de metanação reversa (Reação 3.15) é o resultado da reação de SRM (Reação 1.1) e a reação de deslocamento gás-água ou shift (WGSR- "water gas shift reaction") (Reação 3.16), no entanto, esta reação é considerada como independente de um enfoque cinético <sup>69</sup>.

| Nome              | Reação                                      | <b>Δ</b> H <sub>298 K</sub> ,<br>kJ mol <sup>-1</sup> | Número de<br>Reação |
|-------------------|---|---|---------------------|
| Reação de SRM     | $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$     | 206,2   | Reação 1.1          |
| Metanação reversa | $CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$  | 164,9   | Reação 3.15         |
| Shift             | $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$      | -41,1   | Reação 3.16         |
| Combustão total   | $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$      | -802,7  | Reação 3.17         |
| Oxidação parcial  | $CH_4 + (1/2)O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$ | -36   | Reação 3.14         |
| Combustão parcial | $CH_4 + O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$    | -71   | Reação 3.18         |
| Reforma Seca      | $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$    | 247   | Reação 3.13         |
| Boudouard         | $2CO \leftrightarrow C + CO_2$              | -172  | Reação 3.11         |
| Decomposição      | $CH_4 \leftrightarrow C + H_2$              | 75  | Reação 3.12         |

**Tabela 3.7.** Reações com maior probabilidade de ocorrência no processo de reforma autotérmica <sup>69</sup>.

A razão H<sub>2</sub>/CO depende diretamente da reação de deslocamento gás-água. Além disso, elevadas razões de H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> são empregadas durante o processo a elevadas temperaturas para reduzir a formação de CO da reação reversa de deslocamento (RWGS – "reverse water gas shift reaction") e para melhorar a produção de hidrogênio <sup>69</sup>.

As reações de Boudouard (Reação 3.11) e de decomposição do metano (Reação 3.12) formam carbono, o que diminui a eficiência do processo, pois desativa o catalisador, reduz a conversão do metano e a formação de hidrogênio e produz corrosão no equipamento. Para reduzir a formação de coque, tem sido empregadas elevadas temperaturas e altos valores da razão molar  $O_2/CH_4$  e  $H_2O/CH_4^{69}$ .

Koo *et al.* <sup>70</sup> usaram Pd contendo como promotores o CeO<sub>2</sub>, BaO e SrO para serem impregnados em um monólito cilíndrico, que foi posteriormente usado na reforma autotérmica de metano. O catalisador forneceu uma conversão em torno do

96 % e uma seletividade de H<sub>2</sub>+CO de aproximadamente 85 %, razão molar H<sub>2</sub>/CO em torno de 2,6, usando uma velocidade espacial GHSV igual a 103000 h<sup>-1</sup>, razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> de 0,35 e razão  $O_2$ /CH<sub>4</sub> igual a 0,7, para uma temperatura de 965 °C.

## 3.5. Referências bibliográficas

- 1. SEO, Y.-S.; SHIRLEY, A; KOLACZKOWSKI, S.T. Evaluation of Thermodynamically Favorable Operating Conditions for Production of Hydrogen in Three Different Reforming Technologies. **J Power Sources**, v. 108, n. 1-2, p. 213-225. 2002.
- BENGAARD, H.S.; NØRSKOV; J.K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN, B.S.; NIELSEN, L.P.; MOLENBROEK, A.M.; ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts. J. Catal., v. 209, n. 2, p. 365– 384. 2002.
- 3. ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; SEHESTED, J.; NØRSKOV, J.K. Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO<sub>2</sub> Reforming. Adv. Catal., v. 47, p. 65–139. 2002.
- 4. ROSTRUP-NIELSEN, J.R. New catalysis advances for a sustainable energetic development. Disponível em: <a href="https://vimeo.com/16759095">https://vimeo.com/16759095</a>>. Acessado em: 2 de jun. 2016.
- 5. WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and Kinetic Assessment of the Mechanism of Reactions of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O to Form Synthesis Gas and Carbon on Nickel Catalysts. J. Catal., v. 224, n. 2, p. 370–383. 2004.
- JONES, G; JAKOBSEN, J.G.; SHIM, S.S.; KLEIS, J.; ANDERSSON, M.P.; ROSSMEISL, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; BLIGAARD, T.; HELVEG, S.; HINNEMANN, B.; ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J.; NØRSKOV, J.K. First Principles Calculations and Experimental Insight into Methane Steam Reforming over Transition Metal Catalysts. J. Catal., v. 259, n. 1, p. 147–160. 2008.
- 7. FIGUEIREDO, J.L.; RAMÔA, F. **Catálise Heterogénea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- HAYAKAWA, T.; HARIHARA, H.; ANDERSEN, A.G.; SUZUKI, K.; YASUDA, H.; TSUNODA, T.; HAMAKAWA, S.; YORK, A.P.E.; YOON, Y.S.; SHIMIZU, M.; TAKEHIRA, K. Sustainable Ni/Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Catalyst Prepared in Situ for the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. Appl. Catal. A Gen., v. 149 n. 2, p. 391–410. 1997.
- 9. ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; HANSEN, J.H.B. CO<sub>2</sub>-Reforming of Methane over Transition Metals. J. Catal., v. 144, n. 1, p. 38–49. 1993.

- NIEVA, M.A.; VILLAVERDE, M.M.; MONZÓN, A.; GARETTO, T.F.; MARCHI, A.J. Steam-Methane Reforming at Low Temperature on Nickel-Based Catalysts. Chem. Eng. J., v. 235, p. 158–166. 2014.
- SADYKOV, V.; MEZENTSEVA, N.; ALIKINA, G.; BUNINA, R.; PELIPENKO, V.; LUKASHEVICH, A.; TIKHOV, S.; USOLTSEV, V.; VOSTRIKOV, Z.; BOBRENOK, O.; SMIRNOVA, A.; ROSS, J.; SMORYGO, O.; RIETVELD, B. Nanocomposite Catalysts for Internal Steam Reforming of Methane and Biofuels in Solid Oxide Fuel Cells: Design and Performance. Catal. Today, v. 146, n. 1-2, p. 132-140. 2009.
- BERMAN, A.; KARN, R.K.; EPSTEIN, M. Kinetics of Steam Reforming of Methane on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Promoted with Mn Oxides for Solar Hydrogen Production. Appl. Catal. A Gen., v. 282, n. 1-2, p. 73–83. 2005.
- DUARTE, R.B.; NACHTEGAAL, M.; BUENO, J.M.C.; VAN BOKHOVEN, J.A. Understanding the Effect of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> Promoters on the Structure and Activity of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Methane Steam Reforming. J. Catal., v. 296, p. 86–98. 2012.
- 14. MALUF, S.S.; ASSAF, E.M. Ni Catalysts with Mo Promoter for Methane Steam Reforming. Fuel, v. 88, n. 9, p. 1547–1553. 2009.
- PALMA, S.; BOBADILLA, L.F.; CORRALES, A.; IVANOVA, S.; ROMERO-SARRIA, F.; CENTENO, M.A.; ODRIOZOLA, J.A. Effect of Gold on a NiLaO<sub>3</sub> Perovskite Catalyst for Methane Steam Reforming. Appl. Catal. B Environ., v. 144, p. 846–854. 2014.
- LILLEBØ A.H.; HOLMEN, A.; ENGER, B.C.; BLEKKAN, E.A. Fischer-Tropsch Conversion of Biomass-Derived Synthetic Gas to Liquid Fuels. In: LUND, P.D.; BYRNE, J.; BERNDES, G.; VASALOS, I.A.(Eds.). Advances in Bioenergy: The Sustainability Challenge. Wiley, 2015. p. 131-148. ISBN: 9781118957875.
- 17. ROH, H.-S.; JUN, K.-W.; DONG, W.-S.; PARK, S.-E.; BAEK, Y.-S. Highly Stable Ni Catalyst Supported on Ce–ZrO<sub>2</sub> for Oxy-Steam Reforming of Methane. **Catal. Lett.**, v. 74, n. 1, p. 31–36. 2001.
- YANG, X.; DA, J.; YU, H.; WANG, H. Characterization and Performance Evaluation of Ni-Based Catalysts with Ce Promoter for Methane and Hydrocarbons Steam Reforming Process. Fuel, v. 179, p. 353–361. 2016.
- DUARTE, R.B.; SAFONOVA, O.V.; KRUMEICH, F.; MAKOSCH, M.; VAN BOKHOVEN, J.A. Oxidation State of Ce in CeO<sub>2</sub>-Promoted Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts during Methane Steam Reforming: H<sub>2</sub>O Activation and Alumina Stabilization. ACS Catal., v. 3, n. 9, p. 1956–1964. 2013.
- KIM, H.-W.; KANG, K.-M.; KWAK, H.-Y.; KIM, J.H. Preparation of Supported Ni Catalysts on Various Metal Oxides with Core/shell Structures and Their Tests for the Steam Reforming of Methane. Chem. Eng. J., v. 168, n. 2, p. 775–783. 2011.

- 21. HOU, K.; HUGHES, R. The Kinetics of Methane Steam Reforming over a Ni/α-Al<sub>2</sub>O Catalyst. **Chem. Eng. J.**, v. 82, n. 1-3, p. 311–328. 2001.
- 22. HOMSI, D.; AOUAD, S.; GENNEQUIN, C.; ABOUKAÏS, A.; ABI-AAD, E. Hydrogen Production by Methane Steam Reforming Over Ru and Cu Supported on Hydrotalcite Precursors. **Adv. Mater. Res.**, v. 324, p. 453–456. 2011.
- 23. LI, Z.; DEVIANTO, H.; KWON, H.-H.; YOON, S.P.; LIM, T.-H.; LEE, H.-I. The Catalytic Performance of Ni/MgSiO<sub>3</sub> Catalyst for Methane Steam Reforming in Operation of Direct Internal Reforming MCFC. J. Ind. Eng. Chem., v. 16, n. 3, p. 485–489. 2010.
- 24. MATSUMURA, Y.; NAKAMORI, T. Steam Reforming of Methane over Nickel Catalysts at Low Reaction Temperature. **Appl. Catal. A Gen.**, v. 258, n. 1, p. 107–114. 2004.
- 25. KIKUCHI, E.; UEMIYA, S.; KOYAMA, A.; MACHINO, A.; MATSUDA, T. Steam Reforming of Hydrocarbons on Noble Metal Catalysts (Part 8). J. Japan Pet. Inst., v. 33, n. 3, p. 152–157. 1990.
- AL-UBAID, A.; WOLF, E.E. Activity, FTIR Studies and Catalyst Characterization during Methane Steam Reforming on Ni/Y-Zeolite Catalysts. Appl. Catal., v. 34, p. 119–134. 1987.
- BERNARDO, C. A.; ALSTRUP, I.; ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Carbon Deposition and Methane Steam Reforming on Silica-Supported Ni-Cu Catalysts. J. Catal., v. 96, n. 2, p. 517–534. 1985.
- 28. XU, Y.; CHUN, D.H.; JANG, J.H.; DEMURA, M.; WEE, D.M.; HIRANO, T. Catalytic Activity of Oxidation-reduction Pre-treated Ni<sub>3</sub>Al for Methane Steam Reforming. **Adv. Mat. Res.**, v. 89-91, p. 645–651. 2010.
- 29. ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R.J.; IRVINE, J.T.S.; MCEVOY, A.J.; MOGENSEN, M.; SINGHAL, S.C.; VOHS, J. Advanced Anodes for High-Temperature Fuel Cells. **Nat. Mater.**, v. 3, p. 17–27. 2004.
- CHRISTOFOLETTI, T.; ASSAF, J.M.; ASSAF, E.M. Methane Steam Reforming on Supported and Non-Supported Molybdenum Carbides. Chem. Eng. J., v. 106, n. 2, p. 97–103. 2005.
- 31. PARIZOTTO, N.V.; ROCHA, K.O.; DAMYANOVA, S.; PASSOS, F.B.; ZANCHET, D.; MARQUES, C.M.P.; BUENO, J.M.C. Alumina-Supported Ni Catalysts Modified with Silver for the Steam Reforming of Methane: Effect of Ag on the Control of Coke Formation. Appl. Catal. A Gen., v. 330, p. 12–22. 2007.
- 32. WANG, Y.; CHIN, Y.H.; ROZMIAREK, R.T.; JOHNSON, B.R.; GAO, Y.; WATSON, J.; TONKOVICH, A.Y.L.; WIEL, D.P.V. Highly Active and Stable Rh/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Methane Steam Reforming. Catal. Today, v. 98, n. 4, p. 575–581. 2004.

- 33. SNOECK, J.-W.; FROMENT, G.F.; FOWLES, M. Steam/CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. Carbon Formation and Gasification on Catalysts with Various Potassium Contents. Ind. Eng. Chem. Res., v. 41, n. 15, p. 3548–3556. 2002.
- 34. TRIMM, D.L. Catalysts for the Control of Coking during Steam Reforming. Catal. Today, v. 49, n. 1-3, p. 3–10. 1999.
- 35. BOROWIECKI, T.; GOŁCEBIOWSKI, A. Influence of Molybdenum and Tungsten Additives on the Properties of Nickel Steam Reforming Catalysts. **Catal.** Lett., v. 25, n. 3, p. 309–313. 1994.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Catalytic Steam Reforming. In: ANDERSON, J.R.; BOUDART, M. (Eds.). Catalysis: Science and Technology. Springer-Verlag, 1984. v. 5, p. 1–117. ISBN: 978-3-642-93249-6.
- 37. PROVENDIER, H.; PETIT, C.; KIENNEMANN, A. Steam Reforming of Methane on LaNi<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (0 <= X <= 1) Perovskites. Reactivity and Characterisation after Test. Comptes Rendus l Acad. des Sci. Ser. Ii Fasc. C-Chimie, v. 4, n. 1, p. 57–66. 2001.
- 38. URASAKI, K.; SEKINE, Y.; KAWABE, S.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. Catalytic Activities and Coking Resistance of Ni/perovskites in Steam Reforming of Methane. **Appl. Catal. A Gen.**, v. 286, n. 1, p. 23–29. 2005.
- 39. PEREÑÍGUEZ, R.; GONZÁLEZ-DELACRUZ, V.M.; HOLGADO, J.P.; CABALLERO, A. Synthesis and Characterization of a LaNiO<sub>3</sub> Perovskite as Precursor for Methane Reforming Reactions Catalysts. Appl. Catal. B Environ., v. 93, n. 3-4, p. 346–353. 2010.
- MORADI, P.; PARVARI, M. Preparation of Lanthanum-Nickel-Aluminium Perovskite Systems and Their Application in Methane-Reforming Reactions. Iran. J. Chem. Eng., v. 3, n. 3, p. 29–43. 2006.
- 41. PÉRILLAT-MERCEROZ, C.; GAUTHIER, G.; ROUSSEL, P.; HUVÉ, M.; GÉLIN, P.; VANNIER, R.-N. Synthesis and Study of a Ce-Doped La/Sr Titanate for Solid Oxide Fuel Cell Anode Operating Directly on Methane. Chem. Mater., v. 23, n. 6, p. 1539–1550. 2011.
- 42. ZHANG, S.; MURATSUGU, S.; ISHIGURO, N.; OHKOSHI, S.-I.; TADA, M. Perovskite NaCeTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Supported Ni Catalysts for CH<sub>4</sub> Steam Reforming. **ChemCatChem**, v. 4, n. 11, p. 1783–1790. 2012.
- 43. KIKUCHI, R.; MINORI, D.; TAKAGAKI, A.; SUGAWARA, T.; OYAMA, S.T. Low Ni-Containing Anodes Using Titanate-Based Perovskites for Methane Direct Internal Reforming Power Generation. ECS Trans., v. 68, n. 1, p. 1489–1498. 2015.

- 44. OHNO, T.; NUMAKURA, K.; SUZUKI, H.; MATSUDA, T. Preparation of the BaTiO<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> Hybrid Particles for the Catalyst of Methane Steam Reforming Process. **Mater. Chem. Phys.**, v. 134, n. 1, p. 514–517. 2012.
- 45. ZEPPIERI, M.; VILLA, P.L.; VERDONE, N.; SCARSELLA, M.; DE FILIPPIS, P. Kinetic of Methane Steam Reforming Reaction over Nickel- and Rhodium-Based Catalysts. **Appl. Catal. A Gen.**, v. 387, n. 1-2, p. 147–154. 2010.
- 46. HUANG, Y.-H.; LIANG, G.; CROFT, M.; LEHTIMÄKI, M.; KARPPINEN, M.; GOODENOUGH, J.B. Double-Perovskite Anode Materials Sr<sub>2</sub>MMoO<sub>6</sub> (M = Co, Ni) for Solid Oxide Fuel Cells. Chem. Mater., v. 21, n. 11, p. 2319–2326. 2009.
- 47. CHOI, S.O.; MOON, S.H. Performance of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> Perovskite Catalysts for Methane Steam Reforming. **Catal. Today**, v. 146, n. 1-2, p. 148–153. 2009.
- 48. EVDOU, A.; ZASPALIS, V.; NALBANDIAN, L. La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub> Perovskites as Redox Materials for the Production of High Purity Hydrogen. Int. J. Hydrogen Energy, v. 33, n. 20, p. 5554–5562. 2008.
- SAUVET, A.L.; IRVINE, J.T.S. Catalytic Activity for Steam Methane Reforming and Physical Characterisation of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>. Solid State Ionics, v. 167, n. 1-2, p. 1–8. 2004.
- VERNOUX, P.; GUINDET, J.; KLEITZ, M. Gradual Internal Methane Reforming in Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell. J. Electrochem. Soc., v. 145, n. 10, p. 3487–3492. 1998.
- 51. FORZATTI, P; LIETTI, L. Catalyst Deactivation. Catal. Today, v. 52, n. 2-3, p. 165–181. 1999.
- 52. SOUZA, M.M.V.M. Tecnologia Do Hidrogênio. Rio de Janeiro: Sinergia, 2009.
- 53. ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; SEHESTED, J. Whisker Carbon Revisited. In: SPIVEY, J.J.; ROBERTS, G.W.; DAVIS, B.H. (Eds.). Studies in Surface Science and Catalysis: Catalyst Deactivation 2001. The Netherlands: Elsevier, 2001. v. 139, p. 1–12. ISBN: 978-0-444-50477-7.
- 54. ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Production of Synthesis Gas. Catal. Today, v. 18, n. 4, p. 305–324. 1993.
- 55. TAKEHIRA, K.; SHISHIDO, T; KONDO, M. Partial Oxidation of CH<sub>4</sub> over Ni/SrTiO<sub>3</sub> Catalysts Prepared by a Solid-Phase Crystallization Method. J. Catal., v. 207, n. 2, p. 307–316. 2002.
- 56. LECONTE, M.; THEOLIER, A.; ROJAS, D.; BASSET, J.M. Stoichiometric and Catalytic Homologation of Olefins on the Fischer-Tropsch Catalysts Iron/silica, Ruthenium/silica, Osmium/silica, and Rhodium/silica. Mechanistic Implication in

the Mode of Carbon-Carbon Bond Formation. J. Am. Chem. Soc., v. 106, n. 4, p. 1141–1142. 1984.

- 57. ER-RBIB, H.; BOUALLOU, C.; WERKOFF, F. Production of Synthetic Gasoline and Diesel Fuel from Dry Reforming of Methane. **Energy Procedia**, v. 29, p. 156–165. 2012.
- 58. SOUZA, M.M.V.M. Reforma do metano com CO<sub>2</sub> em catalisadores de Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2001. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências)- COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.
- 59. SOUZA, M.M.V.M.; ARANDA, D.A.G.; SCHMAL, M. Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. J. Catal., v. 204, n. 2, p. 498–511. 2001.
- 60. BOBROVA, L.N.; BOBIN, A.S.; MEZENTSEVA, N.V.; SADYKOV, V.A.; THYBAUT, J.W.; MARIN, G.B. Kinetic Assessment of Dry Reforming of Methane on Pt+Ni Containing Composite of Fluorite-like Structure. Appl. Catal. B Environ., v. 182, p. 513–524. 2016.
- 61. DE SOUSA, H.S.A.; DA SILVA, A.N.; CASTRO, A.J.R.; CAMPOS, A.; FILHO, J.M.; OLIVEIRA, A.C. Mesoporous Catalysts for Dry Reforming of Methane: Correlation between Structure and Deactivation Behaviour of Ni-Containing Catalysts. Int. J. Hydrogen Energy, v. 37, n. 17, p. 12281–12291. 2012.
- 62. CHEN, W.-H.; LIN, M.-R.; LU, J.-J.; CHAO, Y.; LEU, T.-S. Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production from Methane via Autothermal Reforming and Partial Oxidation Followed by Water Gas Shift Reaction. Int. J. Hydrogen Energy, v. 35, n. 21, p. 11787–11797. 2010.
- 63. DEUTSCHMANN, O.; SCHMIDT, L.D. Modeling the Partial Oxidation of Methane in a Short-Contact-Time Reactor. **AIChE J.**, v. 44, n. 11, p. 2465–2477. 1998.
- 64. WEI, Y.; WANG, H.; LI, K. Ce-Fe-O Mixed Oxide as Oxygen Carrier for the Direct Partial Oxidation of Methane to Syngas. J. Rare Earths, v. 28, n. 4, p. 560–565. 2010.
- 65. FANGLI, S.; MEIQING, S.; YANAN, F.; JUN, W.; DUAN, W. Influence of Supports on Catalytic Performance and Carbon Deposition of Palladium Catalyst for Methane Partial Oxidation. J. rare earths, v. 25, n. 3, p. 316–320. 2007.
- 66. OTSUKA, K.; USHIYAMA, T.; YAMANAKA, I. Partial Oxidation of Methane Using the Redox of Cerium Oxide. Chemistry Letters., v. 22, n. 9, p. 1517–1520. 1993.
- 67. SILVA, C.R.B.; DA CONCEIÇÃO, L.; RIBEIRO, N.F.P.; SOUZA, M.M.V.M. Partial Oxidation of Methane over Ni-Co Perovskite Catalysts. **Catal. Commun.**, v. 12, n. 7, p. 665–668. 2011.

- DAJIANG, M.; YAOQIANG, C.; JUNBO, Z.; ZHENLING, W.; DI, M.; MAOCHU, G. Catalytic Partial Oxidation of Methane over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. Rare Earths, v. 25, n. 3, p. 311–315. 2007.
- 69. HALABI, M.H.; DE CROON, M.H.J.M.; VAN DER SCHAAF, J.; COBDEN, P.D.; SCHOUTEN, J.C. Reactor Modeling of Sorption-Enhanced Autothermal Reforming of Methane. Part I: Performance Study of Hydrotalcite and Lithium Zirconate-Based Processes. Chem. Eng. J., v. 168, n. 2, p. 872–882. 2011.
- 70. KOO, K.; YOON, J.; KIM, H.; YANG, J.; JOO, H. Autothermal Reforming of Methane to Syngas for Fischer-Tropsch Synthesis with Promoted Palladium and a Fast Start-up Device. **Res. Chem. Intermed.**, v. 34, n. 8, p. 803–810. 2008.

# Capítulo 4

# Síntese e caracterização da perovskita dupla La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>

#### 4.1. Introdução

A perovskita dupla La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> pode apresentar dois tipos de arranjos dos octaedros: rock salt e random, correspondentes à simetria monoclínica com grupo espacial  $P2_1/n$  e ortorrômbica com grupo espacial  $Pbnm^{1,2}$ . A análise de Rietveld e medidas de magnetização permitem identificar a simetria e o grupo espacial do material. Conceitos básicos da análise de Rietveld foram vistos no Capítulo 2.

Para o caso do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>, a simetria monoclínica com grupo espacial  $P2_1/n$  é caracterizada por um comportamento antiferromagnético (AFM) na curva de susceptibilidade molar em função da temperatura, com valor da temperatura de Néel em torno de 25 K<sup>2</sup>, enquanto que a simetria ortorrômbica com grupo espacial *Pbnm* é também dada por um comportamento AFM na curva do produto entre a susceptibilidade molar e a temperatura vs. temperatura com valor da temperatura de Néel próxima de 100 K<sup>1</sup>.

O método de Pechini pode ser usado para a síntese de materiais com diferentes tamanhos de partícula, variando a temperatura final de calcinação. Já a mudança da temperatura do tratamento térmico final pode modificar o ordenamento dos cátions B de uma perovskita dupla <sup>3</sup>. Assim sendo, o controle do grau de ordenamento dos cátions B de uma perovskita dupla com a temperatura final de calcinação, que por sua vez modifica a simetria do material, pode ser realizado com o método de Pechini. Vantagens adicionais do uso do método de Pechini foram descritas no Capítulo 2.

O presente capítulo tem por objetivo descrever o método de Pechini modificado para sintetizar (i) o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> preparado com diferentes tratamentos térmicos, (ii) o La<sub>2</sub>NiTi<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>6</sub> e o La<sub>2</sub>Ni<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>TiO<sub>6</sub> por inclusão de átomos de Co<sup>2+</sup> ao invés de Ni<sup>2+</sup> ou de Ti<sup>4+</sup> da perovskita dupla La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> e (iii) o LaNiO<sub>3</sub>. Esses materiais foram caracterizados usando fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) com análise de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV) com emissão de campo, medidas de magnetização, a fim de determinar a simetria e o grupo espacial dos materiais derivados de La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>, do La<sub>2</sub>NiTi<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>6</sub> e o La<sub>2</sub>Ni<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>TiO<sub>6</sub> e do LaNiO<sub>3</sub>, além de suas propriedades magnéticas.

### 4.2. Materiais e métodos

#### 4.2.1. Preparação dos materiais

O La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> foi sintetizado pelo método de Pechini de acordo com Vijatović *et al.* <sup>4</sup>. A razão molar metal:ácido cítrico foi de 1:2, e a de ácido cítrico:etilenoglicol foi de 1:4. Os reagentes adquiridos da Sigma Aldrich e usados na síntese são apresentados na Tabela 4.1.

| Reagente            | Pureza (%) |
|---------------------|------------|
| La(NO3)36H2O        | 99,5       |
| Ni(NO3)26H2O        | 97         |
| $C_{12}H_{28}O_4Ti$ | 97         |
| $C_6H_8O_7$         | 99,5       |
| $C_2H_6O_2$         | 99,5       |
| NH4OH               | 28-30      |

Tabela 4.1. Reagentes usados para a síntese dos materiais.

Quantidades adequadas dos reagentes, indicadas na Tabela 4.2, foram misturadas com água para formar uma solução. No caso do precursor de titânio, após evaporação completa do isopropóxido na temperatura ambiente, foi obtido um pó branco no béquer, que foi dissolvido em 30 mL de uma solução de 18,9 % vol. de ácido nítrico, obtendo-se o colóide de titânio, que é um líquido de cor branco. Cabe ressaltar que na Tabela 4.2 são separados em cada linha as quantidades de ácido cítrico e etilenoglicol correspondentes a cada metal para a síntese do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>. Os cálculos para a determinação das quantidades requeridas para cada precursor são indicados no Apêndice 1.

| Reagentes     |               |            |        |             |  |  |
|---------------|---------------|------------|--------|-------------|--|--|
| La(NO3)3.6H2O | Ni(NO3)2.6H2O | C12H28O4Ti | C6H8O7 | $C_2H_6O_2$ |  |  |
| (g)           | (g)           | (mL)       | (g)    | (mL)        |  |  |
| 5,46          |               |            | 4,82   | 5,62        |  |  |
|               | 1,87          |            | 2,41   | 2,81        |  |  |
|               |               | 1,91       | 2,41   | 2,81        |  |  |

**Tabela 4.2.** Massas dos reagentes usadas para a síntese de 3 g de La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>.

Com taxa de aquecimento de 0,5 °C min<sup>-1</sup> o colóide de titânio foi levado até 60 °C, seguido de adição lenta do ácido cítrico dissolvido em 30 mL de água, e posterior agitação por 10 min, para garantir a ocorrência da quelação do titânio. Logo depois foi adicionado aos poucos hidróxido de amônio concentrado, em uma quantidade próxima ao volume de ácido nítrico contido na solução diluente do precursor de titânio. A solução preparada até esta etapa foi resfriada e envelhecida a noite inteira na temperatura ambiente, e denominada de solução A.

Após diluição dos precursores de níquel e lantânio em 30 mL de água cada um, foram misturados e posteriormente aquecidos até 60 °C, com taxa de aquecimento de 0,5 °C min<sup>-1</sup>. Logo depois, foi adicionada aos poucos uma solução de 40 mL contendo o ácido cítrico correspondente para esses metais (7,23 g, Tabela 4.2), deixando agitar por 10 min para garantir a obtenção dos quelatos desses metais. Posteriormente a solução

contendo os metais foi resfriada e envelhecida a noite toda na temperatura ambiente, se obtendo a solução B.

A temperatura ambiente, as soluções A e B foram misturadas e aquecidas até 90 °C com taxa de aquecimento de 0,25 °C min<sup>-1</sup>. Logo depois, foi adicionado aos poucos o etilenoglicol calculado para o lantânio, o níquel e o titânio (11,24 mL, Tabela 4.2) diluído em 40 mL de água, deixando por 10 min para o desenvolvimento da reação de esterificação. A solução resultante foi resfriada e envelhecida no decorrer da noite na temperatura ambiente.

A solução contendo os ésteres dos metais foi aquecida desde a temperatura ambiente até 60 °C, com taxa de aquecimento de 0,25 °C min<sup>-1</sup> para ser evaporada durante o dia inteiro, seguido de resfriamento e envelhecimento durante a noite inteira na temperatura ambiente. Esta etapa de evaporação foi repetida até a obtenção de uma resina, a qual foi submetida a calcinação em mufla em 240 °C por 1 h e 450 °C por 4 h e taxa de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup>. Dessa forma foi sintetizado um sólido poroso frágil (SPF) apresentado na Figura 4.1.



**Figura 4.1.** SPF obtido de duas sínteses diferentes após tratamento térmico da resina em mufla.

O SPF foi calcinado por 17 h a 800 °C (LNTO800S1), e o mesmo foi dividido em três partes iguais: uma parte foi calcinada a 800 °C por 50 h e outra a 800 °C por 100 h, para obter o LNTO800S2 e o LNTO800S3, respectivamente, enquanto que a

parte restante não foi submetida a nenhum processo térmico posterior (LNTO800S1). O SPF de uma nova síntese foi calcinado a 900 °C por 17 h, sendo a metade calcinada a 900 °C por 100 h e a outra metade foi calcinada em mufla a 1000 °C por 135 h para obter o LNTO900 e o LNTO1000, respectivamente.

Cabe ressaltar que após cada calcinação, que inclui a calcinação realizada para a obtenção do SPF, as amostras obtidas foram moídas em gral de ágata e as calcinações adicionais foram realizadas em vazão de 60 mL min<sup>-1</sup> de ar. Além disso, todas as calcinações foram realizadas com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, com exceção da calcinação da resina em mufla, cuja taxa foi de 2 °C min<sup>-1</sup>, como descrito neste método.

Seguindo a mesma metodologia, foram preparadas as perovskitas La2NiTi0,9C00,1O6 (LNT0.9C00.1O) e o La2Ni0,9C00,1TiO6 (LN0.9C00.1TO) por substituição parcial do Ni<sup>2+</sup> ou do Ti<sup>4+</sup> da perovskita dupla La2NiTiO<sub>6</sub> por Co<sup>2+</sup> em 0,1 mol, como também foi sintetizado o LaNiO<sub>3</sub>. Em relação às perovskitas contendo cobalto, os cálculos das massas dos precursores necessárias para a correspondente síntese são mostradas no Apêndice 2. As etapas de tratamento térmico finais foram de 800 °C por 17 h para as perovskitas que contêm cobalto e 900 °C por 5 h para a perovskita sem titânio.

O tratamento térmico aplicado para a síntese do  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$  e do  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$  foi determinado em função da menor temperatura e tempo necessários para a formação da estrutura da perovskita dupla (Apêndice 3). A temperatura de calcinação do LNO está de acordo com a maior temperatura de obtenção da perovskita dupla ordenada La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> empregada por Rodríguez *et al.*<sup>2</sup>, enquanto que o tempo necessário para sua obtenção foi o período total final para a obtenção do BaTiO<sub>3</sub> utilizando o método de Pechini<sup>4</sup>.

A Tabela 4.3 apresenta os materiais sintetizados e suas respectivas condições de tratamento térmico, enquanto a Figura 4.2 ilustra um resumo das etapas de preparação dos materiais.

| Identificação | T <sub>Calcinação</sub> (°C) | Tempo (h) | ${}^{a}\mathrm{T}_{\mathrm{Calcinação}}(^{\circ}\mathrm{C})$ | <sup>b</sup> Tempo(h) |
|---------------|------------------------------|-----------|--|-----------------------|
| LNTO800S1     | 800                          | 17        |  |                       |
| LNTO800S2     | 800                          | 17        | 800  | 50                    |
| LNTO800S3     | 800                          | 17        | 800  | 100                   |
| LNTO900       | 900                          | 17        | 900  | 100                   |
| LNTO1000      | 900                          | 17        | 1000   | 135                   |
| LNT0.9C00.1O  | 800                          | 17        |  |                       |
| LN0.9C00.1TO  | 800                          | 17        |  |                       |
| LNO           | 900                          | 5         |  |                       |

Tabela 4.3. Condições usadas na síntese dos materiais.

<sup>*a*</sup>Temperatura de calcinação complementar.

<sup>b</sup>Tempo para a correspondente temperatura de calcinação complementar.



Figura 4.2. Síntese dos materiais com diferentes tratamentos térmicos.

#### 4.2.2. Composição química

Objetivando a quantificação de cada metal presente no material sintetizado, foi realizada a análise de FRX. Foi utilizada uma massa de aproximadamente 300 mg de amostra. A análise foi feita em equipamento marca Rigaku modelo Primini, dotado de tubo gerador de raios X de paládio.

#### 4.2.3. Estrutura cristalina

Com a finalidade de determinar a estrutura cristalina das amostras sintetizadas, e verificar portanto a formação da estrutura de perovskita dupla, como também para determinar o tamanho médio de cristalito, foi usada a difração de raios X (DRX). Para verificar a qualidade dos dados do difratômetro, foram adquiridos dados de DRX do padrão de CeO<sub>2</sub>, com comprovação do alinhamento do equipamento. A análise foi feita em equipamento Rigaku Miniflex II, com monocromador de grafite e radiação CuKα (30 kV e 15 mA), com comprimento de onda de 1,5406 Å. O intervalo da análise foi de 5-90°, passo de 0,05° e tempo de contagem de 1 segundo por passo. A identificação das fases cristalinas foi baseada no banco de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) pelo número de coleção.

O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da equação de Scherrer <sup>5</sup> (Equação 4.1), sendo usada a largura a meia altura dos picos (112) e  $(\bar{1}12)$  para os materiais com simetria ortorrômbica e monoclínica, respectivamente.

$$X = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$
 Equação.

X= tamanho médio de cristalito em nanômetros

- K= constante de Scherrer (usualmente igual à unidade para cristais)
- $\lambda$ = comprimento de onda dos raios X em nanômetros
- B= largura a meia altura do pico de DRX em radianos
- $\theta$  = ângulo de difração em radianos

4.1

Posteriormente, difratogramas de raios X dos compostos sintetizados com vários tratamentos térmicos foram usados para realizar um refinamento de Rietveld com o software Fullprof 3.0. As informações cristalográficas do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> foram obtidas do arquivo com extensão ".cif" do banco de dados do ICSD.

O fator de escala, quatro coeficientes do polinômio que descreve a linha base ou o "background", os parâmetros de rede e parâmetros que descrevem o perfil do pico foram refinados, bem como valores para as posições atômicas do La<sup>3+</sup> e do O<sup>2-</sup>. Quando necessário, também foram adicionados alguns parâmetros para descrever a assimetria dos picos. Além disso, foi considerado como constante e igual a 0,5 os valores dos parâmetros de deslocamento isotrópico de cada átomo. Para a modelagem dos picos de DRX foi utilizada a função pseudo-voigt. No caso do refinamento do DRX do padrão de cério, e do refinamento de todas as amostras, não foi refinado o ponto zero do detector.

#### 4.2.4. Tamanho e morfologia das partículas

O tamanho das partículas foi determinado usando imagens de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com emissão de campo, marca FEI Modelo Quanta<sup>TM</sup> 450 FEG, pertencente ao Centro de Caracterização de Nanotecnologia (CENANO) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Antes da análise, as amostras foram cobertas com uma camada de um composto contendo ouro, processo denominado de metalização ou "sputtering" para melhorar a qualidade da imagem.

#### 4.2.5. Medidas de magnetização

As medidas de magnetização em função da temperatura, em modo ZFC (zero field cooled) e FC (field cooled) foram coletadas em um magnetômetro criogênico SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) modelo SX-600, pertencente ao Laboratório de Baixas Temperaturas do Instituto de Física da UFRJ e um magnetômetro SQUID (MPMS Quantum Design) do Laboratório de Magnetometria SQUID/PPMS do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura entre 2-300 K, aplicando um campo magnético de 100 Oe. O procedimento consistiu de 4 etapas a seguir <sup>6</sup>:

(i) Resfriamento desde a temperatura ambiente até 2 K;

 (ii) Aplicação de campo antes do aquecimento desde 2 K até 300 K e aquisição das medidas de magnetização em função da temperatura (curva ZFC);

(iii) Novo resfriamento desde a temperatura de 300 K até 2 K, e

(iv) Aquecimento desde 2 K até 300 K acoplado com aquisição de medidas de magnetização em função da temperatura (curva FC).

Uma vez que o SQUID fornece o momento ou o momento médio, para obter a susceptibilidade molar, o momento ou o momento médio foi assumido como a magnetização (como usualmente é feito para o cálculo da susceptibilidade molar), que foi dividida pelo produto entre o campo magnético empregado e a número de mols da massa da amostra usada na análise. Cabe ressaltar que, dependendo da programação do SQUID, o momento magnético pode estar em unidades do sistema internacional ou do sistema cgs, portanto, fatores de conversão de unidades devem ser usados com o intuito de obter as unidades em emu.

#### 4.3. Resultados e discussão

#### 4.3.1. Composição química e simetria dos materiais sintetizados

A Tabela 4.4 apresenta a composição química dos materiais sintetizados em base metálica, onde se pode verificar a similaridade com a correspondente composição química teórica. Esses valores corroboram a eficácia do método de preparo, uma vez que estão próximos dos valores nominais, sendo que a pequena variação pode ser atribuída ao erro de medição do equipamento.

Os dados de DRX do padrão de  $CeO_2$  são mostrados na Figura 4.3. Foram observados picos nas posições 2 $\theta$  correspondentes ao  $CeO_2$  (ICSD: 72155). Os parâmetros de rede a, b e c calculados ficaram iguais a 5,40957(5), enquanto que a distância da ligação Ce-O ficou em 2,34241(1) Å. Vale ressaltar que os números entre parênteses indicam o desvio padrão do último dígito do correspondente valor.

Os parâmetros de rede a, b e c e a distância da ligação Ce-O calculados do padrão de CeO<sub>2</sub> (Figura 4.3) estão próximos dos correspondentes reportados para o CeO<sub>2</sub> (a = b = c = 5,4124 Å; Ce-O igual a 2,34364 Å, ICSD: 72155). Já o elevado valor de qui-quadrado ( $\chi^2$ ) pode ser atribuído ao fato de ser usada uma elevada contagem,

como sugerido por Toby <sup>7</sup>, uma vez que o difratograma do CeO<sub>2</sub> foi coletado com passo de  $0,02^{\circ}$  e contagem de 6 s por passo (tempo da análise em torno de 7 h). Assim sendo, pode-se estabelecer a confiabilidade dos dados de um ponto de vista experimental.

| Identificação             | Composição química |        |        |        |  |  |
|---------------------------|--------------------|--------|--------|--------|--|--|
| Identificação             | La (%)             | Ni (%) | Ti (%) | Co (%) |  |  |
| aLNTO800S1                | 71,1               | 16,5   | 12,4   |        |  |  |
| <sup>a</sup> LNTO800S2    | 71,7               | 16,2   | 12,1   |        |  |  |
| <sup>a</sup> LNTO800S3    | 71,9               | 16,1   | 12,0   |        |  |  |
| <sup>a</sup> LNTO900      | 71,1               | 16,5   | 12,4   |        |  |  |
| <sup>a</sup> LNTO1000     | 71,2               | 16,3   | 12,5   |        |  |  |
| <sup>b</sup> LNT0.9C00.1O | 71,3               | 16,6   | 10,3   | 1,8    |  |  |
| <sup>c</sup> LN0.9C00.1TO | 70,9               | 15,2   | 12,0   | 1,9    |  |  |
| <sup>d</sup> LNO          | 68,0               | 32,0   |        |        |  |  |

Tabela 4.4. Composição química dos materiais sintetizados, em base metálica.

Composição química teórica de La (%) / Ni (%) / Ti (%) / Co (%):

a.- 72,28 % / 15,27 % / 12,45 % / 0;

b.- 72,07 % / 15,22 % / 11,18 % / 1,53 %;

c.- 72,27 % / 13,74 % / 12,45 % / 1,54 %;

d.- 70,30 % / 29,70 % / 0 / 0.



**Figura 4.3.** Difratograma experimental (símbolos), calculado (linha contínua) e a diferença entre os dados experimentais e calculados (linha inferior) do padrão de CeO<sub>2</sub>. As linhas verticais verdes indicam reflexões de Bragg da fase cristalina.  $R_p/R_{wp}/R_{exp}/\chi^2$  são iguais a 16,9/19/10,9/3,1.

Os difratogramas experimentais e calculados dos compostos derivados do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>, do La<sub>2</sub>NiTi<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>6</sub> e do La<sub>2</sub>Ni<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>TiO<sub>6</sub>, são apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5. Os correspondentes parâmetros estruturais,  $\chi^2$  e fatores de discrepância são apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6.



**Figura 4.4.** Difratograma experimental (símbolos), calculado (linha contínua) e a diferença entre os dados experimentais e calculados (linha inferior) do LNTO1000. As linhas verticais verdes indicam reflexões de Bragg de cada fase cristalina.

| Parâmetros            | LNTO1000     | <sup>b</sup> La2NiTiO6 |
|-----------------------|--------------|------------------------|
| $^{c}X(112)$ (nm)     | 39,8         |                        |
| a (Å)                 | 5,5428(4)    | 5,555                  |
| b (Å)                 | 5,537(1)     | 5,551                  |
| c (Å)                 | 7,824(1)     | 7,834                  |
| β                     | 89,91(2)     | 90,081                 |
| Ti-O1                 | 1,87(2)      | 1,942                  |
| Ti-O2                 | 2,05(3)      | 1,992                  |
| Ti-O3                 | 1,931(11)    | 1,933                  |
| Ti-O <sub>média</sub> | 1,95(2)      | 1,956                  |
| OccTi1                | 0,430(7)     | 0,43                   |
| OccTi2                | 0,082(7)     | 0,07                   |
| Ni-O1                 | 2,05(2)      | 2,03                   |
| Ni-O2                 | 2,02(3)      | 2,032                  |
| Ni-O3                 | 2,089(10)    | 2,069                  |
| Ni-O <sub>média</sub> | 2,053(20)    | 2,044                  |
| OccNi1                | 0,082(7)     | 0,07                   |
| OccNi2                | 0,430(7)     | 0,43                   |
| V (Å <sup>3</sup> )   | 240,13       | 241,56                 |
| $\chi^2$              | 1,61         |                        |
| $R_p/R_{wp}/R_{exp}$  | 11,1/13,9/11 |                        |

**Tabela 4.5.** Parâmetros estruturais,  $\chi^2$  e fatores de discrepância do LNTO1000<sup>*a*</sup>.

<sup>*a*</sup>Composição de fases cristalinas: La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>: 97,11(4) %; TiO<sub>2</sub>: 2,77(0) %; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,12(2) %. <sup>*b*</sup>La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> (ICSD: 95977). <sup>*c*</sup>O plano (12) foi usado para a determinação do tamanho de cristalito (Figura 4.4). Os números entre parênteses representam o desvio padrão do último dígito do correspondente valor.



**Figura 4.5.** Difratogramas observados (símbolos), calculados (linha contínua) e a diferença entre os dados observados e calculados (linha inferior) do (a) LNTO800S1, (b) LNTO800S2, (c) LNTO800S3, (d) LNTO900, (e) LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O e (f) LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO. As linhas verticais verdes indicam reflexões de Bragg de cada fase cristalina.

0

20 30 40

10

50 60

20(deg)

70

80 90 100

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

2θ(deg)

|   | LNTO800S1      | LNTO800S2      | LNTO800S3     | LNTO900        | LNT0.9C00.1O | LN0.9C00.1TO   | <sup>a</sup> LaNi0,5Ti0,5O3 |
|---|----------------|----------------|---------------|----------------|--------------|----------------|-----------------------------|
| ${}^{b}X_{(112)}(nm)$                     | 27,1           | 29,5           | 32,4          | 33,0           | 35,8         | 32,7           |                             |
| a (Å)                                     | 5,540(2)       | 5,541(3)       | 5,539(2)      | 5,540(3)       | 5,535(5)     | 5,538(6)       | 5,517                       |
| b (Å)                                     | 5,533(2)       | 5,530(2)       | 5,538(1)      | 5,539(2)       | 5,527(3)     | 5,528(4)       | 5,551                       |
| c (Å)                                     | 7,834(3)       | 7,826(5)       | 7,832(3)      | 7,834(4)       | 7,819(7)     | 7,8247(97)     | 7,856                       |
| <sup>c</sup> Ni/Ti-O1(Å)                  | 2,146(14) x 2  | 2,12(3) x 2    | 2,113(14) x 2 | 2,11(2) x 2    | 2,01(4) x 2  | 2,11(5) x 2    | 2,10348 x 2                 |
|   | 1,847(14) x 2  | 1,88(3) x 2    | 1,883(15) x 2 | 1,89(3) x 2    | 1,99(4) x 2  | 1,86(5) x 2    | 1,85749 x 2                 |
| <sup>d</sup> Ni/Ti-O2(Å)                  | 1,965(1) x 2   | 1,970(4) x 2   | 1,978(2) x 2  | 1,983(4) x 2   | 1,959(2) x 2 | 1,960(3) x 2   | 1,967 x 2                   |
| <sup>e</sup> Ni/Ti-O <sub>média</sub> (Å) | 1,986(13)      | 1,990(25)      | 1,991(12)     | 1,994(21)      | 1,986(33)    | 1,977(41)      | 1,976                       |
| Volume da célula (Å <sup>3</sup> )        | 240,15         | 239,80         | 240,26        | 240,38         | 239,20       | 239,56         | 240,59                      |
| $\chi^2$                                  | 1,68           | 1,28           | 1,59          | 1,38           | 1,15         | 1,18           |                             |
| Rp/Rwp/Rexp                               | 12,7/14,6/11,2 | 13,3/16,2/14,3 | 12,1/13,9/11  | 13,1/15,9/13,6 | 20,5/26,8/25 | 21,4/26,8/24,7 |                             |

**Tabela 4.6.** Parâmetros estruturais,  $\chi^2$  e fatores de discrepância dos materiais sintetizados.

<sup>*a*</sup>LaNi<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> (ICSD: 88851).<sup>*b*</sup>O plano (112) foi usado para a determinação do tamanho de cristalito (Figura 4.5). No caso dos materiais contendo cobalto, a distância é <sup>*c*</sup>Ni/Ti/Co-O1, <sup>*d*</sup>Ni/Ti/Co-O2 e <sup>*e*</sup>Ni/Ti/Co-O<sub>média</sub>. Os números entre parênteses representam o desvio padrão do último dígito do correspondente valor.

Em relação ao LNTO1000 (Figura 4.4), foram identificadas pequenas quantidades de TiO<sub>2</sub> (ICSD: 154605) e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICSD: 641602) junto com a fase majoritária de perovskita dupla ordenada La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> (ICSD: 95977). Já os outros materiais derivados do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com várias temperaturas de calcinação final e as amostras contendo cobalto (Figura 4.5) apresentaram picos nas posições 20 similares ao LaNi<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> (ICSD: 88851).

O difratograma de raios X do LNO é apresentado na Figura 4.6. Foram observadas reflexões correspondentes aos picos em posições 20 do LaNiO<sub>3</sub> (ICSD: 67717), que possui simetria trigonal com grupo espacial  $R\overline{3}c$ , e picos em intensidade muito menor correspondente ao NiO (ICSD: 9866).



Figura 4.6. Difratograma de raios X do LNO.

Uma vez que as fases cristalinas de TiO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentes no LNTO1000 se encontram em pequenas quantidades (legenda da Tabela 4.5), essa amostra foi considerada como sendo praticamente composta pela fase de perovskita dupla ordenada La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>. De igual forma, devido às pequenas reflexões de NiO presentes no LNO, essa amostra foi considerada como constituída apenas por LaNiO<sub>3</sub> (Figura 4.6).

Para todas as amostras sintetizadas os parâmetros de rede ficaram próximos dos correspondentes valores reportados nas fichas cristalográficas (Tabelas 4.5 e 4.6). Já o tamanho médio de cristalito não foi superior a 40 nm (Tabelas 4.5 e 4.6).

Os parâmetros estruturais Ti-O1, Ti-O2, Ni-O3, OccTi2, OccNi1 e o ângulo  $\beta$  apresentaram ligeira variação em relação aos valores reportados na ficha cristalográfica, como visto para o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> (ICSD: 95977) na Tabela 4.5, enquanto que o Ti-O3, Ni-O1, Ni-O2, Ti-O<sub>média</sub>, Ni-O<sub>média</sub>, OccTi1 e OccNi2 estão de acordo com os valores reportados na ficha cristalográfica (Tabela 4.5).

As distâncias da ligação Ni/Ti-O1, Ni/Ti-O2 e Ni/Ti-O<sub>média</sub>, (Tabela 4.6) do LNTO800S1, LNTO800S2, LNTO800S3 e o LNTO900 estão de acordo com os valores calculados para o LaNi<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> (ICSD: 88851).

Assim sendo, o LNTO1000 apresentou simetria monoclínica e grupo espacial  $P2_1/n$ , como reportado para o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> (ICSD: 95977). Aliás, o LNTO800S1, LNTO800S2, LNTO800S3 e o LNTO900 apresentaram simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm*, como reportado para o LaNi<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> (ICSD: 88851).

Para o caso do LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O, cada valor de Ni/Ti/Co-O1 é diferente do valor do Ni/Ti-O1 reportado para o LaNi<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (ICSD: 88851), apesar do Ni/Ti/Co-O2 e do Ni/Ti/Co-O<sub>média</sub> estarem em bom acordo com o Ni/Ti-O2 e o Ni/Ti-O<sub>média</sub> da ficha cristalográfica, respectivamente (Tabela 4.6), o que não ocorre para o caso do LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO, onde todas as distâncias da ligação metal-oxigênio estão de acordo com os correspondentes da ficha cristalográfica (Tabela 4.6).

Aliás, os resultados do refinamento de Rietveld do  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$  e do  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$  mostraram uma substituição parcial isomórfica do  $Ni^{2+}$  ou do  $Ti^{4+}$  da perovskita dupla La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> por Co<sup>2+</sup>, calcinado a 800 °C por 17 h, como evidenciado na ausência de fases segregadas nos difratogramas de raios X (Figuras 4.5.e-f).

A variação das distâncias da ligação Ni/Ti/Co-O1 para o LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O pode ser devido ao fato do cobalto e uma fração do níquel em quantidade similar possuírem valência 3+ para manter a neutralidade de carga no La<sub>2</sub>NiTi<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>6</sub>, como ocorre no caso da valência desses íons no LaNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (ICSD: 150874). Isto não acontece no caso do La<sub>2</sub>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TiO<sub>6</sub> (Tabela 4.6), uma vez que a neutralidade da carga é atingida com o cobalto e o níquel com valência 2+.

Assim sendo, o LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O e o LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO apresentaram simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm*, como reportado para o LaNi<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (ICSD: 88851).

#### 4.3.2. Tamanho e morfologia das partículas

A Figura 4.7 apresenta as micrografias e histogramas com a distribuição de tamanhos de partícula do LNTO800S1, LNTO800S3 e LNTO1000, enquanto que a Tabela 4.7 apresenta dados da análise da distribuição de tamanhos de partícula. Em todas as micrografias foram encontradas partículas de formas alargadas e esféricas constituídas por populações de grãos de menor tamanho.

As amostras LNTO800S1 e LNTO800S3 estão compostas primariamente por partículas com tamanho inferior a 100 nm, em uma proporção de cerca de 90 % (Tabela 4.7). Além disso, foi verificada a presença de algumas partículas com tamanho superior a 100 nm.

A morfologia das partículas que compõem o LNTO1000 é diferente das outras duas amostras analisadas. As partículas com tamanho superior a 50 nm se encontravam formando aglomerações ou encadeamentos em uma mesma direção. O valor médio do tamanho das partículas ficou igual a 75,5 nm, o mesmo foi superior ao valor em torno de 57 nm encontrado para as amostras sintetizadas em menor temperatura (Tabela 4.7).

As micrografias evidenciaram que independentemente da amostra em análise, as partículas estavam compostas por populações de grãos de menor tamanho. A diferença do tamanho médio de partícula em torno de 57 nm para o LNTO800S1 e o LNTO800S3 e de 75,5 nm para o LNTO1000 são resultado da presença de nanopartículas em menor proporção e do incremento da distribuição do tamanho no LNTO1000 devido à temperatura, como evidenciados nos valores do desvio padrão dessas amostras.

Para a temperatura de 800 °C, as micrografias evidenciaram que o tempo de calcinação do  $La_2NiTiO_6$  não afeta a distribuição de tamanho de partícula significativamente, como observado pela porcentagem de nanopartículas (Tabela 4.7). Assim sendo, pode-se estabelecer que o LNTO800S2 apresenta distribuição de tamanho de partícula pelo menos similar ao LNTO800S3.

A diferença entre a média do tamanho de cristalito calculado por DRX e da média do tamanho de partícula calculado por MEV-FEG evidencia a obtenção de materiais policristalinos, com planos cristalográficos com diferentes orientações constituindo o grão. A Figura 4.8 apresenta a relação entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristalito calculados por MEV e DRX, respectivamente. A partícula é
constituída de vários cristalitos e portanto seu tamanho é sempre maior que dos cristalitos.



**Figura 4.7.** Micrografias de MEV-FEG e distribuição de tamanhos de partícula para o (a) LNTO800S1, (b) LNTO800S3 e o (c) LNTO1000.

|                          | LNTO800S1 | LNTO800S3 | LNTO1000 |
|--------------------------|-----------|-----------|----------|
| Mínimo (nm)              | 15,5      | 12,1      | 14,2     |
| Máximo (nm)              | 128,1     | 194,3     | 269,8    |
| Média (nm)               | 57,3      | 55,9      | 75,5     |
| Desvio padrão (nm)       | 29,26     | 36,85     | 53,14    |
| Contagem                 | 55        | 55        | 55       |
| Partículas esféricas (%) | 63,6      | 76,4      | 69,1     |
| Partículas alargadas (%) | 36,4      | 23,6      | 30,9     |
| Partículas < 100 nm (%)  | 87,3      | 90        | 80       |

Tabela 4.7. Distribuição do tamanho de partícula obtida do MEV-FEG.



**Figura 4.8.** Relação entre o tamanho de cristalito medido por DRX e tamanho de partícula medido por MEV-FEG<sup>8</sup>.

A micrografia do LNTO800S3 (Figura 4.7b) sugere a formação de poros com o tempo de calcinação a 800 °C, uma vez que a correspondente para o LNTO800S1 (Figura 4.7a) não apresentou a mesma morfologia. Uma vez que as áreas desses materiais foram menores do que  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (não mostradas nessa tese), não foi possível a determinação do volume de poro por causa da resolução do equipamento de medição, que garante resultados confiáveis em materiais com área superficial maior a  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Mori e Itoh <sup>9</sup> sintetizaram o (Sr<sub>0,7</sub>La<sub>0,3</sub>)<sub>0,88</sub>TiO<sub>3+δ</sub> usando o método de Pechini. Após calcinação em 1400 °C por 10 h, esses autores reportaram a formação de poros de tamanho maior quando comparado com o mesmo material sem período de calcinação à mesma temperatura. A formação de poros foi atribuída à provável mudança da estrutura de perovskita contendo oxigênio intersticial para uma estrutura de perovskita com defeitos catiônicos e à possível mudança da valência do Ti<sup>4+</sup> para Ti<sup>3+</sup>, *i.e.*, em ambas as situações a formação de poros foi atribuída à provável eliminação de oxigênio. Assim, é razoável estabelecer que a formação de poros no LNTO800S3 pode ser devido à provável eliminação do oxigênio da estrutura de perovskita dupla.

#### 4.3.3. Medidas de magnetização

Com o objetivo de determinar a temperatura de Néel ( $T_N$ ), foi feito um gráfico da variação da susceptibilidade molar em função da temperatura ( $\chi_m$  vs. T) em modo ZFC e FC para as amostras LNTO800S1, LNTO800S3 e o LNTO1000, que são apresentados na Figura 4.9.

No caso do LNTO800S3, a  $T_N$  ficou em torno de 11 K, como observado na inflexão da correspondente curva em modo ZFC (Figura 4.9b). Em relação ao LNTO1000, a  $T_N$  ficou em torno de 25 K como observado nas inflexões das correspondentes curvas em modo ZFC e FC (Figura 4.9c).

No caso da amostra LNTO800S1, foi necessário fazer o gráfico entre o produto da susceptibilidade molar e a temperatura vs. temperatura ( $\chi_m T$  vs. T) e o inverso da susceptibilidade molar vs. temperatura ( $1/\chi_m$  vs. T) para determinar a T<sub>N</sub> (Figura 4.10), uma vez que não foi possível a correspondente verificação no gráfico  $\chi_m$  vs. T (Figura 4.9a). A T<sub>N</sub> para o LNTO800S1 ficou em torno de 91 K, como verificado no valor de  $\chi_m T$  onde o perfil  $\chi_m T$  começa a ser linearmente proporcional com o incremento da temperatura (Figura 4.10).



**Figura 4.9.** Variação da susceptibilidade molar vs. temperatura para as amostras (a) LNTO800S1, (b) LNTO800S3 e (c) LNTO1000.



Figura 4.10. Curvas  $\chi_m T$  vs. T e  $1/\chi_m$  vs. T para o LNTO800S1.

Para o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>, a diferença entre o sistema cristalino monoclínico e ortorrômbico é o arranjo dos octaedros contendo Ni<sup>2+</sup> (NiO<sub>6</sub>) e Ti<sup>4+</sup> (TiO<sub>6</sub>). Rodriguez *et al.* <sup>1</sup> reportaram um arranjo aleatório dos octaedros NiO<sub>6</sub> e TiO<sub>6</sub> na perovskita dupla La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm*, utilizando o método de preparação "liquid mix" que é uma outra denominação do método de Pechini <sup>10</sup>, sendo empregada uma temperatura final de calcinação de 800 °C por vários dias. Posteriormente, o mesmo grupo de trabalho reportou ordenamento dos octaedros NiO<sub>6</sub> e TiO<sub>6</sub> no La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com simetria monoclínica e grupo espacial *P2*<sub>1</sub>/*n*, utilizando

também o método de preparo "liquid mix", no entanto, a temperatura final de calcinação foi de 900 °C por vários dias <sup>2</sup>.

O ordenamento do tipo Ni<sup>2+</sup>-O-Ti<sup>4+</sup>-O-Ni<sup>2+</sup> e o Ni<sup>2+</sup>-O-O-Ni<sup>2+</sup> criam o comportamento AFM evidenciado na perovskita dupla ordenada La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>. Cabe ressaltar que o arranjo Ni<sup>2+</sup>-O-O-Ni<sup>2+</sup> contribui em menor grau à magnitude do comportamento AFM da perovskita dupla ordenada La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> do que o do Ni<sup>2+</sup>-O-Ti<sup>4+</sup>-O-Ni<sup>2+</sup><sup>2</sup>. A Figura 4.11 apresenta algumas interações magnéticas presentes na perovskita dupla ordenada La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>.



**Figura 4.11.** Algumas interações magnéticas presentes na perovskita dupla ordenada La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub><sup>2</sup>.

O LNTO800S1 apresentou comportamento AFM com  $T_N$  igual a 91 K, cujo perfil  $\chi_m T$  vs. T e  $T_N$  foram similares aos reportados na literatura ( $T_N$  igual a 100 K , Rodríguez *et al.*<sup>1</sup>) para o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> sem ordenamento dos octaedros.

A inflexão na curva de  $\chi_m$  vs. T no modo ZFC do LNTO800S3 pode estar indicando um decréscimo da temperatura de Néel devido à diminuição do ordenamento entre os octaedros NiO<sub>6</sub> e TiO<sub>6</sub> na estrutura de perovskita dupla ordenada La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>, como sugerido por Flores *et al.*<sup>11</sup> na diminuição do ordenamento dos cátions B no sistema La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiTiO<sub>6-δ</sub> pela inclusão progressiva de Sr<sup>2+</sup>. A diminuição do ordenamento entre os octaedros NiO<sub>6</sub> e TiO<sub>6</sub> para o LNTO800S3 é atribuída à menor temperatura final de calcinação da amostra em comparação com aquela reportada por Rodríguez *et al.*<sup>2</sup> (900 °C) para atingir um ordenamento desses octaedros na perovskita dupla ordenada La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>.

A amostra LNTO1000 apresentou ordenamento AFM com T<sub>N</sub> igual a 25 K na curva de  $\chi_m$  vs. T (Figura 4.9c), que é similar ao reportado por Rodríguez *et al.*<sup>2</sup>. O mesmo comportamento magnético para o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> foi reportado por Flores *et al.*<sup>11</sup> e por Yang *et al.*<sup>12</sup>, com T<sub>N</sub> no entanto igual a 17 K para este último trabalho.

As medidas magnéticas sugerem a existência de pequenas regiões compostas por octaedros NiO<sub>6</sub> ocupando as posições dos octaedros TiO<sub>6</sub> e vice-versa no LNTO800S3, *i.e.*, regiões constituídas por octaedros NiO<sub>6</sub> e TiO<sub>6</sub> em desordem, mantendo o arranjo Ni<sup>2+</sup>-O-Ti<sup>4+</sup>-O-Ni<sup>2+</sup>, como reportado por Meneghini et al.<sup>13</sup>, e de um ordenamento desses octaedros em maior magnitude para o LNTO1000, o que faria estabelecer que o LNTO900 também possuiria regiões ordenadas pelo menos em maior quantidade do que no material calcinado em 800 °C por 100 h. Por outro lado, em função da curva de  $\chi_m$ vs. T das amostras LNTO800S1 e LNTO800S3, a amostra LNTO800S2 mostraria uma atenuação da T<sub>N</sub> não maior do que a atingida para a amostra calcinada a 800 °C por 100 h. Estes resultados sugerem que a simetria monoclínica é a melhor opção para o LNTO800S2 e o LNTO800S3. Porém, para o caso do LNTO800S2, LNTO800S3 e o LNTO900, a simetria ortorrômbica demostrou descrever satisfatoriamente os dados experimentais de DRX, enquanto que a simetria monoclínica descreve razoavelmente os dados experimentais de DRX do LNTO1000. Isto indica que a simetria ortorrômbica permite modelar estruturalmente dados de DRX da perovskita dupla La2NiTiO<sub>6</sub> que não apresentam um ordenamento significativo dos octaedros NiO<sub>6</sub> e TiO<sub>6</sub>. Cabe ressaltar que para melhorar a qualidade dos dados de DRX do LNTO800S3, do LNTO1000 e do LNTO800S1, esses difratogramas foram coletados com passo de 0,02° e contagem de 6 s por passo (tempo da análise para cada amostra em torno de 7 h).

O tratamento térmico mais severo aplicado para a síntese do LNTO1000 permitiu atingir um ordenamento dos cátions de Ni<sup>2+</sup> e Ti<sup>4+</sup> como evidenciado no alinhamento AFM nas medidas magnéticas (Figura 4.9c). O uso de elevadas temperaturas e elevados períodos de calcinação para atingir um ordenamento dos cátions B de uma perovskita dupla tem sido de fato reportado na literatura <sup>3</sup>.

Além disso, em função do tipo de ordenamento dos cátions B de uma perovskita dupla e o grupo espacial reportado por Anderson *et al.*<sup>14</sup>, todos os materiais sintetizados, com exceção do LNO e o LNTO1000, possuem um arranjo tipo random, enquanto que o LNTO1000 apresenta um arranjo tipo rock salt. Cabe ressaltar que os tipos de arranjo de perovskitas duplas foram apresentados no Capítulo 2.

#### 4.4. Conclusões

Através do método de Pechini modificado foram sintetizados policristais da perovskita dupla La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com vários tratamentos térmicos de calcinação: (i) 800 °C por 17 h, (ii) 800 °C por 50 h, (iii) 800 °C por 100 h, (iv) 900 °C por 100 h e (v) 1000 °C por 135 h. Também foram sintetizadas as perovskitas La<sub>2</sub>NiTi<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>6</sub> e La<sub>2</sub>Ni<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>TiO<sub>6</sub> por substituição parcial do Ni<sup>2+</sup> ou do Ti<sup>4+</sup> da perovskita dupla La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>, com calcinação final de 800 °C por 17 h. A perovskita LaNiO<sub>3</sub> foi sintetizada com a mesma metodologia utilizada nos outros materiais, e com tempo final de calcinação de 900 °C por 5 h.

Os materiais derivados de La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>, o La<sub>2</sub>NiTi<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>6</sub> e o La<sub>2</sub>Ni<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>TiO<sub>6</sub> possuem simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm* e com arranjo tipo random dos cátions B, com exceção da perovskita calcinada em 1000 °C por 135 h que apresenta uma estrutura cristalina monoclínica com grupo espacial  $P2_1/n$  e com ordenamento tipo rock salt dos cátions B. O tamanho de cristalito dos materiais não foi maior do que 40 nm.

Os materiais com calcinação final de 800 °C por 17 h ou 100 h apresentaram uma distribuição de tamanho de partícula com valor médio de 57 nm, sendo esses materiais constituídos primariamente por nanopartículas, da mesma forma que o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> calcinado em 800 °C por 50 h. Aliás, o material calcinado em 800 °C em 100 h apresentou maior população de poros do que o material calcinado na mesma temperatura por 17 h. Já o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação final a 1000 °C por 135 h mostrou ser também composto por vários tamanhos de partícula com valor médio de 75,5 nm.

No caso do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação final de 800 °C por 17 h ou 1000 °C por 135 h, as medidas magnéticas verificaram a simetria ortorrômbica e monoclínica, respectivamente. Apesar de ter se verificado certo grau de ordenamento com as medidas de magnetização para o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> calcinado em 800 °C por 100 h, a simetria ortorrômbica mostrou ser mais adequada para a modelagem da correspondente estrutura cristalina.

#### 4.5. Próximas etapas

Uma vez sintetizado e estabelecido o tipo de arranjo dos materiais derivados do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com várias temperaturas de calcinação final, e os compostos contendo cobalto, será determinado o comportamento redutivo em diferentes concentrações de hidrogênio, o que será mostrado no Capítulo 5. As principais expectativas são: (i) comprovar a modificação do comportamento redutivo do LaNiO<sub>3</sub> após a inclusão do Ti<sup>4+</sup> ao invés do Ni<sup>3+</sup> em 0,5 mol, ou de (ii) verificar se após redução o Ti<sup>4+</sup> será reduzido, se irá estar suportado sobre o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou formará algum composto com o óxido de lantânio ou mesmo com o níquel. Já para os materiais contendo cobalto, a principal expectativa é de analisar variações no comportamento redutivo em comparação ao do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>.

## 4.6. Referências bibliográficas

- 1. RODRÍGUEZ, E.; ÁLVAREZ, I.; LÓPEZ, M.L.; VEIGA, M.L.; PICO, C. Structural, Electronic, and Magnetic Characterization of the Perovskite LaNi<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0≤x≤1/2). J. Solid State Chem., v. 148, n. 2, p. 479–486. 1999.
- RODRÍGUEZ, E.; LÓPEZ, M.L.; CAMPO, J.; VEIGA, M.L.; PICO, C. Crystal and Magnetic Structure of the Perovskites La<sub>2</sub>MTiO<sub>6</sub> (M = Co, Ni). J. Mater. Chem., v. 12, n. 9, p. 2798–2802. 2002.
- FAIK, A.; IGARTUA, J.M.; ITURBE-ZABALO, E.; CUELLO, G.J. A Study of the Crystal Structures and the Phase Transitions of Sr<sub>2</sub>FeSbO<sub>6</sub>, SrCaFeSbO<sub>6</sub> and Ca<sub>2</sub>FeSbO<sub>6</sub> Double Perovskite Oxides. J. Mol. Struct., v. 963, n. 2-3, p. 145–152. 2010.
- 4. VIJATOVIĆ, M.M.; BOBIĆ, J.D.; STOJANOVIĆ, B.D. History and Challenges of Barium Titanate: Part I. Sci. Sinter., v. 40, p. 155–165. 2008.
- ISHIKAWA, K.; YOSHIKAWA, K.; OKADA, N. Size Effect on the Ferroelectric Phase Transition in PbTiO<sub>3</sub> Ultrafine Particles. Phys. Rev. B, v. 37, n. 10, p. 5852– 5855. 1988.
- 6. SOLER, M.A.G.; PATERNO, L.G.; SINNECKER, J.P.; WEN, J.G.; SINNECKER, E.H.C.P.; NEUMANN, R.F.; BAHIANA, M.; NOVAK, M.A.; MORAIS, P.C.

Assembly of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polyaniline Nanofilms with Tuned Dipolar Interaction. **J. Nanoparticle Res.**, v. 14, p. 06531-10. 2012. DOI: 10.1007/s11051-011-0653-z.

- 7. TOBY, B.H. R Factors in Rietveld Analysis: How Good is Good Enough?. **Powder Diffr.**, v. 21, n. 1, p. 67–70. 2006.
- 8. AKBARI, B.; TAVANDASHTI, M.P.; ZANDRAHIMI, M. Particle Size Characterization of Nanoparticles- A practical approach. **Iran. J. Mater. Sci. Eng.**, v. 8, n. 2, p. 48–56. 2011.
- MORI, M.; ITOH, T. Anomalous Sintering Behavior of (Sr<sub>0.7</sub>La<sub>0.3</sub>)<sub>1-x</sub>TiO<sub>3+δ</sub> Perovskites (0 ≤ X ≤ 0.12) Synthesized by the Pechini Method. ECS Trans., v. 35, n. 1, p. 2561–2570. 2011.
- PETRYKIN, V.; KAKIHANA, M. Chemistry and Applications of Polymeric Gel Precursors. In: SAKKA, S. (Ed.). Handbook of Sol-gel Science and Technology: Processing, Characterization, and Applications. United States of America: Kluwer Academic Publishers, 2005. v. 1. p. 77-104. ISBN: 1402079664
- 11. PÉREZ FLORES, J.C.; RITTER, C.; PÉREZ-COLL, D.; MATHER, G.C.; GARCÍA-ALVARADO, F.; AMADOR, U. Synthesis, Structures and Electrical Transport Properties of the La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiTiO<sub>6-δ</sub> (0≤x≤0.5) Perovskite Series. J. Mater. Chem., v. 21, n. 35, p. 13195-13204. 2011.
- YANG, W.Z.; LIU, X.Q.; LIN, Y.Q.; CHEN, X.M. Structure, Magnetic, and Dielectric Properties of La<sub>2</sub>Ni(Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>6</sub> Ceramics. J. Appl. Phys., v. 111, p. 0841061–0841069. 2012. DOI: 10.1063/1.4704392.
- MENEGHINI, C.; RAY, S.; LISCIO, F.; BARDELLI, F.; MOBILIO, S.; SARMA, D.D. Nature Of "disorder" in the Ordered Double Perovskite Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>. Phys. Rev. Lett., v. 103, 1–4. 2009. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.046403.
- ANDERSON, M.T.; GREENWOOD, K.B.; TAYLOR, G.A.; POEPPELMEIER, K.R. B-Cation Arrangements in Double Perovskites. Prog. Solid State Chem., v. 22, n. 3, p. 197–233. 1993.

# Capítulo 5

# Redução dos cátions da perovskita dupla La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>: efeito da substituição parcial do Ni<sup>2+</sup> ou do Ti<sup>4+</sup> por Co<sup>2+</sup>

## 5.1. Introdução

A redução dos cátions (RC) que compõem um precursor, assim como a estrutura química e cristalina dos compostos que constituem o suporte após o processo redutivo, é importante em catálise, uma vez que suas proporções e interação estão relacionadas com a capacidade de transformar os reagentes em produtos em uma reação química.

A RC depende da natureza dos precursores dos metais usados no método de preparação, do tratamento térmico do precursor, dos gases redutores ( $H_2$ , CO ou gás de síntese), a quantidade da fase ativa, suporte e promotores. A diluição, a pressão e a vazão de hidrogênio podem mudar o grau de redução final<sup>1</sup>.

Em zeólitas obtidas por troca iônica, a RC varia em função do seu correspondente potencial redox, por exemplo, os cátions da primeira fila dos metais de transição são mais difíceis de serem reduzidos que os cátions dos metais do grupo da platina. Esta propriedade pode ser modificada pelos ânions vizinhos na estrutura cristalina, pois a RC também depende do número de coordenação e da exata localização dos cátions <sup>2</sup>.

No caso dos hidróxidos duplos lamelares, a RC depende de vários fatores, por exemplo, os tipos de cátions e a razão molar, a formação do espinélio e a temperatura <sup>3</sup>.

Em relação às perovskitas, a redução do níquel no LaNiO<sub>3</sub> foi reportada em detalhe na literatura <sup>4,5</sup>. Por outro lado, não tem sido reportado na literatura a redução do níquel e do titânio no La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>, e menos ainda o efeito da substituição parcial do Ni<sup>2+</sup> ou do Ti<sup>4+</sup> por Co<sup>2+</sup>, e a correspondente redução desses cátions.

Assim sendo, o objetivo do presente capítulo foi determinar a redução do níquel e do titânio no La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> sintetizado com vários tratamentos térmicos usando redução a temperatura programada com 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar e 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, e a composição de fases cristalinas do suporte formado após o processo redutivo utilizando uma mistura redutora de 10 % de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Adicionalmente verificar-se-á se após inclusão do Co<sup>2+</sup> no lugar do Ni<sup>2+</sup> ou do Ti<sup>4+</sup> do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> em 0,1 mol, a redução do níquel ou do titânio do material hospedeiro é modificada, como também calcular o grau de redução desses metais, incluindo o Co<sup>2+</sup>.

#### 5.2. Materiais e métodos

A redução a temperatura programada (TPR – "temperature programmed reduction") foi conduzida em um equipamento convencional com detector de condutividade térmica. Para todos os tratamentos térmicos redutivos foi utilizado um único valor de taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Foram feitos TPR com duas concentrações de H<sub>2</sub> diferentes: 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar e 10 % H<sub>2</sub>/Ar.

No caso do TPR com 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar, uma vez que o objetivo da análise foi de obter claramente o perfil de consumo de H<sub>2</sub>, foram usadas diferentes massas para cada amostra (procedimentos 1-6, Tabela 5.1), em função da resolução dos picos de redução. Inicialmente, cada amostra de La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com várias temperaturas de calcinação final e do LNO foi desidratada a 150 °C por 60 min, usando 30 mL min<sup>-1</sup> de argônio puro, sendo posteriormente reduzida em mistura de 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar e vazão similar à do Ar, desde a temperatura ambiente até 1000 °C, e posterior estabilização da linha base, que ocorreu em um tempo inferior aos 45 min. Um resumo das condições empregadas para a realização do TPR com 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar é mostrado nos procedimentos 1-6 da Tabela 5.1.

Uma vez que o LNTO800S1 foi sintetizado em condições menos severas de temperatura e tempo de calcinação para a obtenção de todas as reflexões do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> (ICSD: 88851), como demonstrado no Apêndice 3, foi escolhido esse material para realizar o TPR com 10 %  $H_2$ /Ar. Essa análise de TPR foi conduzida em condições

diferentes nas etapas de secagem e redução: massa de 1400 mg de (i) LNTO800S1, (ii)  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$  ou do (iii)  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$ , 55 mL min<sup>-1</sup> de argônio puro para a secagem e 55 mL min<sup>-1</sup> de 10 % de H<sub>2</sub>/Ar para a redução. Além disso, a redução desde a temperatura ambiente até 1000 °C foi acoplada com um período isotérmico nessa temperatura até a estabilização da linha base, que foi em torno de 330 min. Um resumo das condições do TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar é mostrado nos procedimentos 7-9 da Tabela 5.1.

| Procedimento | Amostra                                | Massa<br>(mg) | Secagem  | Redução  |
|--------------|--|---------------|--|--|
| 1            | LNTO800S1                              | 351,8         |  |  |
| 2            | LNTO800S2                              | 354,5         |  | 30 mL min <sup>-1</sup> de 1,8%<br>H <sub>2</sub> /Ar em 1000 °C<br>por 45 min |
| 3            | LNTO800S3                              | 209,4         | 30 mL min <sup>-1</sup> de<br>argônio puro em 150<br>°C por 60 min |  |
| 4            | LNTO900                                | 206,2         |  |  |
| 5            | LNTO1000                               | 519,6         |  |  |
| 6            | LNO                                    | 31,1          |  |  |
| 7            | LNTO800S1                              |               | 55 T · -1 I  | 55 L : 1 L 10 M  |
| 8            | LNT <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O | 1400          | 55 mL min <sup>-</sup> de<br>argônio puro em 150                   | $H_2/Ar \text{ em } 1000 \text{ °C}$   |
| 9            | LN <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> TO |               | °C por 60 min  | por 330 min  |

**Tabela 5.1.** Massas das amostras usadas para a realização do TPR com 1,8 %  $H_2/Ar$  e 10 %  $H_2/Ar$ .

Para verificar modificações na redução do níquel ou do titânio após a substituição parcial desses metais compondo o LNTO800S1 por  $\text{Co}^{2+}$  foi realizado o TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar. Além disso, foi estabelecido que os átomos de Co metálico entraram na rede cristalina do Ni metálico durante a redução do Ni<sup>2+</sup> e do Co<sup>2+</sup>, formando uma liga Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>. Em todos os casos, o grau de redução (GR) foi calculado por integração da área do pico em maior temperatura e do período isotérmico a 1000 °C para o caso do TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar, como detalhado no Apêndice 4.

Usando 400 mg de amostra, foi feita uma análise de difração de raios X (DRX) do LNTO800S1,  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$  e  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$  após TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar. Com quantidade similar de massa do que no caso anterior, foram adquiridos padrões de DRX

do LNTO800S1 após redução com (i) 30 mL min<sup>-1</sup> de 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar a 1000 °C por 2 h (LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>) e (ii) 150 mL min<sup>-1</sup> de 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 1000 °C por 2 h (LNTO800S1-10H<sub>2</sub>) e do LNO reduzido com 150 mL min<sup>-1</sup> de 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 700 °C por 30 min (LNO-10H<sub>2</sub>). Além disso, com 100 mg de massa de amostra e após redução com 150 mL min<sup>-1</sup> de 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 1000 °C por 2 h, foram obtidos padrões de DRX do LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O (LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O-10H<sub>2</sub>), LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO (LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO-10H<sub>2</sub>) e do LNTO800S1-10H<sub>2</sub>. A Tabela 5.2 apresenta um resumo dos procedimentos usados para a aquisição dos difratogramas de raios X. Cabe ressaltar que imediatamente após as amostras serem reduzidas nas condições mostradas na Tabela 5.2 foi feita a análise de DRX sem nenhum processo de passivação.

**Tabela 5.2.** Condições de redução para a aquisição de difratogramas de raios X do LNTO800S1,  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$ ,  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$  e do LNO.

| Procedimento | Amostra   | Massa<br>(mg) | Condição de redução   |
|--------------|---|---------------|---|
| 1            | LNTO800S1<br>LNT <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O<br>LN <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> TO | 400           | Após TPR com 10 % H <sub>2</sub> /Ar  |
| 2            | LNTO800S1   | 400           | 1 30 mL min <sup>-1</sup> de 1,8 % H <sub>2</sub> /Ar a<br>1000 °C por 2 h (LNTO800S1-1.8H <sub>2</sub> )<br>2 150 mL min <sup>-1</sup> de 10 % H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> a<br>1000 °C por 2 h (LNTO800S1-10H <sub>2</sub> ) |
| 3            | LNO   | 400           | 150 mL min <sup>-1</sup> de 10 % H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> a 700 °C por 30 min (LNO-10H <sub>2</sub> ).  |
| 4            | LNT <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O  | 100           | 150 mL min <sup>-1</sup> de 10 % $H_2/N_2$ a 1000 °C por 2 h (LNT <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O-10H <sub>2</sub> ).  |
| 5            | LN <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> TO  | 100           | 150 mL min <sup>-1</sup> de 10 % H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> a 1000 °C por 2 h (LN <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> TO-10H <sub>2</sub> )  |
| 6            | LNTO800S1   | 100           | 150 mL min <sup>-1</sup> de 10 % $H_2/N_2$ a 1000 °C por 2 h (LNTO800S1-10H <sub>2</sub> )  |

Os padrões de DRX foram adquiridos usando um difratômetro Rigaku Miniflex II, radiação CuK $\alpha$  (30 kV e 15 mA) com comprimento de onda de 1,5406 Å, na faixa de 5-90°, passo igual a 0,05° e 1 s por passo. A identificação das fases cristalinas foi

realizada com o banco de dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) e identificadas pelo número de coleção.

Foi realizado um refinamento de Rietveld (RR) com o software Fullprof 3.0 dos padrões de DRX dos materiais nas diferentes condições de redução especificadas na Tabela 5.2. O processo de refinamento foi similar ao descrito no Capítulo 4. As posições atómicas do  $La^{3+}$  e do  $O^{2-}$  foram refinadas no caso de serem atingidos baixos valores de qui-quadrado,  $R_{wp}$ ,  $R_p$  e  $R_{exp}$ . Para a modelagem dos picos de DRX foi utilizada a função Thompson-Cox-Hastings pseudo Voigt com assimetria axial divergente ou "axial divergence assymetry".

Os procedimentos de redução mostrados na Tabela 5.2 foram escolhidos para determinar o grau de redução do Ni<sup>2+</sup> ou do Ti<sup>4+</sup> por RR. Como será visto no Capítulo 6, os procedimentos 2-6 (Tabela 5.2) coincidem com os tratamentos redutivos empregados para a realização de alguns testes catalíticos.

O cálculo de GR por RR considera a porcentagem em massa inicial do níquel de 12,22 % no La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> e 26,48 % na mistura Ni<sup>0</sup>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtida da redução do LaNiO<sub>3</sub> <sup>5</sup>. No caso dos materiais contendo Co<sup>2+</sup>, o cálculo de GR levou em conta o conteúdo em massa teórica do Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> nas amostras, que é igual a 13,47 % e de 12,22 % para o LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O e o LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO, respectivamente.

O tamanho médio de cristalito de Ni<sup>0</sup> ( $L_{Ni}^{0}$ ) ou da liga Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> ( $L_{Ni}^{0}$ -Co<sup>0</sup>) foi calculado usando a equação de Scherrer <sup>6</sup> (Eq. 4.1), sendo usada a largura a meia altura da reflexão (111), que se encontra na posição 20 em torno de 44,5°.

A verificação da formação de poros no LNTO800S1 e LNTO800S3 foi realizada usando um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) marca FEI Modelo Quanta<sup>TM</sup> 450 FEG, pertencente ao Centro de Caracterização de Nanotecnologia (CENANO) do Instituto Nacional de Tecnologia. Antes da realização da análise as amostras foram submetidas a um processo de sputtering, usando um composto contendo ouro, como descrito no Capítulo 4.

#### 5.3. Resultados e discussão

A Figura 5.1 apresenta os perfis de consumo de hidrogênio, por unidade de massa, do  $La_2NiTiO_6$  sintetizado em várias temperaturas, como também do LNO. No caso do LNO, uma vez que esse material mostrou um elevado valor de consumo de  $H_2$  por unidade de massa em comparação com os outros materiais, esses valores foram reduzidos para 5 % dos correspondentes valores originais.

Foi verificada a presença de dois picos; para o caso do  $La_2NiTiO_6$  sintetizado em diferentes temperaturas finais de calcinação foi observado um pico em torno de 450 – 492 °C e outro pico em 1000 °C. Em relação ao LNO, os picos foram observados em 430 °C e 600 °C, respectivamente.

A Tabela 5.3 apresenta o consumo de  $H_2$  e o GR do  $La_2NiTiO_6$  calcinado em diferentes temperaturas. Foi verificado um incremento no valor do GR para o LNTO800S3 em relação ao do LNTO800S1. Além disso, o GR diminui conforme aumenta a temperatura do tratamento térmico final. Para o  $La_2NiTiO_6$  calcinado em diferentes tratamentos térmicos, o GR não ficou maior do que 56,5 %. Já o GR do LNO ficou em 96,4 %.



**Figura 5.1.** Perfis de TPR das amostras  $La_2NiTiO_6$  obtidas em vários tratamentos térmicos e do LNO, utilizando mistura 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar (procedimentos 1-6, Tabela 5.1).

| Amostra   | Consumo de $H_2 \pmod{H_2 g^{-1}}$ | GR (%) |
|-----------|------------------------------------|--------|
| LNTO800S1 | 8,20 x 10 <sup>-4</sup>            | 39,4   |
| LNTO800S2 | 8,82 x 10 <sup>-4</sup>            | 42,3   |
| LNTO800S3 | 11,75 x10 <sup>-4</sup>            | 56,5   |
| LNTO900   | 6,41 x 10 <sup>-4</sup>            | 30,9   |
| LNTO1000  | 1,73 x 10 <sup>-4</sup>            | 8,3    |
| LNO       | 39,26 x10 <sup>-4</sup>            | 96,4   |

**Tabela 5.3.** Consumo de hidrogênio e GR do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> calculado dos resultados do TPR com 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar (procedimentos 1-6, Tabela 5.1).

Cabe ressaltar que a redução do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> ocorre com o pico em alta temperatura do TPR com 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar e 10 % H<sub>2</sub>/Ar, como sugerido pela imperceptível presença de níquel metálico após TPR com 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar do LNTO800S1 até 625 °C, *i.e.*, até a saída do primeiro pico de redução, mostrado no Apêndice 5. No caso do LNO, é conhecido que o primeiro pico é atribuído à formação do La<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da redução do LaNiO<sub>3</sub> <sup>4,5</sup>. Assim sendo, o grau de redução para todos os materiais sintetizados usando uma mistura de 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar ou 10 % H<sub>2</sub>/Ar considera o consumo de hidrogênio a partir do segundo pico do correspondente TPR.

Como pode ser observado na Tabela 5.3, o GR do LNTO800S3 apresenta um incremento significativo quando comparado com o valor obtido para o LNTO800S1 e o LNTO800S2. Isto pode ser atribuído ao incremento da população de poros do material, que surge como resultado da provável eliminação do oxigênio com o tempo de calcinação do material, como discutido no Capítulo 4. Esses poros aumentam a área superficial do material e favorecem a redução da região interna do grão, que por sua vez aumenta o consumo de  $H_2$  e o GR. A Figura 5.2 evidencia os poros presentes no LNTO800S1 e do LNTO800S3, o que pode ser verificado em uma ampliação maior na Figura 4.7a-b.

Em relação ao La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> obtido em diferentes tratamentos térmicos (Figura 5.1), o pico em menor temperatura é devido à redução na superfície tanto do Ni<sup>3+</sup> para Ni<sup>2+</sup> quanto da reação entre o hidrogênio da mistura redutora e o oxigênio adsorvido. A presença de espécies de Ni<sup>3+</sup> e de oxigênio adsorvido, ambos na superfície da amostra,

foi reportado por Yang *et al.*<sup>7</sup> utilizando espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) para o caso da perovskita LaNi<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>. O pico em maior temperatura é devido à redução de uma fração da quantidade total do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> presente na estrutura. O mecanismo de redução inicia com a reação entre o H<sub>2</sub> da mistura e o oxigênio ligado ao átomo de Ni<sup>2+</sup>. A formação de Ni<sup>0</sup> é acoplada com a segregação de espécies relacionadas com o sítio A, como o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. Estas fases cristalinas foram observadas nos materiais após TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar, como será visto na Figura 5.4, e no mecanismo de redução reportado por Arrivé *et al.*<sup>8</sup> para o caso da perovskita La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,75</sub>Ni<sub>0,25</sub>O<sub>3</sub> reduzida com 2 % H<sub>2</sub>/Ar.



Figura 5.2. Micrografias das amostras (a) LNTO800S1 e (b) LNTO800S3 antes do TPR com 1,8 %  $H_2/Ar$ .

Como esperado, a diminuição do GR do  $La_2NiTiO_6$  com o aumento da temperatura de calcinação (Tabela 5.3) é atribuída ao aumento da distribuição de tamanho de partícula dos materiais, que torna a redução da amostra mais difícil. A variação da distribuição de tamanho de partícula do LNTO800S1 e do LNTO1000 pode ser verificada na Figura 4.7a e 4.7c, respectivamente.

Para o caso do LNO, o primeiro pico no perfil de TPR (Figura 5.1) foi atribuído à redução do  $Ni^{3+}$  para o  $Ni^{2+}$ , enquanto o segundo pico refere-se à redução do  $Ni^{2+}$  para  $Ni^{0.4,5}$ .

A Figura 5.3 apresenta o perfil de consumo de hidrogênio do LNTO800S1, LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O e do LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO reduzidos com 10 % H<sub>2</sub>/Ar. Os picos em menor temperatura situam-se entre 400-417 °C. Já a temperatura máxima dos picos em maior temperatura foi de 930 °C, 987 °C e 992 °C para o LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O, LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO e o LNTO800S1, respectivamente. Além disso, houve variação da linha base do perfil de consumo de hidrogênio desses materiais durante o período isotérmico, como pode ser observado na Figura 5.3b. O GR correspondente ao pico em alta temperatura junto com o período isotérmico foi superior a 100 % de redução do Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> ou do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> no caso do LNTO800S1, como mostrado na Tabela 5.4.



**Figura 5.3.** Perfis de TPR do LNTO800S1,  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$  e do  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$  reduzidos com 10 % H<sub>2</sub>/Ar (procedimentos 7-9, Tabela 5.1) (a) desde a temperatura ambiente até 1000 °C e (b) do período isotérmico a 1000 °C por 330 min.

**Tabela 5.4.** Consumo de H<sub>2</sub> e GR do Ni<sup>2+</sup> e do Co<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> ou do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup>(LNTO800S1) após TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar (procedimentos 7-9, Tabela 5.1).

| Amostra                                | Consumo de hidrogênio<br>(mol $H_2 g^{-1}$ )                 | GR (%)             |
|--|--|--------------------|
| LNTO800S1                              | 8,962 x 10 <sup>-4</sup> (a)<br>1,376 x 10 <sup>-3</sup> (b) | 43 (a)<br>66,1 (b) |
| LNT <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O | 1,249 x $10^{-3}$ (a)<br>1,538 x $10^{-3}$ (b)               | 54,7(a)<br>67,3(b) |
| LN <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> TO | 9,219 x 10 <sup>-4</sup> (a)<br>1,165 x 10 <sup>-3</sup> (b) | 44,3(a)<br>56,0(b) |

Calculado por integração do (a) pico em alta temperatura e (b) do período isotérmico a 1000 °C.

A diminuição esperada da temperatura máxima dos picos do TPR do LNTO800S1 reduzido com 10 %  $H_2$ /Ar em comparação à redução com 1,8 %  $H_2$ /Ar (Figura 5.1 e 5.3), devido à maior quantidade de hidrogênio na mistura redutora, é

acoplada à variação da linha base no período isotérmico a 1000 °C (Figura 5.3b). O GR maior que o 100 % (Tabela 5.4), devido ao consumo de hidrogênio observado no pico em alta temperatura e o período isotérmico, é atribuído à redução do NiO e do CoO, ou do NiO, para Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> ou Ni<sup>0</sup>, respectivamente, após a oxidação do Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> ou apenas do Ni<sup>0</sup> (no caso do LNTO800S1) com vapor de água, dando origem aos óxidos de níquel e de cobalto. A presença de vapor de água através do leito da amostra é resultado do uso de baixas vazões da mistura redutora no TPR <sup>9</sup>, o que pode ser favorecido pela grande quantidade de massa empregada na análise.

A Figura 5.4 apresenta os padrões de DRX do  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$ ,  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$  e do LNTO800S1 após TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar em 1000 °C por 330 min. Em todos os difratogramas de raios X foram observadas fases cristalinas do  $La_2TiO_5$ ,  $La_2O_3$ , liga  $Ni^0$ -Co<sup>0</sup> ou apenas  $Ni^0$  no caso do material livre de Co<sup>2+</sup> e dos materiais não estequiométricos  $La_2NiTiO_6$  non-s,  $La_2NiTi_{0.9}Co_{0.1}O_6$  non-s e  $La_2Ni_{0.9}Co_{0.1}TiO_6$  non-s correspondentes aos precursores  $La_2NiTiO_6$  com calcinação final em 800 °C por 17 h, do  $La_2NiTi_{0.9}Co_{0.1}O_6$  e do  $La_2Ni_{0.9}Co_{0.1}TiO_6$ .

De fato, as mesmas fases cristalinas não estequiométricas foram observadas após a redução dos correspondentes materiais de partida nas diferentes condições de redução mostradas na Tabela 5.2. A estrutura desses compostos não estequiométricos foi modelada como perovskita cúbica parcialmente substituída no sítio B com grupo espacial  $Pm\overline{3}m$ .

No caso do LNTO800S1 e do  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$  (Figura 5.4), como também para o LNTO800S1-10H<sub>2</sub> (como será visto na Figura 5.6b), houve um pico na posição 2 $\theta$  igual a 31°, cuja identificação não foi possível após várias buscas em algumas bases de dados cristalográficos, por exemplo, o Crystmet 5.2, American Mineralogist Crystal Structure Database, International Crystal Structure Database e Joint Committee on Powder Diffraction Standards. A pequena reflexão na posição 2 $\theta$  igual a 31° portanto foi assumida como uma impureza desconhecida.

O GR calculado por RR ficou em 79,8 % para o  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$  e 99,1 % tanto para o  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$  como também para o LNTO800S1. Em relação aos tamanhos de cristalito,  $L_{Ni}{}^{0}_{-Co}{}^{0}$  ou apenas do  $L_{Ni}{}^{0}$  no caso do LNTO800S1, os valores ficaram entre 42,3-31,1 nm, como mostrado na Tabela 5.5.



Continuação



Figura 5.4. Padrões de DRX observados (procedimento 1 da Tabela 5.2, símbolos vermelhos), calculados (linha preta) e sua diferença (linha azul) correspondentes ao (a)  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$ , (b)  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$  e (c) do LNTO800S1 após TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar. As linhas verticais verdes indicam fases cristalinas presentes no material.

Tabela 5.5. Composição de fases cristalinas, GR e tamanho de cristalito do LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O, LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO e do LNTO800S1 após TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar (procedimento 1, Tabela 5.2).

| Amostra                                | Fase Cristalina  | Porcentagem<br>em massa (%) | GR por<br>RR (%) | $aL_{\text{Ni}-\text{Co}}^{0}$ (nm) |
|--|--|-----------------------------|------------------|-------------------------------------|
| $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$                   | La2NiTi0.9Co0.1O6 non-s  | 48,21(1,04)                 | 79,8             | 41                                  |
|  | $La_2TiO_5$  | 22,28(0,66)                 |                  |                                     |
|  | Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup>   | 10,75(0,54)                 |                  |                                     |
|  | $La_2O_3$  | 18,76(0,56)                 |                  |                                     |
| LN <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> TO | La <sub>2</sub> Ni <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> TiO <sub>6</sub> non-s | 31,61(0,81)                 | 99,1             | 42,3                                |
|  | $La_2TiO_5$  | 51,92(1,10)                 |                  |                                     |
|  | Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup>   | 12,11(0,15)                 |                  |                                     |
|  | $La_2O_3$  | 4,36(0,31)                  |                  |                                     |
| LNTO800S1                              | La <sub>2</sub> NiTiO <sub>6</sub> non-s                                   | 22,93(0,76)                 | 99,1             | 31,1                                |
|  | $La_2TiO_5$  | 63,14(1,16)                 |                  |                                     |
|  | Ni <sup>0</sup>  | 12,12(0,14)                 |                  |                                     |
|  | $La_2O_3$  | 1,81(0,26)                  |                  |                                     |

Os números entre parênteses representam o desvio padrão. <sup>*a*</sup>No caso do LNTO800S1, o  $L_{Ni}^{0}$ -co<sup>0</sup> é trocado por  $L_{Ni}^{0}$ .

Em função dos resultados do RR após TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar (Tabela 5.5), o GR e a fração em massa do La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> e do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no caso do LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O foram diferentes dos correspondentes para o LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO e o LNTO800S1. Já a redução do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> no LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO foi similar ao do LNTO800S1, mas com frações em massa diferentes de La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (51,92 % vs. 63,14 %) e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,36 % vs. 1,81 %). Isto sugere uma interação diferente entre o La<sup>3+</sup> e os cátions B após a incorporação do Co<sup>2+</sup> ao invés de Ni<sup>2+</sup> no La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> calcinado em 800 °C por 17 h, e não pode ser atribuído às quantidades dos precursores de Ti<sup>4+</sup> ou La<sup>3+</sup> usados no método de síntese, uma vez que as quantidades de nitrato de La<sup>3+</sup> e de isopropóxido de Ti<sup>4+</sup> para a síntese do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> e do La<sub>2</sub>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TiO<sub>6</sub> foram iguais (Apêndices 1 e 2, respectivamente). Assim sendo, a redução do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> no LNTO800S1 após inclusão do Co<sup>2+</sup> ao invés do Ti<sup>4+</sup> em 0,1 mol é modificada. Além disso, apesar da redução do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> não ser influenciada após inclusão do Co<sup>2+</sup> ao invés do Ni<sup>2+</sup> no LNTO800S1 em 0,1 mol, as correspondentes frações em massa do La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> e do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no LNTO800S1 e do LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO foram diferentes.

A Figura 5.5 apresenta o padrão de DRX observado e calculado do LNTO800S1 após a saída do pico em 992 °C da Figura 5.3, que ocorreu após 42 min de iniciado o período isotérmico a 1000 °C. Foi observada a presença do  $La_2NiTiO_6$  non-s, Ni<sup>0</sup> e  $La_2O_3$  em 64,05 % (1,56), 4,81 % (0,49) e 31,14 % (2,09), respectivamente (os números entre parênteses representam o desvio padrão). Já o GR calculado ficou em 39,4 %.



**Figura 5.5.** Padrões de DRX observado (símbolos vermelhos), calculado (linha preta) e a sua diferença (linha azul) correspondentes ao LNTO800S1 após a saída do pico em 992 °C no TPR com 10 %  $H_2/Ar$ . As linhas verticais verdes representam as fases cristalinas presentes no material.

A Figura 5.6 apresenta os difratogramas experimentais e calculados do LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>, do LNTO800S1-10H<sub>2</sub> e do LNO-10H<sub>2</sub>, e massa de 400 mg. As reduções foram realizadas usando os procedimentos 2 e 3 da Tabela 5.2. Após redução com 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar, o LNTO800S1 transformou-se para La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> non-s, Ni<sup>0</sup> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por outro lado, após redução com 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, o LNTO800S1 formou uma fase de La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Ni<sup>0</sup>, e baixas quantidades de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> non-s.

O LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub> e o LNTO800S1-10H<sub>2</sub> apresentaram um GR igual a 37,6 % e 99,8 %, respectivamente. Já o GR do LNO-10H<sub>2</sub> ficou em torno de 100 %. O  $L_{Ni}^{0}$  ficou em 9,5 nm, 34,6 nm e 29,6 nm para o LNO-10H<sub>2</sub>, LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub> e LNTO800S1-10H<sub>2</sub>, respectivamente (Tabela 5.6).



Continuação



**Figura 5.6.** Difratogramas de raios X observados (procedimentos 2-3, Tabela 5.2, símbolos vermelhos), calculados (linha preta) e sua diferença (linha azul) correspondentes ao (a) LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>, (b) LNTO800S1-10H<sub>2</sub> e (c) LNO-10H<sub>2</sub>. As linhas verticais verdes representam reflexões de cada fase cristalina.

**Tabela 5.6.** Composição de fases cristalinas, GR e tamanho de cristalito do LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>, LNTO800S1-10H<sub>2</sub> e do LNO-10H<sub>2</sub> (procedimentos 2-3, Tabela 5.2).

| Amostra                     | Fase Cristalina   | Porcentagem<br>em massa (%)              | GR por<br>RR (%) | $L_{\rm Ni}^{0}(\rm nm)$ |
|-----------------------------|---|--|------------------|--------------------------|
| LNTO800S1-1.8H <sub>2</sub> | La <sub>2</sub> NiTiO <sub>6</sub> non-s<br>Ni <sup>0</sup><br>La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 64,42(1,59)<br>4,60(0,44)<br>30,98(2,10) | 37,6             | 34,6                     |
| LNTO800S1-10H <sub>2</sub>  | La <sub>2</sub> NiTiO <sub>6</sub> non-s<br>Ni <sup>0</sup><br>La <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> | 6,10(0,58)<br>12,20(0,14)<br>80,72(1,35) | 99,8             | 29,6                     |
| LNO-10H <sub>2</sub>        | $La_2O_3$<br>$La_2O_3$<br>$Ni^0$  | 73,05(0,72)<br>26,95(0,77)               | ~100             | 9,5                      |

Os números entre parênteses representam o desvio padrão

Como mostrado nos resultados do refinamento de Rietveld do LNTO800S1 depois da redução com 150 mL min<sup>-1</sup> de 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por 2 h a 1000 °C (Figura 5.6b), ou do mesmo material e os compostos contendo cobalto após TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar (Figura 5.4), não foi identificado nenhum composto que evidencie a redução do Ti<sup>4+</sup> para Ti<sup>3+</sup>. É conhecido que o processo de redução do Ti<sup>4+</sup> para Ti<sup>3+</sup> é mais lento do que o do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup>, sendo que maiores temperaturas ou grandes períodos de tempo são necessários para a sua ocorrência <sup>10</sup>.

O La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> formados após TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar do LNTO800S1 foram também detectados em baixa quantidade por Arrivé *et al.* <sup>8</sup> após redução da perovskita La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub> com 250 mL min<sup>-1</sup> de 2 % H<sub>2</sub>/Ar a 1300 °C por 2 h.

A formação do  $La_2TiO_5$  e a redução de grande parte do conteúdo de Ni<sup>2+</sup> do LNTO800S1 ocorreram durante o período isotérmico, como verificado nos resultados do RR após o TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar (63,14 % La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Tabela 5.5) e depois da saída do pico em alta temperatura (não houve formação de La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Figura 5.5).

Comparando ambos os métodos usados para o cálculo de GR, para o caso do LNTO800S1, valor similar foi encontrado após a saída do pico em 992 °C (43 % por TPR, Tabela 5.4, e 39,4 % por RR, Figura 5.5) e após finalizado o TPR com mistura redutora de 10 % H<sub>2</sub>/Ar (100 % por TPR e também por RR, Tabelas 5.4 e 5.5). Consequentemente, para a massa de amostra de 400 mg, o GR do LNTO800S1-10H<sub>2</sub>, do LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub> e do LNO-10H<sub>2</sub> foi de 99,8 %, 37,6 % e do 100 %, respectivamente.

Os valores de  $L_{Ni}^{0} C_{Co}^{0}$  do  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$  e do  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$ , 41 nm e 42,3 nm, respectivamente (Tabela 5.5), e de  $L_{Ni}^{0}$  do  $LNTO800S1-1.8H_2$  e  $LNTO800S1-10H_2$ , 34,6 nm e 29,6 nm, respectivamente (Tabela 5.6), estão em perfeito acordo com os valores de 5-50 nm reportados por Arrivé *et al.* <sup>8</sup> para o tamanho de partícula de Ni<sup>0</sup> proveniente da redução do  $La_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.75}Ni_{0.25}O_3$  com 250 mL min<sup>-1</sup> de 2 % H<sub>2</sub>/Ar em dois tratamentos térmicos: 800 °C por 48 h ou 1200 °C por 2 h.

Cabe ressaltar que o tamanho de cristalito usualmente é menor do que o tamanho de partícula. Apenas no caso de um monocristal, o tamanho de cristalito é igual ao tamanho de partícula, como reportado por Akbari *et al.*<sup>11</sup>. As diferenças entre o tamanho de cristalito e o tamanho de partícula foram mostradas na Figura 4.8.

O  $L_{Ni}^{0}$  de 9,5 nm após redução do LNO é inferior ao valor de 38 nm encontrado por Pereñíguez *et al.*<sup>12</sup>, que não reportaram as condições de redução, com exceção da temperatura que foi de 800 °C. No entanto, esse valor está em acordo com o tamanho de partícula do Ni<sup>0</sup> em torno de 24 nm obtido da redução do LaNiO<sub>3</sub> a 600 °C por 1 h em 20 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>, reportado por Maneerung *et al.*<sup>5</sup>.

A Figura 5.7 apresenta os padrões de DRX do LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O-10H<sub>2</sub>, LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO-10H<sub>2</sub> e do LNTO800S1-10H<sub>2</sub>, com massa de 100 mg. As reduções foram realizadas como descrito nos procedimentos 4, 5 e 6 da Tabela 5.2. No caso do foi observada a presença fases  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O-10H_2$ , de cristalinas do LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O non-s, do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do Ni<sup>0</sup>. Em relação ao LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO-10H<sub>2</sub>, foi verificada a formação do Ni<sup>0</sup>, La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como também da fase de LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO non-s. Já o LNTO800S1-10H<sub>2</sub> apresentou formação do Ni<sup>0</sup> e do La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. O GR do Ni<sup>2+</sup> e o Co<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> no LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O-10H<sub>2</sub> ficou em 42,3 %, que é menor do que o correspondente para o  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO-10H_2$  e ao do  $Ni^{2+}$  para  $Ni^0$  no LNTO800S1-10H<sub>2</sub> (Tabela 5.7).

No caso do LNTO800S1-10H<sub>2</sub> (Figura 5.7c), apesar de não serem observadas reflexões do precursor, da mesma forma que no refinamento realizado com o mesmo material com 400 mg de massa (Figura 5.6b), o GR ficou em 75,9 %. Além disso, foi observado um deslocamento da linha base em posições 20 inferiores a 35° atribuídas ao quartzo do porta amostras do difratômetro devido à pequena quantidade de massa usada. Apesar do refinamento de baixa qualidade, o LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O-10H<sub>2</sub> apresenta menor GR que os outros materiais com condição similar de redução, que está de acordo com a magnitude das reflexões dos correspondentes precursores não estequiométricos (Figura 5.7). Portanto, para efeitos de comparação, pode ser assumido que nas condições de redução pesquisadas, o GR do LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O-10H<sub>2</sub>, LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO-10H<sub>2</sub> e do LNTO800S1-10H<sub>2</sub> foi de 42,3 %, 69,3 % e 75,9 %, respectivamente. Além disso, os tamanhos de cristalito (Tabela 5.7) ficaram próximos dos correspondentes materiais após o TPR com 10 % H<sub>2</sub>/Ar mostrados na Tabela 5.5.



Continuação



Figura 5.7. Padrões de DRX observados (procedimentos 4-6, Tabela 5.2, símbolos vermelhos), calculados (linha preta) e sua diferença (linha azul) correspondentes ao (a)  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O-10H_2$ , (b)  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO-10H_2$  e (c) do  $LNTO800S1-10H_2$ . As linhas verticais verdes representam fases cristalinas presentes em cada material.

Tabela 5.7. Composição de fases cristalinas, GR e tamanho de cristalito do LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O-10H<sub>2</sub>, LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO-10H<sub>2</sub> e LNTO800S1-10H<sub>2</sub> (procedimentos 4-6, Tabela 5.2).

| Amostra                                | Fase Cristalina  | Porcentagem<br>em massa (%)                   | GR por<br>RR (%) | $^{a}L_{\text{Ni}-\text{Co}}^{0}$ (nm) |
|--|--|---|------------------|--|
| LNT <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O | $\begin{array}{c} La_2NiTi_{0.9}Co_{0.1}O_6 \text{ non-s}\\ Ni^0\text{-}Co^0\\ La_2O_3\end{array}$             | 44,45(1,71)<br>5,70(0,73)<br>49,85(3,16)      | 42,3             | 31,6                                   |
| LN <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> TO | $\begin{array}{c} La_2Ni_{0.9}Co_{0.1}TiO_6 \text{ non-s}\\ La_2TiO_5\\ Ni^0\text{-}Co^0\\ La_2O_3\end{array}$ | 22,90(0,19) 67,51(0,98) 8,47(0,07) 1,12(0,23) | 69,3             | 29                                     |
| LNTO800S1                              | $La_2TiO_5$<br>Ni <sup>0</sup>   | 90,72(1,84)<br>9,28(0,13)                     | 75,9             | 27,7                                   |

Os números em parêntesis representam o desvio padrão. <sup>*a*</sup>No caso do LNTO800S1, o  $L_{Ni}^{0}$ -<sup>0</sup> é trocado pelo  $L_{Ni}^{0}$ .

#### 5.4. Conclusões

Os perfis de TPR do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação final em 800 °C por 17 h, 50 h ou 100 h, em 900 °C por 100 h ou em 1000 °C por 135 h apresentam dois picos de consumo de hidrogênio com mistura redutora de 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar ou 10 % H<sub>2</sub>/Ar, desde a temperatura ambiente até 1000 °C. O pico em menor temperatura é devido à redução do Ni<sup>3+</sup> para Ni<sup>2+</sup> e a reação entre o hidrogênio da mistura redutora e o oxigênio adsorvido, ambas ocorrendo na superfície do material. O pico em maior temperatura é devido à redução de uma fração da quantidade total do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> contido em cada material. Para os materiais sintetizados em 800 °C, o grau de redução aumenta com o tempo de calcinação. Em relação aos materiais calcinados em várias temperaturas, o GR diminui com a temperatura do tratamento térmico final no processo de síntese de cada material.

A substituição parcial do  $\text{Ti}^{4+}$  do  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$  por  $\text{Co}^{2+}$  afeta a redução do níquel. Além disso, no caso da inclusão do  $\text{Co}^{2+}$  ao invés do  $\text{Ni}^{2+}$  do  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ , apesar de não ser afetada a redução do  $\text{Ni}^{2+}$ , a composição de fases cristalinas do suporte é diferente.

No caso do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação final em 800 °C por 17 h, e também para o La<sub>2</sub>NiTi<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>6</sub> e o La<sub>2</sub>Ni<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>TiO<sub>6</sub>, não foi identificada a formação de algum composto que indique a redução do Ti<sup>4+</sup> para Ti<sup>3+</sup> após a redução a temperatura programada com 10 % H<sub>2</sub>/Ar ou nas reduções realizadas com 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

O grau de redução do  $La_2NiTiO_6$  com tratamento térmico final de 800 °C por 17 h, reduzido com 30 mL min<sup>-1</sup> de 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar foi menor do que o correspondente obtido com redução de 150 mL min<sup>-1</sup> de 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, o que foi corroborado pela análise de Rietveld. Os tamanhos de cristalito para as duas condições de redução ficaram semelhantes.

A redução do Ni<sup>3+</sup> para Ni<sup>0</sup> do LaNiO<sub>3</sub> ficou em 100 %, como verificado pela análise de Rietveld, sendo o níquel metálico disperso em La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com tamanho de cristalito de 9,5 nm.

Usando uma massa de 100 mg de amostra, a tendência no comportamento redutível estimada com o método de Rietveld mostrou um grau de redução de 42,3 % para o  $La_2NiTi_{0,9}Co_{0,1}O_6$ , que é menor do que o correspondente para o  $La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}TiO_6$  (69,3 %) e o  $La_2NiTiO_6$  calcinado em 800 °C por 17 h (75,9 %). Os tamanhos de cristalito dessas amostras foram semelhantes.

#### 5.5. Próximas etapas

Conhecido o comportamento redutivo em 1,8 %  $H_2/Ar$  e 10 %  $H_2/N_2$  do  $La_2NiTiO_6$  com várias temperaturas de calcinação final e dos materiais contendo cobalto, finalmente será avaliada a performance para a reação de SRM desses materiais, a mesma será mostrada no Capítulo 6. As expectativas são várias, entre elas, a principal é verificar se a inclusão do Ti<sup>4+</sup> ao invés do Ni<sup>3+</sup> do LaNiO<sub>3</sub> melhora a correspondente atividade para a SRM.

### 5.6. Referências bibliográficas

- RAUCH, R.; KIENNEMANN, A.; SAUCIUC, A. Fischer-Tropsch Synthesis to Biofuels (BtL Process). In: TRIANTAFYLLIDIS, K.; LAPPAS, A.; STÖCKER, M. (Eds.). The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-Fuels and Bio-Chemicals. Great Britain: Elsevier, 2013. p. 398-444. ISBN: 9780444563309.
- GALLEZOT, P.; Preparation of metal clusters in Zeolites. In: KARGE, H.G.; WEITKAMP, J. (Eds.). Post-Synthesis Modification I. Germany: Springer, 2003. p. 257-306. (Molecular Sieves). ISBN: 3540643346.
- BENITO, P.; LABAJOS, F.M.; RIVES, V. Microwave-assisted synthesis of layered double hydroxides. In: BUCKLEY, R.W. (Ed.). Solid State Chemistry Research Trends. Nova Science Publishers, 2007. p. 173-225. ISBN: 160021567X.
- PROVENDIER, H.; PETIT, C.; KIENNEMANN, A. Steam Reforming of Methane on LaNi<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (0 <= X <= 1) Perovskites. Reactivity and Characterisation after Test. Comptes Rendus l Acad. des Sci. Ser. Ii Fasc. C-Chimie, v. 4, n. 1, p. 57– 66. 2001.
- 5. MANEERUNG, T.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. LaNiO<sub>3</sub> Perovskite Catalyst Precursor for Rapid Decomposition of Methane: Influence of Temperature and Presence of H<sub>2</sub> in Feed Stream. **Catal. Today**, v. 171, n. 1, p. 24–35. 2011.
- ISHIKAWA, K.; YOSHIKAWA, K.; OKADA, N. Size Effect on the Ferroelectric Phase Transition in PbTiO<sub>3</sub> Ultrafine Particles. Phys. Rev. B, v. 37, n. 10, p. 5852– 5855. 1988.
- YANG, M.; HUO, L.; ZHAO, H.; GAO, S.; RONG, Z. Electrical Properties and Acetone-Sensing Characteristics of LaNi<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Perovskite System Prepared by Amorphous Citrate Decomposition. Sensors Actuators, B Chem., v. 143, n. 1, p. 111–118. 2009.
- ARRIVÉ, C.; DELAHAYE, T.; JOUBERT, O.; GAUTHIER, G. Exsolution of Nickel Nanoparticles at the Surface of a Conducting Titanate as Potential Hydrogen Electrode Material for Solid Oxide Electrochemical Cells. J. Power Sources, v. 223, p. 341–348. 2013.

- KUNDAKOVIC, L.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Reduction Characteristics of Copper Oxide in Cerium and Zirconium Oxide Systems. Appl. Catal. A Gen., v. 171, n. 1, p. 13–29. 1998.
- 10. PARK, B.H.; CHOI, G.M. Ex-Solution of Ni Nanoparticles in a  $La_{0.2}Sr_{0.8}Ti_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$  Alternative Anode for Solid Oxide Fuel Cell. Solid State Ionics, v. 262, p. 345-348. 2014.
- 11. AKBARI, B.; TAVANDASHTI, M.P.; ZANDRAHIMI, M. Particle Size Characterization of Nanoparticles- a Practical approach. **Iran. J. Mater. Sci. Eng.**, v. 8 n. 2, p. 48–56. 2011.
- PEREÑÍGUEZ, R.; GONZÁLEZ-DELACRUZ, V.M.; HOLGADO, J.P.; CABALLERO, A. Synthesis and Characterization of a LaNiO<sub>3</sub> Perovskite as Precursor for Methane Reforming Reactions Catalysts. Appl. Catal. B Environ., v. 93, n. 3-4, p. 346–353. 2010.

# Capítulo 6

# Reforma a vapor de metano sobre catalisadores derivados da perovskita dupla La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>

### 6.1. Introdução

Para o desenvolvimento da reação de reforma a vapor de metano (SRM-"steam reforming of methane") têm sido avaliados vários tipos de catalisadores, sendo aqueles a base de níquel os mais usados na indústria <sup>1</sup>. Suportes como, por exemplo, óxidos, óxidos mistos, compostos derivados de hidrotalcita, perovskitas e zeólitas têm sido avaliados nesta reação.

Entre as várias perovskitas duplas reportadas na literatura, o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> possui uma característica diferenciada do ponto de vista estrutural, uma vez que pode ser considerada como o resultado da substituição do Ni<sup>3+</sup> do LaNiO<sub>3</sub> por Ti<sup>4+</sup> em 0,5 mol. Cabe ressaltar que o LaNiO<sub>3</sub> é usado como catalisador na reação de SRM <sup>2,3</sup>. Já a inclusão de Ti<sup>4+</sup> no LaNiO<sub>3</sub> pode melhorar a interação entre o Ni e o suporte. De fato, Hayakawa *et al.* <sup>4</sup> reportaram que o catalisador de Ni possui boa performance para a reação de oxidação parcial de CH<sub>4</sub> em parte devido à interação do Ni com o suporte contendo Ti<sup>4+</sup>. Assim sendo, a perovskita dupla La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> apresenta grandes expectativas para reações de reforma, e entre elas, a reação de SRM. O objetivo do presente capítulo é reportar o efeito dos catalisadores derivados do  $La_2NiTiO_6$  sintetizados em vários tratamentos térmicos, do  $La_2NiTi_{0,9}Co_{0,1}O_6$  e do  $La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}TiO_6$ , da variação da proporção entre a vazão de entrada de reagente ao reator e a massa de catalisador, e das condições de redução na conversão de metano e na razão entre o hidrogênio e o monóxido de carbono produzidos na reação de SRM. Além disso, serão reportados os resultados de testes de estabilidade do  $La_2NiTiO_6$  calcinado em 800 °C por 17 h e reduzido em várias condições, como também serão avaliados os ciclos de aquecimento/resfriamento na conversão de metano e na razão molar H<sub>2</sub>/CO, visando a determinação da histerese para cada catalisador.

#### 6.2. Materiais e métodos

#### 6.2.1. Descrição da unidade

A unidade de reação catalítica, apresentada na Figura 6.1, é composta por um controlador de vazão de 4 canais, saturador, forno, termopar, cromatógrafo e um sistema de aquisição de dados. O controlador de vazão fornece a vazão volumétrica de cada gás usado na reação. O saturador umidifica a vazão de metano na proporção H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> desejada.



Figura 6.1. Configuração experimental da unidade de reação de SRM.

O forno construído no laboratório aumenta a temperatura do sistema por meio de uma resistência aquecida com corrente elétrica, é controlado por um sistema PID de controle de temperatura através de um termopar. As linhas de gás da unidade de reação possuem seu próprio sistema PID de controle de temperatura, sendo usada a temperatura de 120 °C como a temperatura das linhas do gás para o desenvolvimento da reação. O reator é de quartzo em forma de U, com bojo, de aproximadamente 20 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro

#### 6.2.2. Condições de reação

Antes do início da reação, os catalisadores foram reduzidos *in situ* em diferentes condições, sendo usada uma mesma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. O ciclo de conversão de metano foi composto pelo correspondente perfil desde 450 °C até 950 °C, chamado de ida, e desde 950 °C até 450 °C, chamado de volta. Já o ciclo da razão molar  $H_2/CO$  é formado pelos valores da composição molar  $H_2/CO$  obtidos para cada valor do ciclo de conversão de CH<sub>4</sub>.

Os catalisadores usados para realizar os testes catalíticos foram o LNTO800S1, LNTO800S2, LNTO800S3, LNTO900, LNTO1000, LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O, LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO e o LNO.

Para avaliar o efeito da temperatura (LNTO1000, LNTO900 e o LNTO800S3) e do tempo de calcinação (LNTO800S3, LNTO800S2 e o LNTO800S1) do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>, como também do LNO, os catalisadores foram reduzidos com uma vazão de 75 mL min<sup>-1</sup> de uma mistura de 20 %  $H_2/N_2$  a 1000 °C por 120 min. No caso do efeito da substituição de Ni<sup>2+</sup> ou Ti<sup>4+</sup> do LNTO800S1 por Co<sup>2+</sup> em 0,1 mol, os catalisadores foram reduzidos em 150 mL min<sup>-1</sup> de 10 %  $H_2/N_2$  a 1000 °C por 2 h.

Em relação ao efeito da variação da razão entre a vazão de entrada de reagente ao reator e a massa do catalisador, denominado de velocidade espacial (WHSV-"weight hourly space velocity"), o LNTO800S1 foi reduzido em 30 mL min<sup>-1</sup> de 1,8 %  $H_2$ /Ar a 1000 °C por 2 h.

Já para avaliar o efeito das condições de redução, o LNTO800S1 foi reduzido com 150 mL min<sup>-1</sup> de 10 %  $H_2/N_2$  a 1000 °C por 2 h (LNTO800S1-10H<sub>2</sub>), 30 mL min<sup>-1</sup>

de 1,8 % de H<sub>2</sub>/Ar a 1000 °C por 2 h (LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>), enquanto que o LNO foi reduzido em 150 mL min<sup>-1</sup> de 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 700 °C por 30 min (LNO-10H<sub>2</sub>).

Os catalisadores obtidos nas condições de pré-tratamento usados para avaliar o efeito das condições de redução no LNTO800S1 foram avaliados nos testes de estabilidade. No caso dos ciclos de conversão de metano acoplados com os da razão entre os produtos  $H_2$  e CO, todos os catalisadores foram reduzidos nas mesmas condições usadas para avaliar o efeito da temperatura ou tempo de calcinação do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>, com exceção do LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O e do LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO, que foram reduzidos em condições de pré-tratamento usados para avaliar o efeito da substituição do Ni<sup>2+</sup> ou do Ti<sup>4+</sup> do LNTO800S1 por Co<sup>2+</sup>.

Para avaliar a reprodutibilidade dos dados de conversão de  $CH_4$  e da razão  $H_2/CO$  para o LNTO800S1, esse catalisador foi reduzido em dois pré-tratamentos diferentes: (i) 30 mL min<sup>-1</sup> de 1,8 %  $H_2/Ar$  desde a temperatura ambiente até 1000 °C por 2 h, e (ii) 75 mL min<sup>-1</sup> de 20 %  $H_2/N_2$  desde a temperatura ambiente até 1000 °C por 2 h.

Um resumo das condições de redução empregadas para os precursores sintetizados é apresentado na Tabela 6.1. O procedimento de redução 1 foi escolhido porque com a condição de redução de 20 %  $H_2/N_2$  é atingido um grau de redução de 100 % para o LNTO800S1, que por sua vez mostrou um grau de redução do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> do 100 % com uma concentração de 10 %  $H_2/N_2$ , como mostrado na Tabela 5.6. O procedimento 2 de redução foi usado porque permitiu evidenciar uma variação no grau de redução entre os compostos contendo cobalto, como mostrado na Tabela 5.7. O procedimento 3 de redução foi adotado para poder observar a variação da velocidade espacial WHSV com grau de redução do 37,6 % do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> do LNTO800S1 (Tabela 5.6). Finalmente, o procedimento 4 de redução da Tabela 6.1 foi empregado para poder avaliar a performance do LNTO800S1 com diferentes graus de redução inicial. Cabe ressaltar que a condição de redução empregada para o LNO (procedimento 4, Tabela 6.1) permite reduzir a quantidade total do Ni<sup>3+</sup> para Ni<sup>0</sup> do LaNiO<sub>3</sub> (Tabela 5.6).

Os testes catalíticos foram feitos na faixa de temperatura de 400-950 °C, com incrementos de 50 °C ou 100 °C em cada reação, usando uma massa de catalisador de 50 mg, razão molar  $H_2O/CH_4$  de 1 e vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> de uma mistura de
9,8 % CH<sub>4</sub>/He, ficando a razão molar de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/He igual a 0,089/0,089/0,822 e a velocidade espacial WHSV igual a 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. Para a composição molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> de 1, foi determinada uma temperatura de operação do saturador de 43,7 °C. Os cálculos são indicados no Apêndice 6. Além disso, foi realizado um teste reacional sem catalisador para verificar a ocorrência de reação de SRM, que não mostrou nenhum valor de conversão de CH<sub>4</sub> na faixa de temperaturas de reação avaliadas.

**Tabela 6.1.** Pré-tratamento para os catalisadores derivados do  $La_2NiTiO_6$ , do  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$ , do  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$  e do LNO avaliados na reação de SRM.

| Procedimento | Efeito avaliado  | Pré-tratamento   |  |  |
|--------------|--|--|--|--|
| 1            | Efeito da temperatura (LNTO1000,<br>LNTO900 e o LNTO800S3) ou do<br>tempo (LNTO800S3, LNTO800S2 e o<br>LNTO800S1) de calcinação do<br>La <sub>2</sub> NiTiO <sub>6</sub> ou do LNO | 75 mL min <sup>-1</sup> de 20 % H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> a<br>1000 °C por 120 min  |  |  |
| 2            | Efeito da substituição do $Ni^{2+}$ ou do $Ti^{4+}$ do LNTO800S1 por $Co^{2+}$   | 150 mL min <sup>-1</sup> de 10 % H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub><br>a 1000 °C por 120 min   |  |  |
| 3            | Efeito da variação de WHSV para o LNTO800S1  | 30 mL min <sup>-1</sup> de 1,8 % H <sub>2</sub> /Ar a<br>1000 °C por 2 h   |  |  |
| 4            | Efeito das condições de redução no<br>LNTO800S1  | <ol> <li>LNTO800S1-sem redução</li> <li>30 mL min<sup>-1</sup> de 1,8 %<br/>H<sub>2</sub>/Ar a 1000 °C por 2 h<br/>(LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>)</li> <li>150 mL min<sup>-1</sup> de<br/>10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 1000 °C por 2 h<br/>(LNTO800S1-10H<sub>2</sub>)</li> <li>150 mL min<sup>-1</sup> de<br/>10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 700 °C por<br/>30 min, para o caso do LNO<br/>(LNO-10H<sub>2</sub>)</li> </ol> |  |  |

Para avaliar o efeito do tempo de calcinação do  $La_2NiTiO_6$ , foi usado 200 mL min<sup>-1</sup> de 9,8 % CH<sub>4</sub>/He e massa de 100 mg de catalisador. Em relação ao efeito da variação de WHSV, usando massa do LNTO800S1 de 100 mg, foram usadas três

vazões de entrada ao reator: 200, 100 e 50 mL min<sup>-1</sup> de 9,8 % CH<sub>4</sub>/He correspondentes aos valores de WHSV de 120.000, 60.000 e 30.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. Os testes de estabilidade foram realizados na temperatura de reação de 850 °C por 24 h ou em 750 °C por 60 h para o caso do LNTO800S1-10H<sub>2</sub>.

#### 6.2.3. Análise dos produtos da reação

A conversão e a formação dos produtos da reação foram determinadas usando um cromatógrafo GC-2014 da Shimadzu, com coluna Carboxen 1010 Plot de 30 m x 0,32 mm, que opera com uma temperatura de 35 °C por 20 min durante a análise, seguido de aquecimento em 120 °C por 35 min para tirar o vapor de água do seu interior, e um tempo adicional em torno de 5 min para o correspondente resfriamento desde 120 °C até 35 °C, completando um período próximo de 60 min para cada análise cromatográfica. Foi usado como gás de arrastre uma vazão de 1,5 mL min<sup>-1</sup> de He, com detector de condutividade térmica (TCD-"thermal conductivity detector") e detector de ionização em chama (FID-"flame ionization detector"), que possuem uma temperatura de operação de 250 °C.

O detector de ionização em chama trabalha junto com um metanador, o mesmo tem a capacidade de transformar o CO e o CO<sub>2</sub> em CH<sub>4</sub> <sup>5</sup>, após estes compostos serem separados na coluna do cromatógrafo, possuindo portanto tempos de retenção característicos que são identificados no detector. Este dispositivo possui um catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e opera em uma temperatura de 400 °C em presença de hidrogênio.

Para a entrada da amostra na coluna do cromatógrafo, foi utilizada uma válvula de 10 vias da Valco Instruments, sendo que o mecanismo de operação é apresentado na Figura 6.2. Para facilitar a descrição do funcionamento, são estabelecidas duas posições da válvula (A e B), e as vias são numeradas desde 1 ate 10 em sentido horário, começando na via superior.



Figura 6.2. Posição A e B da válvula de dez vias<sup>6</sup>.

Como pode ser observado na posição A e B, as vias 4 e 5 estão desabilitadas, uma vez que foi utilizada só uma coluna. Em relação à posição A, as vias se encontram unidas em pares: 1-10, 2-3, 4-5, 6-7 e 8-9. A amostra é carregada nos loops 1 e 2, que percorre o sentido formado pela união dos pares 1-10, 6-7 e 2-3, se dirigindo até a exaustão. Já o gás de arraste fica circulando pelo sentido que atravessa o par 8-9 indo até a coluna <sup>6</sup>.

Para a mudança da posição A até a posição B, ocorre um movimento antihorário, indicado pela seta no meio da válvula, sendo formados pares de vias diferentes do que na posição A: 1-2, 3-4, 5-6, 7-8 e 9-10. Isto permite que a amostra carregada no loop 1 seja enviada até a coluna pelo gás de arraste seguindo o caminho contendo os pares 9-10 e 7-8. Já a amostra que percorre o par 1-2 é continuamente enviada até a exaustão pelo sentido formado pela união das vias 1 e 2, enquanto que a amostra que se encontra no loop 2 é mantida, devido ao fato de serem desabilitadas as vias 4 e 5, como explicado com anterioridade. Logo depois de transcorrido um tempo *t*, a válvula volta à posição A <sup>6</sup>.

O tempo de retenção de cada gás foi determinado injetando gases conhecidos ao cromatógrafo, enquanto que as frações gasosas foram calculadas utilizando fatores de resposta reportados por Dietz <sup>7</sup> para o caso do CO,  $CH_4$  e  $CO_2$ , conforme mostrado na Tabela 6.2. A Figura 6.3 apresenta os cromatogramas correspondentes ao FID e ao TCD.

| Composto            | Tempo de | <sup><i>a</i></sup> Fatores de |                   |  |
|---------------------|----------|--------------------------------|-------------------|--|
|                     | TCD      | FID                            | resposta          |  |
| Hidrogênio          | 1,8      |                                | <sup>b</sup> 0,61 |  |
| Monóxido de Carbono | 3,1      | 3,6                            | 42                |  |
| Metano              | 6,5      | 6,8                            | 35,7              |  |
| Dióxido de Carbono  | 17,6     | 18,1                           | 48                |  |

**Tabela 6.2.** Tempos de retenção e fatores de resposta dos gases da reação de reforma de metano com vapor de água.

<sup>*a*</sup>Dietz<sup>7</sup>.

 $^{b}$ O cálculo do fator de resposta do H<sub>2</sub> é mostrado no Apêndice 7.



Figura 6.3. Cromatogramas correspondentes ao (a) FID e ao (b) TCD.

#### 6.2.4. Caracterização dos catalisadores após a reação

Visando a determinação das fases cristalinas dos catalisadores LNTO800S1, LNTO800S2 e LNTO800S3 após redução e depois da reação a 450-950 °C, o correspondente tamanho de cristalito do níquel, como também para corroborar a formação de níquel metálico no LNTO800S1 sem redução após a reação, foi realizada uma difração de raios X do catalisador usando um difratômetro Rigaku Miniflex II, radiação CuK $\alpha$  (30 kV e 15 mA) com comprimento de onda de 1,5406 Å, na faixa de 5-90°, passo igual a 0,05°, e 1 s por passo. A massa da amostra foi em torno de 100 mg. A identificação das fases cristalinas foi realizada com o banco de dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) e identificadas pelo número de coleção.

Usando os dados de difração de raios X do LNTO800S1 sem redução após reação, foi realizada uma análise de Rietveld com o software Fullprof 3.0. O processo de refinamento foi similar ao descrito no Capítulo 5, enquanto que o cálculo do tamanho de cristalito para o LNTO800S1, LNTO800S2 e o LNTO800S3 após redução ou depois da reação foi realizado com a equação de Scherrer (Equação 4.1).

Para verificar a formação de coque nos catalisadores de La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com diferentes períodos de calcinação a 800 °C após a reação entre 450-950 °C ou do LNTO800S1 em diferentes condições de redução após os testes de estabilidade catalítica por 24 h a 850 °C, foi realizada uma análise termogravimétrica usando um equipamento TA modelo SDT Q600, vazão de ar de 50 mL min<sup>-1</sup>, massa de amostra entre 5-10 mg, e tratamento térmico desde a temperatura ambiente até 1000 °C com taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.

#### 6.2.5. Equilíbrio termodinâmico da reação de SRM

A composição molar em equilíbrio termodinâmico dos produtos após a reação de SRM foi calculada com o software HYSYS, licenciado para a UFRJ. Para a simulação foi considerada uma vazão de entrada de reagente de CH<sub>4</sub>/He/H<sub>2</sub>O de 0,089/0,822/0,089 em fração molar, correspondente a uma vazão molar de 1 kmol h<sup>-1</sup> de 9,8 % CH<sub>4</sub>/He e uma razão molar água/metano de 1:1. A simulação foi realizada usando o CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, He, CO, H<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub>, o módulo de um reator de Gibbs e o pacote termodinâmico Peng-Robinson. Nesse reator não é necessário descrever a ocorrência de reações químicas para a determinação da composição molar em equilíbrio dos produtos, os mesmos são calculados pela minimização da energia livre de Gibbs em equilíbrio do sistema reagente<sup>8</sup>. A composição molar em equilíbrio dos produtos após a reação de SRM é mostrada no Apêndice 8.

#### 6.3. Resultados e discussão

#### 6.3.1. Efeito da temperatura final de calcinação do La2NiTiO6

Para investigar o efeito da temperatura de síntese na reação de SRM, foram realizados testes catalíticos com o LNTO1000, LNTO900 e o LNTO800S3, os mesmos são apresentados na Figura 6.4. As condições de reação foram: fração molar  $CH_4/H_2O/He$  de entrada ao reator igual a 0,089/0,089/0,822 e WHSV igual a 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. Além disso, todos os catalisadores foram reduzidos de acordo com o procedimento 1 da Tabela 6.1.



Figura 6.4. Perfis de (a) conversão de metano e (b) da razão molar H<sub>2</sub>/CO para o
(■) LNTO1000, (●) LNTO900, (□) LNTO800S3 e em (○) equilíbrio termodinâmico.

Todos os catalisadores forneceram um perfil de conversão crescente a partir de 400 °C para o caso do LNTO800S3 e o LNTO900 e de 500 °C para o LNTO1000, com conversão final a 950 °C de 83 %, 70 % e 77 % para o LNTO800S3, LNTO900 e o LNTO1000, respectivamente. Além disso, foi verificada uma diminuição na conversão de CH<sub>4</sub> para o LNTO800S3 (96 % a 850 °C até 83 % a 950 °C) e o LNTO900 (passando de 77 % a 850 °C até 70 % a 950 °C).

Foi obtida uma proporção  $H_2/CO$  em torno de 3 a partir de 800 °C para todos os catalisadores (Figura 6.4b), observando-se um incremento dessa proporção com a diminuição da temperatura de reação. A razão entre os produtos  $H_2$  e CO igual a 9 fornecida pelo LNTO1000 foi significativamente maior do que a dos outros catalisadores em 650 °C.

A influência do grau de redução do precursor catalítico ficou evidente no efeito da temperatura final de calcinação do  $La_2NiTiO_6$  na reação de SRM, uma vez que o LNTO1000, que apresentou o menor grau de redução (Tabela 5.3), forneceu a menor conversão dentre os catalisadores avaliados (Figura 6.4). Os catalisadores LNTO800S3 e o LNTO900 apresentaram um grau de redução próximo na condição de redução com 20 %  $H_2/N_2$ , com semelhança dos perfis de conversão de CH<sub>4</sub> em grande parte do período reacional (Figura 6.4a), enquanto o grau de redução do LNTO1000 é baixo, mesmo tendo sido reduzido na mesma condição que a dos outros catalisadores.

Por outro lado, a atividade do LNTO1000 evidencia que o período adicional de calcinação em comparação ao dos outros precursores sintetizados (135 h vs. 100 h, Tabela 4.3), que garante a ocorrência de um ordenamento tipo rock salt dos cátions de Ni<sup>2+</sup> e de Ti<sup>4+</sup> na estrutura de perovskita dupla, não favorece o aumento da conversão do CH<sub>4</sub>, uma vez que o arranjo desses cátions foi acompanhado de um crescimento do tamanho de grão do precursor (Figura 4.7), tornando mais difícil a redução do níquel.

#### 6.3.2. Efeito do tempo de calcinação do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>

A Figura 6.5 apresenta os perfis de conversão de CH<sub>4</sub> e da razão molar H<sub>2</sub>/CO fornecidas pelo LNTO800S3, LNTO800S2 e o LNTO800S1. A fração molar CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/He da alimentação ao reator foi igual a 0,089/0,089/0,822 com WHSV igual a 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. Todos os catalisadores foram reduzidos nas condições mostradas no procedimento 1 da Tabela 6.1.

Para o caso dos catalisadores derivados dos precursores calcinados em 50 h e 100 h, foi observada uma conversão crescente com a temperatura da reação, de 450 °C até a temperatura de 750 °C e 850 °C para o LNTO800S2 e o LNTO800S3, respectivamente. Foi observada uma queda na conversão de  $CH_4$ , passando de 72 % a 750 °C para 66 % a 950 °C no caso do LNTO800S2 e indo de 85 % a 850 °C até 80 % a 950 °C para o LNTO800S3. No caso do LNTO800S1, foi verificado um contínuo incremento da conversão, com temperatura de início da reação em 450 °C e com conversão final de 95 % em 950 °C.



**Figura 6.5.** Perfis de (a) conversão de metano e (b) da razão molar  $H_2/CO$  para o (**•**) LNTO800S3, (**•**) LNTO800S2, (**•**) LNTO800S1 e em (**•**) equilíbrio termodinâmico.

Além disso, todos os catalisadores produziram um valor da razão entre os produtos  $H_2$  e CO em torno de 3 a partir de 850 °C (Figura 6.5b). Na faixa de temperatura entre 650-750 °C, o LNTO800S1, LNTO800S2 e o LNTO800S3 forneceram valores da razão molar  $H_2$ /CO entre 3,3-7.

A Figura 6.6 e a Tabela 6.3 apresentam os resultados da análise termogravimétrica e termodiferencial dos catalisadores após reação. Foi verificada uma perda de massa de 0,23 %, 0,22 % e de 0,4 % para o LNTO800S1, LNTO800S2 e o LNTO800S3, respectivamente, entre a temperatura ambiente até a temperatura próxima de 250 °C. Da temperatura em torno de 250 °C até 1000 °C houve um incremento da massa de 2,67 % para o LNTO800S1, e de 1,58 % para o LNTO800S2 e para o LNTO800S3.

A Figura 6.7 mostra os difratogramas de raios X do LNTO800S1, LNTO800S2 e do LNTO800S3 após reação a 450-950 °C. Em todos os padrões de raios X foram observadas fases cristalinas do Ni<sup>0</sup> (ICSD: 53807) e do La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (ICSD: 261167). No caso do LNTO800S3, também foram observadas reflexões correspondentes à fase de La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> não estequiométrico (La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> non-s). O tamanho de cristalito de níquel aumentou após a reação para todos os catalisadores, sendo de maior magnitude para o



caso do LNTO800S1 e o LNTO800S3, que por sua vez foram praticamente similares (Tabela 6.3).

Figura 6.6. Curva termogravimétrica e termodiferencial do (a) LNTO800S1,
(b) LNTO800S2 e do (c) LNTO800S3 após reação de 450 °C até 950 °C.

**Tabela 6.3.** Variação da massa por etapas da análise termogravimétrica após a reação a 450-950 °C e tamanho de cristalito do níquel para o LNTO800S1, LNTO800S2 e o LNTO800S3.

| Amostra   | Primeira etapa |                                    | Segunda etapa |          | Tamanho de cristalito |            |
|-----------|----------------|------------------------------------|---------------|----------|-----------------------|------------|
|           |                |                                    |               |          | de Ni (nm)            |            |
|           | Perda          | Faixa de                           | Ganho         | Faixa de | Após                  | Após       |
|           | (%)            | T (°C)                             | (%)           | T (°C)   | redução               | reação     |
| LNTO800S1 | 0,23           | <sup>a</sup> T <sub>amb</sub> -243 | 2,67          | 243-1000 | 28,5(±5,2)            | 38,1(±6,8) |
| LNTO800S2 | 0,22           | <sup>a</sup> T <sub>amb</sub> -249 | 1,58          | 249-1000 | 26,6(±3,5)            | 33,8(±5,6) |
| LNTO800S3 | 0,4            | <sup>a</sup> T <sub>amb</sub> -263 | 1,58          | 263-1000 | 26,7(±4)              | 37,6(±9,3) |

<sup>*a*</sup>T<sub>amb</sub>: Temperatura ambiente.



Continuação



**Figura 6.7.** Difratogramas de raios X do (a) LNTO800S1 (b) LNTO800S2 e do (c) LNTO800S3 após redução e depois da reação a 450-950 °C.

A influência do grau de redução também foi evidente no LNTO800S1, LNTO800S2 e LNTO800S3, uma vez que os perfis de conversão de CH<sub>4</sub> foram similares desde a temperatura de 450 °C até 750 °C, o que está em bom acordo com o grau de redução de 100 %, como visto pela presença de fases cristalinas de Ni<sup>0</sup> e La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> após a redução com 75 mL min<sup>-1</sup> de 20 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Figura 6.7a-c). Vale ressaltar que a presença de fases de Ni<sup>0</sup> e La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> após redução do catalisador sugere a correspondente redução completa, como visto na composição de fases cristalinas para o caso do LNTO800S1 reduzido com 150 mL min<sup>-1</sup> de 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Tabela 5.6).

A análise termogravimétrica do LNTO800S1, LNTO800S2 e LNTO800S3 (Figuras 6.6a-c) apresentou uma etapa de perda de massa inicial não maior que 0,4 % (Tabela 6.3) desde a temperatura ambiente até aproximadamente 250 °C, sendo atribuída a resíduos carbonáceos precursores de gás de síntese <sup>9</sup>. Já o baixo incremento de massa observado nas Figuras 6.6a-c, que começa em 243 °C, 249 °C e 263 °C para o LNTO800S1, LNTO800S2 e o LNTO800S3, respectivamente, até finalizar a análise, pode ser atribuído à oxidação do Ni<sup>0</sup> que interage com o suporte, pois tem sido

reportada a oxidação do níquel com tamanho de grão muito pequeno em temperaturas próximas de 400 °C<sup>10</sup>. No entanto, não é descartada a possibilidade de ganho de massa por reincorporação de oxigênio na rede cristalina da perovskita. Cheng *et al.*<sup>10</sup> associaram o ganho de massa do SrVO<sub>3</sub> em temperaturas entre 220-280 °C à reincorporação do oxigênio da rede cristalina. Aliás, é conhecido que o oxigênio da rede das perovskitas pode participar ativamente na reação de SRM <sup>11</sup> ou na oxidação parcial do metano <sup>12</sup>. Causas similares para a perda e posterior ganho de massa podem ser atribuídas a primeira e segunda etapa dos resultados da análise termogravimétrica após o teste de estabilidade por 24 h para o LNTO800S1 em várias condições de redução e do LNO-10H<sub>2</sub>, como serão mostradas na Tabela 6.4.

Vale ressaltar que o baixo valor observado nas etapas de perda e ganho de massa (Tabela 6.3) também foi observado em outras reações em diferentes magnitudes (Tabela 6.4), e também na literatura como já explicado anteriormente. Portanto, os valores de perda e ganho de massa nessas etapas não podem ser associadas com erros de medição do equipamento.

Para ajudar a identificar o processo associado com o ganho de massa desses catalisadores, uma análise termogravimétrica composta de um estágio de redução com hidrogênio seguida de uma etapa de oxidação com ar ou uma análise de redução a temperatura programada seguida de oxidação a temperatura programada, ambas com análise de difração de raios X para corroborar a formação do Ni/La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> entre as etapas de oxidação e redução, poderiam fornecer informação do consumo e posterior regeneração do oxigênio da rede do catalisador, com prévio conhecimento do teor do níquel usando fluorescência de raios X.

### 6.3.3. Efeito da substituição de Ni<sup>2+</sup> ou do Ti<sup>4+</sup> do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> por Co<sup>2+</sup>

O efeito da substituição do Ni<sup>2+</sup> ou do Ti<sup>4+</sup> do LNTO800S1 por Co<sup>2+</sup> em 0,1 mol no perfil de conversão de metano e na razão molar H<sub>2</sub>/CO pode ser verificado na Figura 6.8. A fração molar CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/He de entrada ao reator foi igual a 0,089/0,089/0,822 acompanhado de um valor de WHSV igual a 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. Todos os catalisadores foram reduzidos nas condições apresentadas no procedimento 2 da Tabela 6.1.



**Figura 6.8.** Perfis de (a) conversão de metano e (b) da razão molar  $H_2/CO$  para o (**•**)  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$ , (**•**)  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$ , (**□**) LNTO800S1 e em (**○**) equilíbrio termodinâmico.

Os perfis de conversão do CH<sub>4</sub> fornecidos pelo  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$  e o LNTO800S1 foram similares, com temperatura inicial de reação de 450 °C e com conversão final máxima do 94 % e 96 %, respectivamente. Além disso, o perfil de conversão do CH<sub>4</sub> fornecido pelo LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O apresentou uma temperatura inicial de reação em torno de 650 °C, e conversão final de 91 % em 950 °C.

Da mesma forma que o perfil de conversão do metano, o perfil da razão entre os produtos  $H_2$  e CO para o LNTO800S1 e o  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$  foram similares, com valor entre 3,7-7 para a faixa de temperaturas entre 650-750 °C (Figura 6.8b). Já o  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$  forneceu uma proporção  $H_2/CO$  em torno de 7 a 750 °C. Além disso, um valor em torno de 3 a partir da temperatura de 850 °C foi observado para os três catalisadores.

O menor grau de redução do Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> do LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O em comparação ao do La<sub>2</sub>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TiO<sub>6</sub> e ao do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> do LNTO800S1 (Tabela 5.7) teve o correspondente efeito no perfil de conversão de metano, pois o LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O forneceu uma temperatura de início da reação maior do que a dos outros catalisadores avaliados (650 °C, Figura 6.8). A similaridade dos perfis de conversão de CH<sub>4</sub> do LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO e do LNTO800S1 podem ser atribuídos ao grau de redução próximo desses catalisadores (Tabela 5.7).

#### 6.3.4. Efeito da variação de WHSV

A Figura 6.9 apresenta os perfis de conversão de metano e da razão molar  $H_2$ /CO obtidos na reação com o LNTO800S1 para valores de WHSV iguais a 120.000, 60.000 e 30.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. As reações foram realizadas com fração molar CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/He de entrada ao reator igual a 0,089/0,089/0,822, e usando o LNTO800S1 reduzido nas condições mostradas no procedimento 3 da Tabela 6.1.



**Figura 6.9.** Perfis de (a) conversão de metano e (b) da razão molar H<sub>2</sub>/CO para o LNTO800S1 usando velocidade espacial WHSV igual a (**n**) 30.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, (•) 60.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> e ( $\Box$ ) 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, como também do ( $\circ$ ) equilíbrio termodinâmico.

Foi observado que o perfil de conversão do CH<sub>4</sub> teve temperatura inicial da reação em 550 °C para 60.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> e 650 °C para 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, sendo similares até a temperatura de 850 °C, com conversão final de 78 % e 94 % para a condição reacional de 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> e de 60.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, a melhor performance para o desenvolvimento da reação foi observada para 30.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, com início da reação em 550 °C e conversão final de 98 % a 950 °C.

Os maiores valores da razão entre os produtos  $H_2$  e CO foram obtidos para a condição de 60.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, começando em um valor de 9,5 a 750 °C, e decrescendo continuamente até 950 °C (Figura 6.9b). Em 750 °C, para a condição de 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> e 30.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, foram observadas proporções H<sub>2</sub>/CO de 6,9 e 4,8, respectivamente (Figura 6.9b). Além disso, o valor da composição molar H<sub>2</sub>/CO a partir de 850 °C para todos os valores de WHSV foi próxima de 3.

Para um grau de redução similar, o efeito da variação de WHSV para o LNTO800S1 na conversão de metano foi mais significativo para 30.000 mL  $h^{-1}$  g<sup>-1</sup> do que para 60.000 mL  $h^{-1}$  g<sup>-1</sup> ou 120.000 mL  $h^{-1}$  g<sup>-1</sup>, uma vez que o perfil de conversão de CH<sub>4</sub> possuiu valores altos entre 550 - 950 °C (Figura 6.9a), o que pode ser atribuído ao incremento da população de sítios ativos por molécula do reagente.

Cabe ressaltar que não foi realizado nenhum teste para estabelecer as condições reacionais em regime cinético. Além disso, os resultados mostrados na Figura 6.9 podem ser instáveis pelo baixo grau de redução (37,6 %, Tabela 5.6), que por sua vez pode aumentar com o tempo de reação, e consequentemente pode ativar o catalisador, como será visto na reprodutibilidade da reação para a condição de 120.000 mL  $h^{-1}$  g<sup>-1</sup> (Figura 6.17a).

No entanto, em 750 °C, a tendência relacionada com o menor valor da conversão de metano acoplado com alto valor da razão molar H<sub>2</sub>/CO (WHSV igual a 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>) e o maior valor da conversão de CH<sub>4</sub> acompanhado do baixo valor da razão molar H<sub>2</sub>/CO (WHSV igual a 30.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>), observados na Figura 6.9, também foi observada em outras reações, como será mostrado na Tabela 6.5, o que por sua vez indica similaridade na correlação de resultados entre várias reações e portanto sugerem a validade dos resultados mostrados na Figura 6.9. Além disso, o uso do maior valor de WHSV igual a 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> para o desenvolvimento de todos os testes reacionais feitos nesta tese minimiza os efeitos da difusão.

#### 6.3.5. Efeito das condições de redução

A Figura 6.10 apresenta os perfis de conversão de  $CH_4$  e da razão entre os produtos  $H_2$  e CO para o LNTO800S1 sem redução, LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>, LNTO800S1-10H<sub>2</sub> e do LNO-10H<sub>2</sub>. A fração molar  $CH_4/H_2O/He$  de entrada ao reator foi igual a 0,089/0,089/0,822 com valor de WHSV igual a 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. As condições de redução dos precursores catalíticos são mostradas no procedimento 4 da Tabela 6.1.



**Figura 6.10.** Perfis de (a) conversão de metano e (b) da razão molar  $H_2/CO$  para o (**•**) LNTO800S1-10H<sub>2</sub>, (**•**) LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>, (**□**) LNTO800S1-sem redução, (**○**) LNO-10H<sub>2</sub> e em (**◊**) equilíbrio termodinâmico.

Os catalisadores LNTO800S1 sem redução, LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub> e o LNO-10H<sub>2</sub> apresentaram uma conversão crescente com inicio de temperatura de reação de 650 °C para os catalisadores reduzidos e de 750 °C para o LNTO800S1 sem redução, e com conversão de CH<sub>4</sub> próxima de 80 % a 950 °C. Além disso, foi verificada queda na conversão fornecida pelo LNO-10H<sub>2</sub>, passando do 90 % a 850 °C até 83 % a 950 °C. O LNTO800S1-10H<sub>2</sub> também mostrou um perfil de conversão de CH<sub>4</sub> final de 95 % a 950 °C.

Em relação à razão entre os produtos  $H_2$  e CO, para o LNTO800S1 sem redução, LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>, LNTO800S1-10H<sub>2</sub> e o LNO-10H<sub>2</sub>, foi observado um valor em torno de 3 a partir de 850 °C. A 750 °C, a razão molar H<sub>2</sub>/CO ficou entre 3,5-3,8 para o LNTO800S1-10H<sub>2</sub> e o LNO-10H<sub>2</sub>, enquanto que o LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub> apresentou um valor de 6,9. Em 650 °C, apenas para o LNTO800S1-10H<sub>2</sub>, a razão molar H<sub>2</sub>/CO ficou em torno de 7 (Figura 6.10b).

A atividade do LNO-10H<sub>2</sub>, com queda de conversão em altas temperaturas (Figura 6.10a), está de acordo com os resultados reportados por Pereñíguez *et al.*<sup>3</sup>, que sintetizaram o LaNiO<sub>3</sub> usando spray pirólise para obter Ni suportado em La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após redução a 727 °C com a mistura reacional; o mesmo apresentou conversão de CH<sub>4</sub> máxima de 75 % a 777 °C, que é menor do que a conversão obtida no presente trabalho.

A atividade mostrada pelo LNTO800S1 sem redução é atribuída ao níquel metálico, que pode ser formado após redução com o CH<sub>4</sub>, como observado por Kapokova *et al.*<sup>13</sup>, na formação da liga Ni-Fe por redução a temperatura programada de CH<sub>4</sub> da perovskita  $PrFe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-\delta}$ . O padrão de difração de raios X do LNTO800S1 não reduzido após reação de 450 °C até 950 °C (Figura 6.10), apresentada na Figura 6.11, confirmou a presença do níquel metálico suportado em La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> não estequiométrico (La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> non-s).



**Figura 6.11.** Padrões de DRX observado (símbolos vermelhos), calculado (linha preta) e a sua diferença (linha azul) correspondentes ao LNTO800S1 sem redução após reação (Figura 6.10). As linhas verticais verdes representam as fases cristalinas presentes no catalisador.

O catalisador derivado de La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> apresentou uma performance para a reação de SRM significativamente superior à do LaNiO<sub>3</sub> (Figura 6.10), apesar do menor conteúdo em massa do níquel (23,90 % para o LaNiO<sub>3</sub> e 12,22 % para o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>), e considerando que ambos catalisadores apresentaram redução completa do níquel (Tabela 5.6). Esses resultados sugerem que a interação metal-suporte cumpre um papel muito importante na reação de SRM, uma vez que o catalisador derivado de perovskita

dupla é primariamente Ni suportado em La $_2$ TiO<sub>5</sub>, enquanto o catalisador derivado de LaNiO<sub>3</sub> é Ni suportado em La $_2$ O<sub>3</sub> (Tabela 5.6).

Apesar do tamanho de cristalito do Ni do LNO ser menor que o correspondente do LNTO800S1-10H<sub>2</sub> (Tabela 5.6), o que indica uma dispersão maior, a atividade é menor quando comparada ao do LNTO800S1-10H<sub>2</sub>. Isto é contrário ao reportado por Wei e Iglesia <sup>14</sup>, que estabeleceram que os TOFs da reforma de CH<sub>4</sub>, *i.e.*, as taxas de reação de CH<sub>4</sub> divididas pelo número de sítios ativos, aumentam com a dispersão de níquel e não são influenciadas pelo suporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>). O efeito do suporte é claramente evidenciado nos resultados fornecidos pelo LNTO800S1-10H<sub>2</sub> e o LNO-10H<sub>2</sub>.

Em temperaturas menores que 750 °C (Figura 6.10), a ausência de atividade do LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub> pode ser relacionada ao baixo grau de redução (Tabela 5.6) mostrando menor disponibilidade de sítios de níquel e também à interação metal-suporte (Ni/La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> non-s e Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tabela 5.6) quando comparado com as correspondentes do LNTO800S1-10H<sub>2</sub>.

#### 6.3.5.1. Teste de estabilidade

Os testes de estabilidade na reação de SRM a 850 °C para o LNTO800S1 sem redução, LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>, LNTO800S1-10H<sub>2</sub> e o LNO-10H<sub>2</sub> são apresentados na Figura 6.12. A fração molar CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/He que entra ao reator foi igual a 0,089/0,089/0,822 com valor de WHSV igual a 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. As condições de pré-tratamento dos precursores catalíticos são mostradas no procedimento 4 da Tabela 6.1.



Figura 6.12. Teste de estabilidade por 24 h em temperatura de reação de 850 °C para o
(■) LNTO800S1-10H<sub>2</sub>, (●) LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>, (□) LNTO800S1 sem redução, e o
(○) LNO-10H<sub>2</sub>.

Após o acréscimo significativo da atividade até 5 h de reação, o LNTO800S1 sem redução mostrou atividade próxima a dos outros catalisadores. Além disso, foi observada uma boa estabilidade catalítica durante 24 h de reação para todos os catalisadores investigados, com exceção do LNO-10H<sub>2</sub> que mostrou queda contínua no valor da conversão após fornecer o maior valor inicial em comparação com os outros catalisadores.

A Figura 6.13 apresenta os perfis de análise termogravimétrica e termodiferencial para os catalisadores após a reação. No caso dos catalisadores derivados do LNTO800S1, houve perda de massa inferior a 0,53 % desde a temperatura ambiente até temperatura próxima de 277 °C; a mesma tendência foi observada para o LNO-10H<sub>2</sub>, no entanto na faixa de temperatura desde a temperatura ambiente até  $370 \,^{\circ}$ C. Aliás, para todos os catalisadores avaliados, esse primeiro estágio de perda de massa foi seguido de uma etapa de ganho de massa inferior a 1 % em temperaturas entre 256-462 °C para todos os catalisadores (Tabela 6.4). A perda de massa após o teste de estabilidade para o LNTO800S1 sem redução, LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>, LNTO800S1-10H<sub>2</sub> e do LNO-10H<sub>2</sub> ficou em 2,4 %, 0,7 %, 12,8 % e 56 %, respectivamente, como mostrado na Tabela 6.4.



**Figura 6.13.** Curva termogravimétrica e termodiferencial para o (a) LNTO800S1 sem redução, (b) LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub>, (c) LNTO800S1-10H<sub>2</sub> e o (d) LNO-10H<sub>2</sub> após o teste de estabilidade em 850 °C.

**Tabela 6.4.** Variação da massa por etapas da análise termogravimétrica após o teste de estabilidade em 850 °C para o LNTO800S1 reduzido em várias condições e a do LNO-10H<sub>2</sub>.

|                             | Primeira etapa |  | Segunda etapa |                   | Terceira etapa                |                   |
|-----------------------------|----------------|--|---------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|
| Amostra                     | Perda (%)      | Faixa de<br>T(°C)                      | Ganho (%)     | Faixa de<br>T(°C) | <sup><i>a</i></sup> Perda (%) | Faixa de<br>T(°C) |
| LNTO800S1-sem<br>redução    | 0,35           | <sup>b</sup> T <sub>amb</sub> -277     | 0,44          | 277-444           | 2,4                           | 444-1000          |
| LNTO800S1-1.8H <sub>2</sub> | 0,45           | <sup>b</sup> T <sub>amb</sub> -256     | 0,76          | 256-462           | 0,7                           | 462-1000          |
| LNTO800S1-10H <sub>2</sub>  | 0,53           | <sup>b</sup> T <sub>amb</sub> -258     | 0,12          | 258-427           | 12,8                          | 427-1000          |
| LNO-10H <sub>2</sub>        | 1,14           | ${}^{b}\mathrm{T}_{\mathrm{amb}}$ -370 | 0,63          | 370-433           | 56                            | 433-1000          |

<sup>*a*</sup>A perda de massa é calculada em função da massa inicial da amostra.

 ${}^{b}T_{amb}$ : Temperatura ambiente.

A Figura 6.14 apresenta o teste de estabilidade do LNTO800S1-10H<sub>2</sub> durante 60 h de reação em 750 °C. O teste foi feito com fração molar  $CH_4/H_2O/He$  de entrada ao reator igual a 0,089/0,089/0,822 com WHSV igual a 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. O LNTO800S1 foi reduzido nas condições descritas no procedimento 4 da Tabela 6.1 para o LNTO800S1-10H<sub>2</sub>. Nesse caso, a conversão e a razão molar H<sub>2</sub>/CO se mantiveram entre 67-73 % e entre 3,2-3,8, respectivamente.



**Figura 6.14.** Teste de estabilidade por 60 h em temperatura de reação de 750 °C para o LNTO800S1-10H<sub>2</sub>: ( $\blacksquare$ ) conversão de metano e ( $\Box$ ) razão molar H<sub>2</sub>/CO.

A atividade inicial do LNTO800S1 não reduzido apresentada no teste de estabilidade é muito menor do que as fornecidas pelos outros catalisadores (Figura 6.12) e menor do que a mostrada no perfil de conversão de CH<sub>4</sub> em 850 °C da Figura 6.10a. Cabe ressaltar que para a obtenção da conversão para cada catalisador mostrada na Figura 6.10a, foi usado um tempo de 1 h em cada temperatura, iniciando com a temperatura de 450 °C, portanto a temperatura de 850 °C foi atingida após 5 h de reação. Após esse período a atividade do LNTO800S1 não reduzido é próxima das correspondentes ao do LNTO800S1 pré-tratado nas outras condições de redução (Figura 6.12).

Como pode ser observado no teste de estabilidade a 850 °C (Figura 6.12), apesar do LNO apresentar a maior atividade inicial em comparação a dos outros catalisadores, este desativa com o tempo de reação devido à grande formação de coque na sua superfície. A perda de massa para o LNO- $10H_2$  após reação (Tabela 6.4) foi de 56 %, muito maior que 12 %, 0,7 % e 2,4 % para o LNTO800S1- $10H_2$ , LNTO800S1- $1.8H_2$  e o LNTO800S1 sem redução, respectivamente. Portanto, a formação de coque sobre o LNO é significativamente maior que a dos outros catalisadores.

A baixa formação de coque (Tabela 6.4) acoplada com a estabilidade catalítica em 24 h de reação (Figura 6.12) ou a invariante conversão em 750 °C (Figura 6.14) do LNTO800S1-10H<sub>2</sub>, evidenciam a resistência desse catalisador à deposição de coque, o que é atribuído ao pequeno tamanho de partícula de níquel e a interação com o suporte de La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, como reportado para o catalisador de Ni com suporte de SrTiO<sub>3</sub> na oxidação parcial do metano em 800 °C <sup>12</sup> ou no caso do mesmo catalisador na reação de SRM também em 800 °C <sup>11</sup>. Mecanismo similar de resistência à deposição de coque poderia estar ocorrendo com o LNTO800S1-1.8H<sub>2</sub> ou o LNTO800S1 sem redução, uma vez que apresentaram conversão de metano estável (Figura 6.12) acoplado com pequeno conteúdo de carbono após o teste de estabilidade em 24 h (Tabela 6.4).

#### 6.3.6. Ciclos de conversão de CH<sub>4</sub> e da razão molar H<sub>2</sub>/CO

A Figura 6.15 e 6.16 apresentam os ciclos de conversão de CH<sub>4</sub> e da razão molar H<sub>2</sub>/CO, respectivamente, para o LNTO1000, LNTO900, LNTO800S3, LNTO800S2, LNTO800S1, LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O, LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO e do LNO. A fração molar CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/He de entrada ao reator foi igual a 0,089/0,089/0,822, com valor WHSV igual a 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. Para o caso dos catalisadores derivados da perovskita dupla La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com várias temperaturas de calcinação final e do LNO, os precursores foram reduzidos de acordo com o procedimento 1 da Tabela 6.1, enquanto que os materiais contendo cobalto foram reduzidos em função do procedimento 2 da Tabela 6.1.



**Figura 6.15.** Ciclos de conversão de CH<sub>4</sub> para os catalisadores: (a) LNTO1000, (b) LNTO900, (c) LNTO800S3, (d) LNTO800S2, (e) LNTO800S1, (f)  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$ , (g)  $LN_{0.9}Co_{0.1}TO$  e (h) LNO: (**n**) ida e ( $\Box$ ) volta.



**Figura 6.16.** Ciclos da razão molar  $H_2/CO$  para os catalisadores: (a) LNTO1000, (b) LNTO900, (c) LNTO800S3, (d) LNTO800S2, (e) LNTO800S1, (f) LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O, (g) LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO e do (h) LNO: ( $\blacksquare$ ) ida e ( $\Box$ ) volta.

As Figuras 6.15a-d apresentam os ciclos de conversão de CH<sub>4</sub> do LNTO1000, LNTO900, LNTO800S3 e LNTO800S2 e seus correspondentes ciclos da razão entre os produtos H<sub>2</sub> e CO são mostrados nas Figuras 6.16a-d. Praticamente houve histerese para todos esses catalisadores em toda a faixa de temperatura de reação. Em relação aos valores da razão entre os produtos H<sub>2</sub> e CO do LNTO900, LNTO800S3 ou do LNTO800S2 em temperaturas entre 650 °C e 950 °C, foi verificada pouquíssima variação entre o semiciclo de ida e volta. Além disso, foi corroborada uma bifurcação significativa entre os valores do ciclo da composição molar H<sub>2</sub>/CO para o LNTO1000.

Vale ressaltar que a expressão "histerese" é usada para definir uma variação entre os valores dos semiciclos de ida e os correspondentes semiciclos de volta apenas para os ciclos de conversão de metano, *i.e.*, esse termo será usado para o caso em que os valores da conversão para o semiciclo de ida são maiores (ou menores) que os do semiciclo de volta.

As Figuras 6.15e-g apresentam os ciclos de conversão de CH<sub>4</sub> do LNTO800S1, LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O e do LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO, os correspondentes perfis da razão entre os produtos da SRM, o H<sub>2</sub> e o CO, são mostrados nas Figuras 6.16e-g. No caso do LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O, foi verificada uma bifurcação no ciclo de conversão de metano, por exemplo, à temperatura de reação de 750 °C, o valor da conversão nos semiciclos de ida e de volta foi do 24 % e do 68 %, respectivamente, com a correspondente variação do valor da razão entre os produtos da reação de SRM, o H<sub>2</sub> e o CO (H<sub>2</sub>/CO igual a 7 e 3,7 para a ida e a volta da Figura 6.16f, respectivamente). Já o LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO apresentou histerese menos evidente do que a do LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O. No caso do LNTO800S1, a maior variação entre os semiciclos ida e volta ocorreu para a temperatura de 650 °C, com diferença da conversão em torno do 6 %. Em relação aos ciclos da composição molar H<sub>2</sub>/CO do LNTO800S1 e do LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO, os valores dos semiciclos de ida e de volta praticamente foram similares, com exceção do valor fornecido em 650 °C, onde houve bifurcação nos ciclos da razão H<sub>2</sub>/CO para esses catalisadores (Figura 6.16e e 6.16g).

A Figura 6.15h apresenta o ciclo de conversão de  $CH_4$  do LNO, enquanto que os correspondentes valores da razão entre os produtos  $H_2$  e CO são mostrados na Figura 6.16h. Esse catalisador apresentou a maior histerese dentre os estudados, com temperatura de inicio da reação em 700 °C no semiciclo de ida e com temperatura final de reação em 400 °C no semiciclo de volta, *i.e.*, houve variação nos valores de

conversão nas temperaturas de reação entre 400 – 700 °C. Já os valores do ciclo da composição molar H<sub>2</sub>/CO ficaram em torno de 3 a partir de 750 °C.

#### 6.3.7. Reprodutibilidade nos dados de conversão e da razão H<sub>2</sub>/CO

As Figuras 6.17 e 6.18 apresentam a reprodutibilidade nos dados da reação de SRM catalisada com o LNTO800S1 pré-tratado em duas diferentes condições de redução, sendo feitas duas reações com catalisador novo para cada. A fração molar  $CH_4/H_2O/He$  de entrada ao reator foi igual a 0,089/0,089/0,822 com velocidade espacial WHSV igual a 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.



Figura 6.17. Ciclos de (a) conversão do metano e (b) da razão molar  $H_2/CO$  do LNTO800S1 pré-tratado com o procedimento 3 da Tabela 6.1.



Figura 6.18. Ciclos de (a) conversão do metano e (b) da razão molar  $H_2/CO$  do LNTO800S1 reduzido com o procedimento 1 da Tabela 6.1.

Os ciclos de conversão e da razão molar H<sub>2</sub>/CO para as reações das Figuras 6.17 ou 6.18 são comparáveis, com exceção da composição molar H<sub>2</sub>/CO em 650 °C nos semiciclos de volta das reações 1 e 2 (11,4 vs. 9,8, Figura 6.17b) ou em 750 °C nos semiciclos de ida também para as reações 1 e 2 (4,5 vs. 3,5, Figura 6.18b).

A queda da conversão de CH<sub>4</sub> observada para o LNTO800S3 em temperaturas entre 850 - 950 °C (Figura 6.5) não pode ser o resultado da ocorrência de coqueificação, pois a perda de massa na análise termogravimétrica após reação a 450 -950 °C foi muito pequena (Tabela 6.3). Isto poderia ser atribuído à sinterização, como verificado no acréscimo do valor do tamanho de cristalito de níquel (Tabela 6.3), o que estaria em acordo com a histerese para esse catalisador (Figura 6.15c).

Após a reação, o LNTO800S1 apresentou tamanho de cristalito de níquel similar ao do LNTO800S3 (Tabela 6.3), e o mesmo praticamente não apresentou histerese, uma vez que nenhuma diferença de conversão em 650 °C (Figura 6.15e) foi observada após a repetição da reação, como corroborado na Figura 6.18a. Assim, a histerese não pode ser relacionada com o acréscimo do tamanho de cristalito de níquel e portanto à sinterização.

Cabe ressaltar que os diferentes valores da razão molar  $H_2/CO$  entre as reações 1 e 2 em 650 °C (Figura 6.17b) ou em 750 °C (Figura 6.18b) podem ser atribuídos a erros de medição do equipamento, uma vez que nas outras temperaturas de reação os valores da razão molar  $H_2/CO$  das Figuras 6.17b ou 6.18b se mostraram semelhantes. Já os ciclos de conversão de metano da Figura 6.17a ou da Figura 6.18a foram comparáveis. Assim sendo, é razoável estabelecer a reprodutibilidade nos dados de conversão e da razão molar  $H_2/CO$  para as condições de reação adotadas neste trabalho.

O difratograma de raios X do LNTO800S3 após a reação permite observar a formação do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> non-s (Figura 6.7c), mostrando uma regeneração da perovskita durante a reação. A regeneração do sistema LaNi<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> ( $0,2 \le x \le 0,5$ ) por simples calcinação em vazão de ar por 24 h a 750 °C, que foi reduzido com a mistura da reação de reforma de metano com CO<sub>2</sub>, foi reportado por Provendier *et al.* <sup>15</sup>. A histerese para o LNTO800S3 (Figura 6.15c) portanto pode ser atribuída à regeneração da perovskita, que por sua vez pode estar ocorrendo com o LNTO900 e o LNTO1000, dado que esses catalisadores também apresentaram histerese (Figura 6.15a-b).

A inexistência de histerese para o LNTO800S1 (Figura 6.15e) em relação ao LNTO800S3 (Figura 6.15c) sugere partículas de níquel mais estáveis e, portanto, essas partículas não reagem com o suporte, o que explicaria a ausência de formação da perovskita dupla não estequiométrica após reação (Figura 6.7a).

A formação de partículas de níquel mais estáveis para o LNTO800S1 quando comparado com a correspondente para o LNTO800S3 após a reação pode ser atribuída à ausência de poros do precursor, pois, a menor população de poros no LNTO800S1 em relação ao LNTO800S3, como visto nas Figuras 4.7a-b e 5.2a-b, possibilita menor separação entre as partículas de níquel e a sinterização das mesmas estaria portanto favorecida, formando partículas com maior estabilidade em comparação às obtidas de precursores com poros. A formação de partículas estáveis do processo de sinterização foi reportado por Forzatti e Lietti <sup>16</sup>.

Vale ressaltar que o tamanho de cristalito representa o valor médio de cristalitos em partículas de distintos tamanhos ou em partículas com tamanho semelhante. Além disso, as partículas de tamanhos distintos podem ainda conter cristalitos tão pequenos que não podem ser detectados pelo difratômetro. Assim sendo, os tamanhos de cristalito similares após a reação para o LNTO800S1 e o LNTO800S3 (Tabela 6.3) podem também pertencer a partículas de diferentes magnitudes, com valor médio maior para o LNTO800S1 em relação ao do LNTO800S3, que por sua vez explica a ausência de histerese para esse catalisador (Figura 6.15e), como discutido anteriormente.

A perda de atividade observada para o LNTO800S2 (desde 750 °C até 950 °C, Figura 6.5a) também não pode ser associada à coqueificação do catalisador, pois a perda de massa após a reação é muito pequena, apenas 0,22 % (Tabela 6.3). Da mesma forma que o LNTO800S3, a perda de atividade em altas temperaturas de reação do LNTO800S2 pode ser atribuída à formação do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> non-s, mesmo que em pouquíssima quantidade, uma vez que não foi detectado pela análise de difração de raios X (Figura 6.7b).

O catalisador LNTO800S1 apresentou a melhor performance para a reação de SRM, uma vez que forneceu uma conversão crescente, apresentou baixa formação de coque (12,8 %, Tabela 6.4) após o teste de estabilidade em 850 °C por 24 h, não mostrou desativação após 60 h de reação em 750 °C, e praticamente não apresentou

histerese (Figura 6.15e), o que descarta a possibilidade da formação do  $La_2NiTiO_6$  non-s, como corroborado na Figura 6.7a.

A maior conversão em 750 °C no semiciclo de volta da conversão de CH<sub>4</sub> para o LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O (Figura 6.15f) pode ser atribuída a uma redução adicional do catalisador, como resultado do grau de redução incompleto, o que aumentaria a quantidade de sítios ativos no catalisador e portanto incrementaria a atividade desse catalisador. A histerese para o LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO (Figura 6.15g) sugere que a inclusão de Co<sup>2+</sup> no lugar do Ni<sup>2+</sup> do LNTO800S1 não favorece a correspondente estabilidade catalítica. Silva *et al.* <sup>17</sup> sintetizaram o LaNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>, o LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> e o LaNiO<sub>3</sub> para serem usados como precursores de catalisadores para a oxidação parcial de metano, e reportaram que em temperaturas de reação superiores aos 750 °C o LaNiO<sub>3</sub> apresentou conversões maiores do que as produzidas pelos catalisadores contendo cobalto. Os autores atribuíram estes resultados à formação do LaCoO<sub>3</sub>, por oxidação do Co<sup>0</sup> da liga Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>, que por sua vez não apresenta atividade para a quebra da ligação C-H nessa reação. Assim sendo, é razoável estabelecer que a histerese do LN<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TO pode ser explicada pela oxidação do cobalto que compõe a liga Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>.

Na temperatura de 750 °C para o  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$ , na medida em que ocorrem baixas conversões de metano, são atingidos elevados valores da razão entre os produtos da reação de SRM, o H<sub>2</sub> e o CO, e vice-versa (Figura 6.15f e 6.16f). Esta tendência também foi observada para o caso do LNTO1000 (Figura 6.15a e 6.16a) e do LNTO800S1 do teste de reprodutibilidade (reação 1, Figura 6.17a-b) que possuem o mesmo valor de WHSV, como reportado na Tabela 6.5.

Cabe ressaltar que o grau de redução do LNTO1000 não foi de 100 %, como discutido no ítem 6.3.1, e que também esse catalisador apresenta histerese (Figura 6.15a) devido à regeneração da perovskita, *i.e.*, apresenta menor grau de redução no semiciclo de volta do que no semiciclo de ida. Pelo contrário, o LNTO800S1 (grau de redução: 37,6 %, Tabela 5.6), e o LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O (grau de redução: 42,3 %, Tabela 5.7) ativam com a temperatura de reação (LNTO800S1: Figura 6.17a; LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O: Figura 6.15f), *i.e.*, o grau de redução no semiciclo de volta é maior do que o do semiciclo da ida, pois apresentaram baixa quantidade inicial de sítios ativos.

| Catalisador  | Semiciclo de ida |                    | Semiciclo de volta |                    |  |  |
|--|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|--|
|  | Conversão<br>(%) | H <sub>2</sub> /CO | Conversão<br>(%)   | H <sub>2</sub> /CO | Referência                                   |  |
| LNT <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O<br>LNTO1000 | 24<br>48         | 7<br>5,2           | 68<br>17           | 3,7<br>7,5         | Figura 6.15f e 6.16f<br>Figura 6.15a e 6.16a |  |
| LNTO800S1  | 19               | 6,8                | 59                 | 3,8                | Reação 1, Figura<br>6.17a-b                  |  |

**Tabela 6.5.** Conversão e razão molar  $H_2/CO$  em 750 °C para o  $LNT_{0.9}Co_{0.1}O$ , LNTO1000 e o LNTO800S1 do teste de reprodutibilidade, com valor de WHSV igual a 120.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.

É conhecido que elevadas conversões de metano, que são produzidos por altos valores de grau de redução do catalisador, são acoplados com baixos valores da razão  $H_2/CO$  porque a reação de SRM ( $CH_4+H_2O\rightarrow 3H_2+CO$ , Reação 1.1) é favorecida, e que baixas conversões de metano, normalmente dadas para baixo valor de grau de redução, são acompanhados com altos valores da razão  $H_2/CO$  porque a reação de deslocamento gás-água ( $CO+H_2O\rightarrow H_2+CO_2$ , Reação 3.16) é favorecida, o que explica os resultados mostrados na Tabela 6.5.

O fato dos ciclos da razão molar  $H_2/CO$  da Figura 6.16 tender a apresentar valores menores nos semiciclos de ida do que no semiciclo de volta para todos os catalisadores que apresentaram histerese, e para temperaturas menores ou iguais que 750 °C, corrobora a obtenção de altos valores da razão molar  $H_2/CO$  para baixas conversões, com baixos valores de grau de redução. Isto só não ocorre para o LNTO800S2 (Figura 6.15d) e para o LNTO800S3 (Figura 6.15c) devido à pouca histerese apresentada por esses catalisadores, como também para o LNT<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O (Figura 6.15f), pois esse catalisador ativa com a temperatura de reação, como explicado anteriormente. Já a partir de 850 °C, a razão molar  $H_2/CO$  é igual a 3 para todos os catalisadores derivados do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com vários tratamentos térmicos finais, e dos materiais contendo cobalto (Figura 6.16a-g), o que está de acordo com o fato de que independentemente do grau de redução do catalisador, a reação de SRM é favorecida

em altas temperaturas de reação, como comprovado para o LNTO800S1 com vários valores de grau de redução produzindo um valor da razão molar  $H_2$ /CO em torno de 3 a partir de 850 °C (Figura 6.10b). Vale ressaltar que o valor da razão  $H_2$ /CO no semiciclo de volta em 650 °C para o LNTO1000 (Figura 6.16a) não segue a tendência mostrada pelos outros valores desse semiciclo, *i.e.*, altos valores da razão  $H_2$ /CO para baixos valores da conversão em temperaturas menores ou iguais a 750 °C, provavelmente devido a erros de medição do equipamento.

A histerese para o Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido da redução do LNO (Figura 6.15h) pode ser atribuída ao recobrimento da superfície do catalisador com intermediários superficiais estáveis, como por exemplo carbonatos ou hidroxilas, como sugerido recentemente por Dixit *et al.* <sup>18</sup>. Uma vez iniciada a reação em temperaturas maiores ou iguais que 700 °C, a taxa de formação de intermediários superficiais estáveis seria comparável ao do correspondente consumo, e a superfície catalítica portanto não seria mais coberta de forma permanente por essas espécies.

O fenômeno de histerese para o Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também pode ser atribuído à oxidação do níquel, que por sua vez seria reduzido em temperaturas maiores ou iguais que 700 °C pelo CH<sub>4</sub>. A oxidação do Ni no catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derivado de LaNiO<sub>3</sub> na reação de SRM com proporção molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> de 1 foi reportado por Pereñiguez *et al.* <sup>3</sup>.

Essa histerese não está presente para o caso do Ni/La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> derivado do LNTO800S1, o que sugere decomposição normal da molécula de água no suporte em espécies de hidroxila, que posteriormente são transportadas pelo próprio suporte até a interface metal-suporte onde reagem com as espécies C-H-O produzidas da decomposição do CH<sub>4</sub> na superfície do níquel, como reportado para o caso do Ni/YSZ ou Ni/ScCeSZ possuindo como promotores óxidos, por exemplo, compostos tipo fluorita ou perovskita, como também Pt, Pd e Ru em torno do 1 % m/m<sup>19</sup>. Cabe ressaltar que o suporte também transporta até a interface metal-óxido espécies de hidroxicarbonato e oxigênio, que por sua vez são precursoras de gás de síntese na reação de SRM<sup>19</sup>. As espécies hidroxicarbonato e oxigênio podem ser o resultado da decomposição do CO<sub>2</sub>, da mesma forma como são originados os carbonatos provenientes do CO<sub>2</sub> na superfície do suporte de ZrO<sub>2</sub> para o catalisador de Pt/(10 % m/m) ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usado na reação de reforma de metano com CO<sub>2</sub><sup>20</sup>.

A ausência de histerese do Ni/La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> derivado do LNTO800S1 também pode ser o resultado de uma interação metal-suporte mais forte quando comparado à do Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, inibindo portanto a oxidação do níquel.

Não se sabe com certeza qual mecanismo produz o fenômeno de histerese no LaNiO<sub>3</sub>, o qual ocorre com maior magnitude, o que é claro é que esse fenômeno não acontece para o catalisador Ni/La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, e que o catalisador ativa com a mistura reacional em 700 °C no semiciclo de ida (Figura 6.15h). Para definir a causa da histerese para o Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, após finalizada a reação a 450-650 °C, poderia ser realizada uma análise de infravermelho para comparar a magnitude dos picos correspondentes às hidroxilas e carbonatos ou espectroscopia de absorção de raios X (XAS – "X-ray absorption spectroscopy") *in situ*, como realizado por Pereñiguez *et al.* <sup>3</sup> com o intuito de comprovar a oxidação do níquel.

Apesar dos valores da conversão de metano ficarem menores do que os do equilíbrio termodinâmico em toda a faixa de temperatura de reação (Figura 6.4a-5a e 6.8a-10a), os valores da razão entre os produtos  $H_2$  e CO ficaram maiores que 3 entre 650 - 750 °C para os catalisadores avaliados (Figura 6.4b-5b, 6.8b-10b e Figura 6.16), o que pode ser devido à ocorrência da reação de deslocamento gás-água, ou reação de shift (Reação 3.16). Já os valores da razão molar  $H_2$ /CO em torno de 3 a partir de 800 °C são um indicativo da ocorrência da reação SRM (Reação 1.1). Cabe ressaltar que os valores da razão molar  $H_2$ /CO podem estar influenciados por erros de medição do equipamento, como verificado na reprodutibilidade mostrada na Figura 6.17b e 6.18b.

#### 6.4. Conclusões

Um aumento da temperatura de calcinação leva a um aumento do tamanho de partícula, torna mais difícil a redução do níquel, que por sua vez influencia na atividade do catalisador.

O tempo de calcinação do  $La_2NiTiO_6$  não influenciou na atividade do catalisador devido ao grau de redução similar.

A diferença de atividade para o  $La_2NiTi_{0,9}Co_{0,1}O_6$  e do  $La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}TiO_6$ quando comparado com a do  $La_2NiTiO_6$  foi atribuída à diferente resistência à redução desses catalisadores.

O aumento do conteúdo de  $H_2$  no pré-tratamento aumentou o grau de redução do catalisador, que influenciou na correspondente atividade.

Com exceção do catalisador derivado do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> sintetizado em 800 °C por 17 h, todos os catalisadores derivados do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> calcinados em vários tratamentos térmicos apresentaram histerese que produz desativação, o que foi devido à regeneração da perovskita, que por sua vez foi favorecida pela presença de poros no precursor. A desativação do La<sub>2</sub>Ni<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>TiO<sub>6</sub> sugere oxidação do Co<sup>0</sup> da liga Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>, enquanto a histerese para o La<sub>2</sub>NiTi<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>6</sub> foi resultado do baixo grau de redução.

O catalisador de Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derivado do LaNiO<sub>3</sub> ativa com a mistura reacional a partir de 700 °C.

Todos os catalisadores sintetizados mostraram ser ativos para a reação de reforma a vapor de metano. Após pré-tratamento com uma mistura contendo 10 %  $H_2/N_2$  ou 20 %  $H_2/N_2$ , os catalisadores também apresentaram atividade para a reação de deslocamento gás-água em temperaturas menores ou iguais que 750 °C.

Todos os catalisadores derivados do  $La_2NiTiO_6$  com calcinação final em 800 °C por 17 h e pré-tratados em várias condições de redução mostraram estabilidade catalítica em 24 h a 850 °C. Além disso, o mesmo precursor reduzido em 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> forneceu estabilidade catalítica em 750 °C por 60 h.

A performance do Ni/La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> derivado do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação final em 800 °C por 17 h é superior a do Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derivado do LaNiO<sub>3</sub>, o que foi atribuído à interação metal-suporte e a ausência de poros no correspondente precursor.

#### 6.5. Referências bibliográficas

 JONES, G; JAKOBSEN, J.G.; SHIM, S.S.; KLEIS, J.; ANDERSSON, M.P.; ROSSMEISL, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; BLIGAARD, T.; HELVEG, S.; HINNEMANN, B.; ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J.; NØRSKOV, J.K. First Principles Calculations and Experimental Insight into Methane Steam Reforming over Transition Metal Catalysts. J. Catal., v. 259, n. 1, p. 147–160. 2008.

- 2. PROVENDIER, H.; PETIT, C.; KIENNEMANN, A. Steam Reforming of Methane on  $LaNi_xFe_{1-x}O_3$  (0 <= X <= 1) Perovskites. Reactivity and Characterisation after Test. Comptes Rendus l Acad. des Sci. Ser. Ii Fasc. C-Chimie, v. 4, n. 1, p. 57–66. 2001.
- PEREÑÍGUEZ, R.; GONZÁLEZ-DELACRUZ, V.M.; HOLGADO, J.P.; CABALLERO, A. Synthesis and Characterization of a LaNiO<sub>3</sub> Perovskite as Precursor for Methane Reforming Reactions Catalysts. Appl. Catal. B Environ., v. 93, n. 3-4, p. 346–353. 2010.
- HAYAKAWA, T.; HARIHARA, H.; ANDERSEN, A.G.; SUZUKI, K.; YASUDA, H.; TSUNODA, T.; HAMAKAWA, S.; YORK, A.P.E.; YOON, Y.S.; SHIMIZU, M.; TAKEHIRA, K. Sustainable Ni/Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Catalyst Prepared in Situ for the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. Appl. Catal. A Gen., v. 149 n. 2, p. 391–410. 1997.
- 5. METHANIZER (FOR LOW LEVEL CO AND CO<sub>2</sub> BY FID). Disponível em: < http://www.srigc.co.uk/2005catalog/cat85.htm>. Acessado em: 9 de jul. 2016.
- VALCO INSTRUMENTS CO. INC. Sample Injection. Disponível em: <a href="http://www.vici.com/support/app/app14\_youtube.php">http://www.vici.com/support/app/app14\_youtube.php</a>>. Acessado em: 2 de jun. 2016.
- 7. DIETZ, W. A. Response Factors for Gas Chromatographic Analyses. J. Chromatogr. Sci., v. 5, n. 2, p. 68–71. 1967.
- 8. ASPENTECH. Operation Guide. (disponível com o próprio programa).
- CHENG, D.-G.; XIA, Q.; LIU, C.-J. Plasma Enhanced Preparation of Highly Dispersed Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. In: PARK, S.-E.; CHANG, J.-S.; LEE, K.-W. (Eds.) Studies in Surface Science and Catalysis: Carbon Dioxide Utilization for Global Sustainability. The Netherlands Elsevier, 2004. v. 153. p. 33–40. ISBN: 978-0-444-51600-8.
- CHENG, Z.; ZHA, S.; AGUILAR, L.; LIU, M. Chemical, Electrical, and Thermal Properties of Strontium Doped Lanthanum Vanadate. Solid State Ionics, v. 176, n. 23-24, p. 1921–1928. 2005.
- 11. URASAKI, K.; SEKINE, Y.; KAWABE, S.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. Catalytic Activities and Coking Resistance of Ni/perovskites in Steam Reforming of Methane. **Appl. Catal. A Gen.**, v. 286, n. 1, p. 23–29. 2005.
- TAKEHIRA, K.; SHISHIDO, T; KONDO, M. Partial Oxidation of CH<sub>4</sub> over Ni/SrTiO<sub>3</sub> Catalysts Prepared by a Solid-Phase Crystallization Method. J. Catal., v. 207, n. 2, p. 307–316. 2002.

- KAPOKOVA, L.; PAVLOVA, S.; BUNINA, R.; ALIKINA, G.; KRIEGER, T.; ISHCHENKO, A.; ROGOV, V.; SADYKOV, V. Dry Reforming of Methane over LnFe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> Perovskites: Influence of Ln Nature. Catal. Today, v. 164, n. 1, p. 227–233. 2011.
- 14. WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and Kinetic Assessment of the Mechanism of Reactions of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O to Form Synthesis Gas and Carbon on Nickel Catalysts. J. Catal., v. 224, n. 2, p. 370–383. 2004.
- PROVENDIER, H.; PETIT, C.; ESTOURNES, C.; KIENNEMANN, A. Dry Reforming of Methane. Interest of La-Ni-Fe Solid Solutions Compared to LaNiO<sub>3</sub> and LaFeO<sub>3</sub>. In: PARMALIANA, A.; SANFILIPPO, D.; FRUSTRERI, F.; VACCARI, A.; ARENA, F. (Eds.). Studies in Surface Science and Catalysis: Natural Gas Conversion V. The Netherlands: Elsevier, 1998. v. 119, p. 741–746. ISBN: 0444829679.
- 16. FORZATTI, P; LIETTI, L. Catalyst Deactivation. Catal. Today, v. 52, n. 2-3, p. 165-181. 1999.
- 17. SILVA, C.R.B.; DA CONCEIÇÃO, L.; RIBEIRO, N.F.P.; SOUZA, M.M.V.M. Partial Oxidation of Methane over Ni-Co Perovskite Catalysts. **Catal. Commun.**, v. 12, n. 7, p. 665–668. 2011.
- DIXIT, M.; MENON, A.; BARUAH, R.; BHARGAV, A.; SHARMA, S. Oxidative Activation of Methane on Lanthanum Oxide and Nickel-Lanthanum Oxide Catalysts. Reac. Kinet. Mech. Cat., v. 115, n. 2, p. 611–624. 2015.
- SADYKOV, V.; MEZENTSEVA, N.; ALIKINA, G.; BUNINA, R.; PELIPENKO, V.; LUKASHEVICH, A.; TIKHOV, S.; USOLTSEV, V.; VOSTRIKOV, Z.; BOBRENOK, O.; SMIRNOVA, A.; ROSS, J.; SMORYGO, O.; RIETVELD, B. Nanocomposite Catalysts for Internal Steam Reforming of Methane and Biofuels in Solid Oxide Fuel Cells: Design and Performance. Catal. Today, v. 146, n. 1-2, p. 132-140. 2009.
- 20. SOUZA, M.M.V.M. **Reforma do metano com CO<sub>2</sub> em catalisadores de Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** 2001. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências)- COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

# Capítulo 7

## Conclusões gerais e sugestões

#### 7.1. Conclusões gerais

O método de Pechini modificado foi utilizado para sintetizar a perovskita dupla La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com vários tratamentos térmicos, o La<sub>2</sub>NiTi<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>6</sub>, o La<sub>2</sub>Ni<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>TiO<sub>6</sub> e o LaNiO<sub>3</sub>. O La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação final em 800 °C por 17 h apresentou simetria ortorrômbica e o grupo espacial Pbnm, o que foi corroborado com as medidas de magnetização, pois esse material mostrou comportamento antiferromagnético (AFM) com T<sub>N</sub> igual a 91 K. O La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação final em 800 °C por 50 h ou 100 h ou 900 °C por 100 h apresentou simetria e grupo espacial similares que as do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação final em 800 °C por 17 h. No caso do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação final em 800 °C por 100 h, as medidas de magnetização corroboraram um comportamento AFM com T<sub>N</sub> igual a 11 K, o que sugere a presença de regiões formadas por octaedros de níquel ocupando as posições dos octaedros de titânio mantendo a intercalação entre esses cátions, i.e., regiões ordenadas de antisítios, o que está provavelmente acontecendo também com o La2NiTiO6 com calcinação final em 800 °C por 50 h ou 900 °C por 100 h. O La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação final em 1000 °C por 135 h apresentou simetria monoclínica e grupo espacial  $P2_1/n$ , que foi corroborado com as medidas de magnetização, uma vez que esse material apresentou comportamento AFM com T<sub>N</sub> em 25 K. Já o La<sub>2</sub>NiTi<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>6</sub> e o La<sub>2</sub>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TiO<sub>6</sub> apresentaram simetria ortorrômbica com grupo espacial Pbnm. Assim sendo, o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação final em 800 °C por 17 h, 50 h ou 100 h, 900 °C por 100 h, o La<sub>2</sub>NiTi<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>6</sub> e o La<sub>2</sub>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TiO<sub>6</sub> apresentaram arranjo tipo random dos octaedros TiO<sub>6</sub> e NiO<sub>6</sub>, e do CoO<sub>6</sub>, no caso dos
materiais contendo cobalto, enquanto a perovskita dupla  $La_2NiTiO_6$  calcinada em 1000 °C por 135 h apresentou ordenamento dos octaedros NiO<sub>6</sub> e TiO<sub>6</sub> tipo rock salt.

Apesar do aumento do tempo de calcinação não levar a uma variação do tamanho de partícula, foi verificada a formação de poros. Já com o aumento da temperatura de calcinação, foi observado um aumento do tamanho de partícula.

Utilizando uma mistura de 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar no TPR, o grau de redução do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> de todos os materiais sintetizados diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação final do precursor e aumentou com o tempo de calcinação. Após redução com 10 % H<sub>2</sub>/Ar no TPR, as fases cristalinas do La<sub>2</sub>NiTi<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>6</sub> e do La<sub>2</sub>Ni<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>TiO<sub>6</sub> foram diferentes: La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> não estequiométrico: 48,21 % vs. 31,61 %; La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>: 22,28 % vs. 51,92 %; Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>: 10,75 % vs. 12,11 %; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 18,76 % vs. 4,36 %, respectivamente. O grau de redução do Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> do La<sub>2</sub>NiTi<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>6</sub> foi menor que o do La<sub>2</sub>Ni<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>TiO<sub>6</sub> (42,3 % vs. 69,3 %). Após redução do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação final em 800 °C por 17 h, usando uma mistura de 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar, a composição de fases cristalinas e, portanto, o correspondente grau de redução do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> foram diferentes do que os correspondentes valores usando um pré-tratamento com 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> não estequiométrico: 64,42 % vs. 6,10 %; La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>: 0 % vs. 80,72 %; Ni<sup>0</sup>: 4,60 % vs. 12,20 %; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 30,98 % vs. 0,98 %; GR: 37,6 % vs. 100 %.

A performance para a conversão de metano e a produção de  $H_2$  e CO de catalisadores derivados de La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> calcinados em diferentes condições, do La<sub>2</sub>NiTi<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>6</sub> e do La<sub>2</sub>Ni<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>TiO<sub>6</sub> foram associadas ao grau de redução. Apenas o La<sub>2</sub>NiTi<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>6</sub> apresentou início da reação em 650 °C devido ao baixo grau de redução, enquanto os outros catalisadores iniciam a reação na faixa entre 400-450 °C.

Com exceção do catalisador derivado do  $La_2NiTiO_6$  sintetizado em 800 °C por 17 h, todos os catalisadores obtidos do  $La_2NiTiO_6$  com diferentes temperaturas de calcinação final apresentaram histerese devido à regeneração da perovskita durante a reação. A ausência de histerese para o  $La_2NiTiO_6$  sintetizado em 800 °C por 17 h em relação com o mesmo catalisador sintetizado em 800 °C por 100 h sugere a formação de uma partícula mais estável com resistência o suficiente para não reagir com o suporte, inibindo a regeneração da perovskita. Isto pode ser influenciado pela presença de poros no precursor, aumentando a área superficial, o que favorece uma maior dispersão das partículas de níquel após a redução do que para o caso do precursor sem poros, tornando mais difícil a sinterização das partículas de Ni, o que por sua vez possibilita a regeneração da perovskita. A histerese para o  $La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}TiO_6$  sugere oxidação do cobalto metálico da liga  $Ni^0$ -Co<sup>0</sup> formada após o processo de redução, enquanto que a histerese para o  $La_2NiTi_{0,9}Co_{0,1}O_6$  surge como o resultado do correspondente baixo grau de redução.

O tamanho de partícula do precursor influencia na reação de SRM porque modifica o grau de redução do precursor. As fases cristalinas dos catalisadores influenciam na reação de SRM porque determinam o grau de redução e a interação metal-suporte. De acordo com a informação reportada nesta tese, não foi evidenciada uma correlação entre os resultados de atividade dos catalisadores para a reação de SRM e o tipo de arranjo rock salt ou random dos precursores derivados do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com várias temperaturas de calcinação final.

A estabilidade catalítica por 24 h a 850 °C do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação final em 800 °C por 17 h com pré-tratamento com 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar ou 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ou sem redução ou a estabilidade catalítica por 60 h a 750 °C da mesma perovskita dupla reduzida em 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, e a baixa formação de coque para o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação final em 800 °C por 17 h, 50 h e 100 h, que foi em torno do 0,4 %, foram atribuídas ao pequeno tamanho de cristalito do níquel para esses catalisadores e a interação metal-suporte. Assim sendo, o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> sintetizado em 800 °C por 17 h, que apresentou simetria ortorrômbica, grupo espacial *Pbnm*, e também mostrou ausência de poros, foi o precursor do catalisador mais ativo para a reação, composto por Ni<sup>0</sup> suportado em La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, obtido após redução em 150 mL min<sup>-1</sup> de 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 1000 °C por 2 h.

Nas condições de pré-tratamento avaliadas, os catalisadores derivados do  $La_2NiTiO_6$  sintetizado com vários tratamentos térmicos, o  $La_2NiTi_{0,9}Co_{0,1}O_6$  e o  $La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}TiO_6$  foram ativos para a reação de reforma a vapor de metano. Com 100 % de grau de redução, esses catalisadores favorecem a reação de deslocamento gáságua em temperaturas menores ou iguais que 750 °C

#### 7.2. Sugestões para trabalhos futuros

Visando dar continuidade à presente investigação é sugerido cumprir com os objetivos a seguir:

• Usar a técnica de espectroscopia absorção de raios X (XAS) para corroborar a presença de Ni<sup>3+</sup> e do Co<sup>3+</sup> no La<sub>2</sub>NiTi<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>6</sub>.

• Realizar microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo para as amostras de  $La_2NiTiO_6$  sintetizadas com vários tratamentos térmicos com o intuito de determinar a formação de poros.

• Determinar a concentração de hidrogênio necessária para reduzir completamente o Ni<sup>2+</sup> e o Co<sup>2+</sup> contido no La<sub>2</sub>NiTi<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>6</sub>, como também no La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com calcinação final de 1000 °C por 135 h para avaliar as correspondentes performances na reação de SRM.

• Calcular o grau de redução por refinamento de Rietveld para o  $La_2NiTi_{0,9}Co_{0,1}O_6$ e do  $La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}TiO_6$  reduzidos em 150 mL min<sup>-1</sup> de 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 1000 °C por 2 h usando 400 mg de massa para poder correlacionar com os mesmos resultados encontrados usando massa de 100 mg.

• Uma vez que o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> sintetizado em 800 °C por 17 h e reduzido com 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar, que apresentou a fase cristalina de perovskita dupla não estequiométrica, mostrou estabilidade na conversão de metano e na produção de H<sub>2</sub> e CO, é sugerido fazer testes de estabilidade catalítica dos catalisadores derivados do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> para avaliar até que ponto a regeneração da perovskita durante a reação é prejudicial para a performance na SRM.

• Realizar substituições do Ni<sup>2+</sup> ou do Ti<sup>4+</sup> do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> por Cu<sup>2+</sup>, usando um tratamento final de calcinação de 800 °C por 17 h, visando a obtenção de precursores catalíticos com grandes expectativas para serem aplicados em outros sistemas reacionais como a reação de reforma de metano com dióxido de carbono ou reforma do glicerol.

• Correlacionar a atividade catalítica das perovskitas duplas sintetizadas para a reação de SRM com a mobilidade do oxigênio na temperatura de 850 °C, pois nessa temperatura o oxigênio da rede cristalina pode reagir com o metano, como sugerido na atividade do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> sintetizado em 800 °C por 17 h sem redução obtida dos testes de estabilidade.

• Caracterizar os sítios ativos  $Ni^0 e Ni^0-Co^0$  por TPD de CH<sub>4</sub> e TPSR de CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O com espectrometria de massas, ou quantificar a quantidade de  $Ni^0$  por TEM ou quimissorção de H<sub>2</sub> ou a do  $Ni^0-Co^0$  por TEM, para os catalisadores sintetizados com o objetivo de correlacionar esses resultados com a atividade.

• Determinar as atividades específicas dos catalisadores derivados do  $La_2NiTiO_6$ sintetizado em vários tratamentos térmicos e dos compostos contendo cobalto para correlacionar com a atividade catalítica.

• Determinar as condições reacionais para garantir o desenvolvimento da reação de SRM em regime cinético usando o  $La_2NiTiO_6$  sintetizado em 800 °C por 17 h reduzido com 30 mL min<sup>-1</sup> de 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar em 1000 °C por 2 h para verificar a confiabilidade dos resultados mostrados no item da variação da velocidade espacial WHSV do Capítulo 6.

• Realizar uma análise de difração de raios X do  $La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}TiO_6$  após reação para confirmar a oxidação do cobalto que compõe a liga  $Ni^0$ - $Co^0$  após reação.

Apêndices

| La = 138,91 g   |
|---|
| Ni = 58,69 g  |
| Ti = 47,87 g  |
| O = 16 g  |
| N = 14,01 g   |
| C = 12,01 g   |
| H = 1,01 g  |
| $La_2NiTiO_6 = 480,38 g$                                      |
| Nit-La = $La(NO_3)_36H_2O = 433,06$ g                         |
| Nit-Ni = Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> $6H_2O = 290,83$ g |

APÊNDICE 1: Cálculo das massas dos reagentes para sintetizar o La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>

TetraIsop-Ti =  $C_{12}H_{28}O_4Ti = 284,27 \text{ g}$ Densidade( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ) = 0,96 g mL<sup>-1</sup> AcCit =  $C_6H_8O_7 = 192,14 \text{ g}$ EtGli =  $C_2H_6O_2 = 62,08 \text{ g}$ Densidade( $C_2H_6O_2$ )= 1,11g mL<sup>-1</sup> Material =  $La_2NiTiO_6$ Massa do material = 3 g La : Ni : Ti = 2 : 1 : 1 Metal: AcCit = 1:2 AcCit : EtGli = 1:4









| La = 138,91 g   |
|---|
| Ni = 58,69 g  |
| Ti = 47,87 g  |
| Co = 58,93 g  |
| O = 16 g  |
| N = 14,01 g   |
| C = 12,01 g   |
| H = 1,01 g  |
| $La_2NiTi_{0,9}Co_{0,1}O_6 = 481,486 g$                                 |
| $La_2NiTi_{0,9}Co_{0,1}O_6 = 480,404 g$                                 |
| Nit-La = La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O = 433,06 g |

APÊNDICE 2: Cálculo das massas dos reagentes para sintetizar o La2NiTi0,9Co0,1O6 e o La<sub>2</sub>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>TiO<sub>6</sub>.















APÊNDICE 3: Formação do La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> na menor temperatura de calcinação

A Figura A3.1 apresenta os difratogramas de raios-X do precursor final após calcinação em 600 °C (LNTO600), 700 °C (LNTO700) por 17 horas, do LNTO800S1 e do LNTO900. A impureza desconhecida pode ser atribuída a um erro experimental, uma vez que foi corroborada a aleatoriedade da sua presença em prolongados períodos da análise de difração de raios X, *i.e.*, com maior contagem. O material obtido na menor temperatura de calcinação não apresentou qualquer cristalização significativa após o tratamento térmico. Além disso, o LNTO800S1 apresentou picos em 25,18°, 34,24°, 38,15°, 47,60°, 53,53° e 64,07° que não foram observados no LNTO700, como indicado pelas setas verticais. Essas reflexões compõem o conjunto correspondente para a perovskita dupla La<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub> com simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm* (ICSD: 88851). Portanto, a menor temperatura e tempo necessários para a obtenção da perovskita dupla foram os empregados para a síntese do LNTO800S1, *i.e.*, 800 °C por 17 h.



**Figura A3.1.** Difratogramas de raios-X do LNTO600, LNTO700, LNTO800S1 e do LNTO900.

# 1. Cálculo do número de mols de H2 experimentais

$$t_{\text{Area}} = \frac{A}{D}$$

$$V = F_{H2/Ar} t_{\text{Å}rea} y_{H2}$$
$$N_{exp} = \frac{V}{Z}$$

### Simbologia

A: área do pico de redução do catalisador (u.a. min<sup>-1</sup>) (Figura A4.1)

D: altura do degrau (a.u.)

t<sub>Área</sub>: tempo de consumo de hidrogênio (min)

V: volume do hidrogênio consumido (mL)

F<sub>H2/Ar</sub>: vazão de H<sub>2</sub>/Ar na análise (mL min<sup>-1</sup>)

y<sub>H2</sub>: fração molar de H<sub>2</sub> na mistura gasosa

Z: fator de conversão (22400)

Nexp: número de mols de hidrogênio experimentais



**Figura A4.1.** Perfil de consumo de hidrogênio típico e os valores A e D usados para o cálculo do grau de redução.

#### 2. Calculo do número de mols de hidrogênio teóricos

Reação de redução do níquel:

 $NiO + H_2 \rightarrow Ni^0 + H_2O$ 

N<sub>NiO</sub>=mPM<sub>NiO</sub>X<sub>NiO</sub>

#### 3. Cálculo do grau de redução (GR)

$$GR_{NiO} = \frac{100(N_{exp-NiO})}{N_{NiO}}$$

#### Simbologia

m: massa do catalisador

PM<sub>NiO</sub>: massa molecular do NiO (74,69)

X<sub>NiO</sub>: fração em massa do NiO no catalisador

N<sub>NiO</sub>: número de mols de hidrogênio de acordo com a reação de redução do níquel

**APÊNDICE 5:** Redução do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> do LNTO800S1 para o primeiro pico do TPR

Com o intuito de verificar a formação de níquel metálico para o LNTO800S1 após a saída do primeiro pico de redução do TPR, que ocorreu em 625 °C (Figura A5.1), foi feita uma análise de difração de raios X, como mostrado na Figura A5.2. O difratograma de raios X do LNTO800S1 após TPR desde a temperatura ambiente até 625 °C apresentou praticamente as mesmas fases cristalinas do mesmo material antes da análise, o que sugere que o níquel não foi reduzido ou se encontra em uma quantidade tão pequena que não pode ser detectado pelo difratômetro.



**Figura A5.1.** Temperatura de saída do primeiro pico no TPR para o LNTO800S1. Condições do TPR: 30 mL min<sup>-1</sup> de 1,8 % H<sub>2</sub>/Ar desde a temperatura ambiente até 1000 °C.



**Figura A5.2.** Difratograma de raios X do LNTO800S1 (a) antes do TPR e (b) após TPR desde a temperatura ambiente até 625 °C.

**APÊNDICE 6:** Determinação da pressão de saturação da água em função da razão  $H_2O/CH_4$  desejada

Um esquema do saturador da unidade de reação e entrada e saída do CH<sub>4</sub>/He é mostrado na Figura A6.1.



Figura A6.1. Esquema do saturador da unidade de reação de SRM.

Considerando que na condição de saturação a lei dos gases ideais descreve o comportamento do vapor de água e a mistura  $CH_4/He$ , e que, após a passagem do  $CH_4/He$  através da água contida no saturador, a razão entre os mols da mistura  $CH_4/He$  e os mols de água na mistura gasosa é a mesma que a razão entre a pressão parcial da mistura  $CH_4/He$  e a pressão parcial da água, pode ser estabelecida a equação a seguir <sup>*a*</sup>:

$$\frac{P_{g\acute{a}s}}{P_{H_2O}} = \frac{n_{g\acute{a}s}}{n_{H_2O}}$$

$$\frac{P_{g\acute{a}s}}{P_{H_2O}} = \frac{n_{g\acute{a}s}}{n_{H_2O}} = \frac{\frac{n_{CH_4}}{y}}{n_{H_2O}}$$

$$P_{gas} = 1 - P_{H_20} (atm)$$
, e substituindo  $x = \frac{n_{CH_4}}{n_{H_20}}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>*a*</sup>HIMMELBLAU, D, M. **Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering**. 5ta ed. United States of America: Prentice-Hall, 1989. (Prentice-Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences). ISBN: 013066572X.

$$\frac{1 - P_{H_2O}}{P_{H_2O}} = \frac{x}{y}$$

$$P_{H_2O} = \frac{1}{1 + \frac{x}{y}}$$

A temperatura de aquecimento do saturador é determinada com tabelas termodinâmicas de vapor de H<sub>2</sub>O, de acordo à pressão de saturação da água determinada pela equação acima.

Onde:

- *Pg*ás: Pressão da mistura CH<sub>4</sub>/He
- $P_{H_2O}$ : Pressão de saturação do H<sub>2</sub>O
- $n_{gás}$ : Número de mols do CH<sub>4</sub> e do He na mistura CH<sub>4</sub>/He
- $n_{H_2O}$ : Número de mols do vapor de H<sub>2</sub>O
- $n_{CH_4}$ : Número de mols do CH<sub>4</sub> na mistura CH<sub>4</sub>/He
- y: Fração molar do CH<sub>4</sub> na mistura CH<sub>4</sub>/He

O cálculo do fator de H2 foi realizado usando a fórmula a seguir:

$$\frac{y}{x+y} = \frac{\frac{A_{CH_4}}{f_{CH_4}}}{\frac{A_{H_2}}{f_{H_2}} + \frac{A_{CH_4}}{f_{CH_4}}}$$

Simbologia:

x: fração molar do H<sub>2</sub>

y: fração molar do metano

A<sub>CH4</sub>: área do pico do metano

A<sub>H2</sub>: área do pico do hidrogênio

 $f_{CH4}$ : fator de resposta do metano (35,7; Dietz<sup>*a*</sup>)

f<sub>H2</sub>: fator de resposta do hidrogênio

As áreas dos picos cromatográficos do  $CH_4$  e do  $H_2$  para várias vazões desses gases e o fator de  $H_2$  em função das vazões do  $CH_4$ /He e do  $H_2$  empregadas na sua determinação são mostradas na Tabela A7.1 e A7.2, respectivamente.

**Tabela A7.1.** Área do pico de  $H_2$  e de  $CH_4$  do cromatograma para o cálculo do fator de resposta.

| Número de<br>repetição | Vazão H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> /He (mL min <sup>-1</sup> ) |                      |                     |                      |                     |                      |
|------------------------|---|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
|                        | 15,9-100  |                      | 29,8-100            |                      | 16,2-85             |                      |
|                        | Área H <sub>2</sub>   | Área CH <sub>4</sub> | Área H <sub>2</sub> | Área CH <sub>4</sub> | Área H <sub>2</sub> | Área CH <sub>4</sub> |
| 1                      | 688,7   | 23099,9              | 1172,8              | 22642,4              | 808,8               | 24648,6              |
| 2                      | 675,4   | 23086,8              | 1168,4              | 22735,9              | 829,3               | 24963,1              |
| 3                      | 659,4   | 23316,2              | 1145,6              | 22821,7              | 808,5               | 24097,9              |
| Média                  | 674,5   | 23167,63             | 1162,267            | 22733,33             | 815,5333            | 24569,87             |

# <sup>*a*</sup>DIETZ, W. A. Response Factors for Gas Chromatographic Analyses. J. Chromatogr. Sci., v. 5, n. 2, p. 68–71. 1967.

| Número de repetição | Vazão H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> /He (mL min <sup>-1</sup> ) | fator |
|---------------------|---|-------|
| 1                   | 15,9-100  | 0,63  |
| 2                   | 29,8-100  | 0,594 |
| 3                   | 16,2-85   | 0,603 |
| Média               |   | 0,61  |

Tabela A7.2. Fator de resposta do hidrogênio.

Para verificar o valor médio do fator de  $H_2$ , esse valor foi usado para o cálculo do valor reportado na literatura <sup>*a*</sup> do fator de  $O_2$ . Os valores da área de  $H_2$  e  $O_2$  e o fator calculado do  $O_2$  são mostrados nas Tabelas A7.3-4 a seguir:

**Tabela A7.3.** Área do pico de  $O_2$  e de  $CH_4$  do cromatograma para o cálculo do fator de resposta.

| Número de | Vazão H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> /He (mL min <sup>-1</sup> ) |                     |                     |                     |                     |                     |
|-----------|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| repetição | 26,1-85  |                     | 20,1-100            |                     | 32,3-75             |                     |
|           | Área H <sub>2</sub>  | Área O <sub>2</sub> | Área H <sub>2</sub> | Área O <sub>2</sub> | Área H <sub>2</sub> | Área O <sub>2</sub> |
| 1         | 1007,7   | 5804,5              | 769,1               | 6340                | 1223,8              | 5230,6              |
| 2         | 1043,5   | 5811,8              | 786,7               | 6407,6              | 1198,1              | 5235                |
| 3         | 1070,9   | 5535,7              | 817,6               | 6377,6              | 1234,1              | 5342,3              |
| Média     | 1040,7   | 5717,333            | 791,1333            | 6375,067            | 1218,667            | 5269,3              |

Tabela A7.4. Fator de resposta do oxigênio.

| Número<br>de<br>repetição | Vazão H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> /He (mL min <sup>-1</sup> ) | fator                    |
|---------------------------|--|--------------------------|
| 1                         | 26,1-85  | 39,98                    |
| 2                         | 20,1-100   | 38,41                    |
| 3                         | 32,3-75  | 44,13                    |
| Média                     |  | <sup><i>a</i></sup> 40,8 |

<sup>*a*</sup>Valor reportado na literatura: 40 (Dietz <sup>*a*</sup>).

## APÊNDICE 8: Equilíbrio termodinâmico da reação de SRM

A composição molar em equilíbrio termodinâmico dos produtos da reação de SRM é apresentada na Figura A8.1. Foi observada uma conversão crescente do metano, com valor de 27 % em 450 °C e com conversão final de 99 % em 950 °C. Além disso, foi corroborada baixíssima formação de CO<sub>2</sub> a partir de 850 °C. Aliás, a fração molar de  $H_2$  ficou em 0,09 e de 0,23 em 450 °C e 950 °C, respectivamente. Já o CO apresentou um valor de 0,005 em 450 °C e de 0,075 em 950 °C.



**Figura A8.1.** Equilíbrio termodinâmico da reação de SRM desde 450-950 °C. Condições: vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> de 9,8 % CH<sub>4</sub>/He e razão molar água-metano de 1:1. Legenda: (**■**) Conversão, ( $\circ$ ) H<sub>2</sub>O, (**▲**) He, (**▼**) CO, (**♦**) H<sub>2</sub>, (**◊**) CO<sub>2</sub>, ( $\square$ ) CH<sub>4</sub>.