AUTA NARJARA DE BRITO SOARES

**Síntese e Caracterização de Ni/LaFeO₃ nanoestruturados para a
Oxidação Parcial do Metano**

São Paulo

2018

AUTA NARJARA DE BRITO SOARES

VERSÃO CORRIGIDA

(Versão original encontra-se na unidade que aloja o Programa de Pós-graduação)

**Síntese e Caracterização de Ni/LaFeO₃ nanoestruturados para a
Oxidação Parcial do Metano**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências

São Paulo

2018

AUTA NARJARA DE BRITO SOARES

VERSÃO CORRIGIDA

(Versão original encontra-se na unidade que aloja o Programa de Pós-graduação)

**Síntese e Caracterização de Ni/LaFeO₃ nanoestruturados para a
Oxidação Parcial do Metano**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Martin Schmal

Co – orientador: Prof. Dr. Reinaldo Giudici

São Paulo

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 24 de Outubro de 2018

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Soares, Auta Narjara de Brito

Síntese e caracterização de Ni/LaFeO₃ nanoestruturados para a oxidação parcial do metano. / A. N. B. Soares -- versão corr. -- São Paulo, 2018. 69 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Hidrocarbonetos 2.Oxidação Parcial do Metano 3.Gás de Síntese 4.Óxido misto 5.Perovskitas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

SOARES. Auta Narjara de Brito. **Síntese e caracterização de Ni/LaFeO₃ nanoestruturados para a oxidação parcial do metano.** 2018. 69F. Dissertação (mestrado em Ciências e Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2018.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. Martin Schmal

Instituição: Universidade de São Paulo

Julgamento: _____

Prof. Dr. José Mansur Assaf

Instituição: Universidade Federal de São Carlos

Julgamento: _____

Prof. Dr. Dr. Fábio Souza Toniolo

Instituição: Universidade Federal do Rio de Janeiro

Julgamento _____

*Àqueles cujas conquistas ao longo de suas vidas me servem de inspiração e cujo
amor incondicional é meu porto seguro: meus pais*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as experiências até aqui vividas, pelas pessoas e circunstâncias encontradas nesta jornada e que tanto contribuíram para que este sonho fosse possível.

Aos meus pais pela incondicionalidade de seu amor, pelo apoio, dedicação, cuidado e suporte. Não tenho palavras para agradecer tudo que fizeram e fazem por mim.

Agradeço aos meus orientadores Prof. Dr. Martin Schmal e Prof. Dr. Reinaldo Giudici pelos ensinamentos, paciência e confiança depositadas neste trabalho. Obrigada por toda atenção e cuidado que sempre tiveram para comigo nessa caminhada. Foi uma honra poder ser orientada pelos senhores.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao Prof. Dr. Jorge Tenório responsável pelo Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa – LAREX da USP, por ter disponibilizado a estrutura do laboratório para a realização das análises de DRX. Ao Dr. Victor Bridi, a Sra. Ana Fadel e Sr. Jorge Coleti pela ajuda durante a realização das análises.

Às Prof^{as}. Dr^{as}. Márcia Temperini e Dr^a Dalva Fariado Laboratório de Espectroscopia Molecular Hans Staimmreich do Instituto de Química da USP, por ter disponibilizado a estrutura do laboratório para a realização das análises de Raman. Como também, gentilmente, terem me auxiliado com as dúvidas em relação a técnica. Ao Sr. Giordano Paganoto pelo acompanhamento nas análises e ajuda na identificação dos espectros.

Ao Sr. Marcos Anacleto, pesquisador do Núcleo de Catálise–NuCat, da COPPE – UFRJ, por sua ajuda com as análises de Redução a Temperatura Programada – TPR.

Agradeço aos pesquisadores colegas de equipe Dr^a. Karina Tamião, Dr. Thiago Hower e Dr. Paulo Moreira por todo o acompanhamento durante cada etapa deste trabalho, pela solicitude em tirar dúvidas e ajudar a resolver todos os imprevistos recorrentes com os experimentos. Muito obrigada por tudo!

A todos os professores e técnicos do Departamento de Engenharia Química e Instituto de Química da USP pela contribuição no meu crescimento profissional.

Aos amigos feitos ao longo desses anos: Nathalia Maria Barbosa, Maria Giuliana Torraga, Esmar Faben e Vinicius Nobre por me receberem tão bem na sua salinha, pela companhia, atenção, carinho. Vocês são demais!

Aos amigos de pesquisa Tamara Mignoli e Thiago Abreu pelo companheirismo nesta jornada, pelos cafés para desanuviar a mente, pelas conversas, pela amizade. É raro encontrar pessoas tão humanas e altruístas como vocês, foi uma surpresa muito boa.

A Camila Brito pela recepção e apoio na minha chegada, pelo cuidado e atenção em me ensinar a como sobreviver à cidade que não pára, e acima de tudo, longe do aconchego de casa. Sua ajuda foi essencial e não faço ideia de como teria conseguido sem ela me adaptar a nova rotina e conciliar com a saudade naqueles primeiros meses.

Ao Sr Arnaldo e sua família por sempre me receberem na sua casa com tanto carinho e atenção. Obrigada por amenizarem tantas vezes a falta da nossa terra.

A Lúcia Maria Lirbório (Lulu) pela amizade, carinho, companheirismo e paciência, em especial, no meu período de desenvolvimento das habilidades domésticas. Não conheço ninguém tão serena e doce em qualquer circunstância. A Thiago Guerim pelo apoio na moradia estudantil. A Érica Maria Corina pela convivência nessa reta final. Obrigada por ter fincado meus pés no chão e ter me trazido para a realidade tantas vezes. Pelo apoio, pelos conselhos e, principalmente, pela amizade.

Aos meus alunos e amigos da Fundação Filhos de Buda e Templo Zu Lai pela acolhida, apoio, confiança e compreensão.

Ao Sr. João, Sr. Benedito e Dona Maria (*in memoriam*) por todo o amparo recebido nos últimos meses. As palavras tão sábias e confortantes de pessoas tão iluminadas foram cruciais para a finalização deste trabalho. Não tenho como agradecer a fé depositada em mim, nem as palavras que tanta firmeza me deram em vários momentos difíceis, e menos ainda o acalento que elas me proporcionaram.

Por fim, peço desculpas se esqueci algum nome e agradeço a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para que esse sonho fosse realizado.

Se vi mais longe foi por estar de pé sobre ombros de gigantes.

Bernard de Chartres

O sonho é que leva a gente para a frente. Se a gente for seguir a razão, fica
aquietado, acomodado.

Ariano Suassuna

RESUMO

SOARES. Auta Narjara de Brito. **Síntese e caracterização de Ni/LaFeO₃ nanoestruturados para a oxidação parcial do metano.** 2018. 69F. Dissertação (mestrado em Ciências e Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2018.

Perovskita de LaFeO₃ sintetizadas pelo método de Pechini foram avaliadas como catalisadores para a reação de oxidação parcial do metano. Foi impregnado níquel por via úmida como fase ativa em concentrações de 15 e 30 %, sobre as perovskitas, 15NLF e 30NLF, respectivamente, e o seu efeito foi avaliado para a mesma reação. Foi realizado análises termogravimétricas (TGA/DTGA) nos precursores da perovskitas, constatando a sua formação a 650 °C. A análise de microscopia de varredura (MEV) foi realizada nas amostras da perovskita pura, sendo que em uma delas foi realizada um banho de ultrassom para diminuir o tamanho de suas partículas e avaliar este efeito na reação de POM. Análises de difração de raio X (DRX) mostraram que todas as amostras apresentam as mesmas propriedades cristalográficas, sendo que, nas amostras contendo níquel, o metal apresentou-se na forma de NiO. O tamanho dos cristais, calculado através da equação de Scherer, foi na ordem de 20 nm. Este resultado apontou que o níquel impregnado não participa da estrutura perovskita, mas sim está sobreposto a esta. Através da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi possível visualizar a dispersão da fase ativa na superfície óxida e tamanhos de partículas na ordem de 20 nm. A redução a temperatura programada (TPR) apresentou as temperaturas de redução de espécies níquel e de ferro, presente na perovskita, e permitiu compreender a atuação das espécies Ni⁺² e Fe⁰ na formação de H₂ e CO. Os testes catalíticos foram realizados a 700°C e 750°C, a pressão atmosférica, para uma vazão de alimentação de 200 cm³.min⁻¹. Os testes catalíticos mostraram que a conversão de H₂ dobrou para perovskita Ni/LaFeO₃ em relação a LaFeO₃. O catalisador 15NLF apresentou melhor estabilidade que o catalisador 30NLF para a reação.

Palavras-chaves: Hidrocarbonetos. Oxidação Parcial do Metano. Gás de Síntese. Óxido misto. Perovskitas.

ABSTRACT

SOARES. Auta Narjara de Brito. **Síntese e caracterização de Ni/LaFeO₃ nanoestruturados para a oxidação parcial do metano.** 2018. 69F. Dissertação (mestrado em Ciências e Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2018.

LaFeO₃ perovskite synthesized by the Pechini method were evaluated for the partial oxidation reaction of methane. Nickel was impregnated as the active phase in concentrations of 15 and 30%, on perovskites, 15NLF and 30NLF, respectively, and its effect was evaluated for the same reaction. Thermogravimetric analyzes (TGA / DTGA) were carried out on the perovskite precursors, confirming their formation at 650 °C. Scanning microscopy (SEM) was performed on pure perovskite samples, in one of them an ultrasonic bath was performed to reduce the size of its particles and to evaluate this effect in the POM reaction. X-ray diffraction (XRD) analyzes showed that all samples had the same crystallographic properties, and in the samples containing nickel, the metal was present as NiO. The size of the crystals, calculated through the Scherer equation, was in the order of 20 nm. This result pointed out that the impregnated nickel does not participate in the perovskite structure. Through transmission electron microscopy (TEM) it was possible to visualize the dispersion of the active phase on the oxide surface and particle sizes in the order of 20 nm. The programmed temperature reduction (TPR) showed the iron and nickel species reduction temperatures present in the perovskite, and allowed to understand the Ni⁺² and Fe⁰ species in the H₂ and CO formation. The catalytic tests were performed at 700 °C and 750 °C at atmospheric pressure for a flow rate of 200 cm³.min⁻¹. The catalytic tests showed that the conversion of H₂ doubled to perovskite Ni/LaFeO₃ in relation to LaFeO₃. 15NLF catalyst presented better stability than the 30NLF catalyst for the reaction.

Keywords: Hydrocarbons. Partial Oxidation of Methane. Synthesis gas. Mixed oxide. Perovskites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Dados da produção nacional e consumo de gás natural.	16
Figura 2: Processo de OPM.	21
Figura 3: A) Estabilidade da conversão de metano e B) Relação molar H_2 / CO a $T = 700$ °C, GHSV = 16.000 ml / (h g _{cat}).	22
Figura 4: Diferentes células unitárias de perovskita. As esferas azuis representam os cátions A, as esferas amarelas representam os cátions B e as esferas vermelhas representam ânions de oxigênio formando um octaedro.	24
Figura 5: Distorção de perovskita de a) forma cúbica para b) ortorrômbica.	25
Figura 6: Fluxograma do Método de Pechini para síntese da Perovskita $LaFeO_3$	30
Figura 7: Síntese da perovskita $LaFeO_3$. a) Sistema reacional; b) óxido obtido após reação; c) óxido obtido após secagem em estufa; d) óxido a ser macerado para posterior calcinação.	31
Figura 8: Unidade experimental de processos catalíticos.	36
Figura 9: Curva de TGA e DTA da perovskita $LaFeO_3$	40
Figura 10: Análise de DRX da perovskita $LaFeO_3$ com estrutura ortorrômbica	41
Figura 11: Distribuição do NiO na perovskita $LaFeO_3$	42
Figura 12: Micrografias da $LaFeO_3$, A) antes do tratamento, B) após o tratamento no ultrassom de ponteira e C) distribuição do tamanho de partículas	43
Figura 13: TEM das amostras de $LaFeO_3$ com 15% de Ni – 15NLF.	45
Figura 14: TEM das amostras de $LaFeO_3$ com 30% de Ni – 30NLF	45
Figura 15: Planos cristalográficos da perovskita $LaFeO_3$ com 15% de níquel.	46
Figura 16: Planos cristalográficos da perovskita $LaFeO_3$ com 30% de níquel.	47
Figura 17: Espectros Raman para a perovskita $LaFeO_3$	48
Figura 18: Análise de espectroscopia de energia dispersiva – EDS.	49
Figura 19: Imagem da perovskita $LaFeO_3$	50
Figura 20: Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores impregnados com: A.15% de níquel B.30% de níquel.	51
Figura 21: Teste catalítico $LaFeO_3$ a 700 °C	53
Figura 22: Teste catalítico da $LaFeO_3$ a 750 °C	54
Figura 23: Teste catalítico da $LaFeO_3$ com banho de ultrassom a 750 °C	55
Figura 24: Teste catalítico $LaFeO_3$ com 15% de níquel impregnado a 700 °C.	56

Figura 25: Teste catalítico LaFeO_3 com 30% de níquel impregnado a 700 °C	56
Figura 26: Teste de estabilidade LaFeO_3 com 15% de níquel impregnado a 700 °C ...	57
Figura 27: Teste de estabilidade LaFeO_3 com 30% de níquel impregnado a 700 °C. ...	58
Figura 28: Mecanismo de reação proposto para LaFeO_3 [55].	61
Figura 29: Catalisadores usados após a reação. A) LaFeO_3 a 700°C, B) LaFeO_3 a 750°C, C) LaFeO_3 com banho ultrassônico a 750°C e D) LaFeO_3 com 15% de níquel impregnado a 700°C.	62
Figura 30: Espectros de Raman dos catalisadores em diferentes temperaturas de reação. A) LaFeO_3 a 700 °C; B) LaFeO_3 tratado com banho ultrassônico a 750 °C e C) LaFeO_3 a 750 °C.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre as diferentes rotas de produção de gás de síntese.....	20
Tabela 2: Comparação das perovskitas LaFeO_3 sintetizada por diferentes métodos.	26
Tabela 3: Tempo de retenção dos compostos analisados por cromatografia gasosa.....	37
Tabela 4: Fatores de resposta para os compostos analisados na reação.	38
Tabela 5: Tamanhos de cristalitos das perovskitas.	42
Tabela 6: Tamanhos de partículas das amostras de catalisadores.	46
Tabela 7: Composição química da perovskita LaFeO_3	48

LISTA DE SIGLAS

LF	Perovskita de Lantânio de Ferro
BLF	Perovskita de Lantânio de Ferro submetida a banho de ultrassom
15LNF	Perovskita de Lantânio de Ferro com 15% de níquel impregnado
30LNF	Perovskita de Lantânio de Ferro com 30% de níquel impregnado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos	17
1.1.1	Gerais	17
1.1.2	Específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	Hidrogênio: Produção do gás de síntese através da oxidação parcial do metano	18
2.1.1	Oxidação Parcial do Metano para Produção de Hidrogênio	21
2.2	Perovskitas	23
2.2.1	Óxidos mistos do tipo Perovskita	23
2.2.2	Síntese de Perovskitas.....	25
2.2.3	LaFeO ₃ : uso como precursor catalítico.....	26
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	29
3.1	Preparação dos catalisadores	29
3.1.1	Perovskita LaFeO ₃	29
3.2	Caracterização dos Catalisadores.....	32
3.2.1	Análise de Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Diferencial (DTG).....	32
3.2.2	Análise de Difração de Raios X – DRX	32
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	33
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	33
3.2.5	Espectroscopia Raman	33
3.2.6	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	34
3.2.7	Redução a Temperatura Programada (TPR)	34
3.3	Testes catalíticos	35

3.3.1	Condições reacionais	36
3.3.2	Cálculo de conversão e seletividade	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Caracterizações	39
4.1.1	Perovskita LaFeO_3	39
4.1.2	Análises Termogravimétricas	39
4.1.3	Difração de Raio X (DRX)	40
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM.....	44
4.1.6	Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	47
4.1.7	Redução a Temperatura Programada – TPR.....	50
4.2	Testes Catalíticos	52
4.2.1	Discussão	58
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	63
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1 INTRODUÇÃO

O século XX foi marcado pela dependência do petróleo como principal matéria-prima para processos industriais. Entretanto, a poluição causada por esses processos trouxe sérios problemas ambientais, de modo que novas tecnologias foram desenvolvidas com o intuito de minimizá-los. Dentre elas, o hidrogênio combustível surge como uma alternativa promissora por ser limpo, renovável e eficiente para os processos de conversão, podendo ser obtido, em princípio, a partir de qualquer composto químico com o elemento hidrogênio em sua composição.

O hidrogênio pode ser obtido através de fontes de origem renovável, nuclear, fóssil ou mesmo pela energia recuperada de algum processo [1]. Dentre as fontes fósseis, o gás natural apresenta-se como uma opção versátil por poder ser utilizado tanto como combustível quanto como matéria-prima nesses processos. Em termos de matéria-prima, estima-se que 48% do hidrogênio produzido advém do gás natural, 30% da nafta e óleos pesados e 18% do carvão [2].

Globalmente, a produção de gás natural cresceu 2,2% em 2015, mais rapidamente que o consumo, o qual respondeu por 23,8% do consumo de energia primária [3]. No Brasil, desde o início dos anos 2000, com a descoberta de campos de petróleo no pré-sal, houve um aumento das reservas tanto de óleo quanto de gás natural [4]. Consequentemente, houve um crescimento no consumo do gás como combustível para geração de energia elétrica nas usinas termoeletricas, como combustível veicular e também como combustível ou matéria-prima nos processos industriais [3], como mostra a Figura 1.

De modo geral, o gás natural produzido no país possui dois destinos: 1) as unidades de tratamento de gás, para especificá-lo de acordo com da Agência Nacional do Petróleo – ANP quanto aos teores de metano, compostos de enxofre e outros componentes [5]; 2) as unidades de processamento de gás, para retirada das frações de etano e propano. O gás natural especificado, segundo a Agência Nacional do Petróleo – ANP, é utilizado como matéria-prima nos processos de produção de amônia, metanol, formaldeídos, entre outros, os quais compõe a cadeia nacional de petroquímicos [6].

Figura 1: Dados da produção nacional e consumo de gás natural.

Fonte: Autoria própria, 2018 [4].

No Brasil, os principais produtos que compõem a cadeia petroquímica nacional, como amônia, uréia, ácido nítrico, formaldeído e metanol, são obtidos a partir do gás de síntese (mistura de H_2 e CO) gerado nos processos de reforma a vapor do gás natural. Sendo o gás natural composto majoritariamente de metano [5], este se torna a principal fonte para se obter gás de síntese via processos de reforma. As principais tecnologias de reforma envolvendo o metano são: reforma a seco com dióxido de carbono, reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica, a qual é uma combinação das duas últimas.

Dentro da perspectiva de obter um catalisador que seja eficiente e com custo industrial atrativo, foi estudada a oxidação parcial do metano. O caráter levemente exotérmico da reação permite que esta seja combinada com as outras reações de reforma, de caráter endotérmico, para obtenção da proporção de produto H_2/CO desejada [7,8].

Os óxidos mistos aparecem, assim, como uma promissora alternativa para o setor [9]. Um tipo particular de óxido misto são as perovskitas [10], as quais possuem uma geometria peculiar e, por isso, pouco se modificam com as variações de temperatura [11]. Essa característica as tornam interessantes como catalisadores. A elevada redutibilidade e as vacâncias existentes na estrutura do tipo perovskita permitem o mecanismo de

remoção contínua de depósitos carbonáceos dos sítios ativos em reações como oxidação parcial e reforma a seca do metano [10,12].

Um aspecto muito importante é a redutibilidade do suporte, a qual está intrinsecamente relacionada com a dispersão do metal em sua superfície, permitindo que o catalisador possua uma maior estabilidade térmica [13]. Para reações como a oxidação parcial do metano é necessário um catalisador livre de metais pesados, com baixa perda de material durante o processo e com mínimo de impurezas.

O uso de materiais nanométricos permite uma dispersão da fase ativa muito maior do que nos materiais convencionais, como alumina e zeólitas. Por exemplo, para catalisadores contendo níquel com fase ativa, o tamanho das partículas de níquel e a interação do suporte metálico controlaram a quantidade e o tipo de carbono depositado na superfície do catalisador durante a reação [14].

A proposta deste trabalho, portanto, é o desenvolvimento de um material catalítico nanoarquiteturado a partir de óxidos do tipo perovskita como suporte para metal níquel.

1.1 Objetivos

1.1.1 Gerais

Sintetizar catalisadores de níquel suportado em perovskita a base de ferro, caracterizando suas propriedades e testando na reação de Oxidação Parcial do Metano (OPM).

1.1.2 Específicos

- Sintetizar a perovskita a base de ferro e a impregnação de Ni como fase ativa.
- Caracterizar as propriedades da perovskita e dos catalisadores.
- Testar os catalisadores para a produção de gás de síntese na reação de oxidação parcial do metano.
- Avaliar a estabilidade do catalisador.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hidrogênio: Produção do gás de síntese através da oxidação parcial do metano

Dentre as diversas tecnologias existentes para produção de hidrogênio, as principais delas baseiam-se na reforma de hidrocarbonetos [1]. Estes processos além de serem os mais desenvolvidos, são os que atendem a maior parte da demanda de produção.

As principais tecnologias de reforma envolvendo o metano são: reforma a seco com dióxido de carbono, reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica, a qual é uma combinação das duas últimas. As duas primeiras tecnologias possuem caráter altamente endotérmico, necessitando, portanto, de considerável quantidade de energia na reação. As reformas a vapor e autotérmica apresentam uma razão H_2/CO alta, quando o objetivo é fornecer os produtos como matéria-prima para a produção de metanol ou síntese de Fischer-Tropsch, necessitando de uma unidade de separação.

Por outro lado, a reforma a seco com dióxido de carbono apresenta uma razão baixa, fazendo necessário um suplemento de hidrogênio. A Tabela 1 apresenta as principais características dos processos de reforma, bem como os principais problemas associados a cada um [15]. Dentre os diversos fatores considerados em um projeto industrial, um dos mais relevantes é o custo operacional [16]. Portanto, ao comparar as tecnologias citadas acima, considerando o gasto de energia, um reator para oxidação parcial pode ser mais econômico, além de evitar o uso de vapor superaquecido caro.

O alto custo das plantas de geração de gás de síntese, cerca de 50% do investimento total para plantas de metanol e amônia [17], por exemplo, torna necessário um grande esforço de inovação e pesquisa para otimizar esses processos. A combinação da oxidação parcial com outra reação torna o processo mais eficiente do ponto de vista energético. Entretanto, o consumo de oxigênio para a oxidação parcial pode trazer alguns reveses em relação a investimento, segurança e custos operacionais [18].

Dada as especificidades das reações envolvidas nos processos de conversão de hidrocarbonetos, é comum o desenvolvimento de catalisadores que favorecem uma reação em particular. Esses catalisadores podem ser de metais não nobres, caso do Ni e do Co, ou de metais nobres, como Pt, Rh, Ir e Pd, por exemplo [19,20].

A preferência em se usar metais não nobres, geralmente Ni, nos processos de conversão de hidrocarbonetos em escala industrial se dá devido ao custo do catalisador. Catalisadores nanométricos de metais nobres têm-se mostrado eficientes para reações de oxidação parcial [9,21,22]. Porém, justamente devido ao custo do material, a aplicação industrial não se torna viável, fazendo com que seja necessário o desenvolvimento de novos materiais catalíticos.

Tabela 1: Comparação entre as diferentes rotas de produção de gás de síntese.

Processo	Reação	$\Delta H_{R\ 298K}$ kJ. mol ⁻¹	Aplicação Industrial	Vantagens	Problemas Associados
Reforma de CO ₂	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	247	Produção de H ₂ e de Gás de Síntese	<ul style="list-style-type: none"> – Uso de gases poluentes, i.e. CO₂ na alimentação; – Alta viabilidade em alguns campos com altos teores de CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> – Alto gasto energético; – Forte desativação; – Razão H₂/CO baixa; – Necessita de suplemento de H₂ para o processo de Fisher-Tropsch ou síntese de metanol; – Fácil deposição de carbono.
Reforma a Vapor	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	206	Produção de H ₂ e de Gás de Síntese	<ul style="list-style-type: none"> – Adequado para processos a altas pressões; – Fácil separação dos produtos. 	<ul style="list-style-type: none"> – Razão H₂/CO alta, necessita separação para processo de Fisher-Tropsch ou síntese metanol; – Alto gasto energético.
Reforma Autotérmica	$2CH_4 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2CO + 5H_2$	170	Produção de H ₂ e de Gás de Síntese	<ul style="list-style-type: none"> – Otimização dos custos energéticos 	<ul style="list-style-type: none"> – Razão H₂/CO alta, necessita separação para processo de Fisher-Tropsch ou síntese metanol.
Oxidação Parcial do Metano	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	-36	Produção de H ₂ e de Gás de Síntese	<ul style="list-style-type: none"> – Economia de energia; – Razão teórica H₂/CO ~ 2 	<ul style="list-style-type: none"> – Possibilidade de ocorrência de pontos de aquecimento no leito catalítico.

Fonte: Adaptado de York et al, 2003 [15].

2.1.1 Oxidação Parcial do Metano para Produção de Hidrogênio

O processo para obtenção do gás de síntese através da oxidação parcial do metano é descrito por Aasberg-Petersen *et al.* (2011), Figura 2. A alimentação do reator é composta por gás natural e um oxidante. Esses reagentes são misturados numa zona de entradavizinha ao leito catalítico. No leito, a mistura reage por reações heterogêneas (combustão

parcial e total juntamente com as reações de reforma). O catalisador é, normalmente, baseado em metais nobres[18].

Figura 2: Processo de OPM.

Fonte: Adaptado de Aasberg-Petersen *et al.* (2011) [18].

O uso de metais nobres é bastante difundido na literatura [23]. A estabilidade catalítica promovida pelos metais nobres favorece a obtenção das razões desejadas de H_2/CO . Khajenoori *et al.* (2013) relacionaram o aumento da atividade catalítica dos metais Pd, Pt, Ru, Ir e Rh a sua estabilidade com o aumento da temperatura da reação. Os autores realizaram testes entre 500°C e 700°C, nos quais observaram que Ru e Rh apresentaram a maior atividade e quase se aproximaram dos valores de equilíbrio termodinâmico para a oxidação parcial catalítica do metano [22], conforme mostra a Figura 3.

Há uma vasta literatura provando que os metais nobres possuem características catalíticas muito valorizadas, como a estabilidade térmica e a dispersão da fase ativa [19,24]. Entretanto, o custo do material limita o uso em larga escala. Como alternativa, metais não nobres como Ni, por exemplo, são utilizados como fase ativa, apesar da sua facilidade em sofrer processo de coqueificação, oxidação e formação de pontos quentes.

Para adicionar propriedades catalíticas resistentes a esses problemas, considerando o custo do catalisador, costuma-se adicionar pequenas quantidades de

metais nobres aos catalisadores de Ni [25] ou utilizar o Ni suportado em diferentes materiais. O uso de catalisadores de níquel suportados em alumina é recorrente na literatura tanto nos processos de reforma seca [26], como reforma a vapor [27] e como, também, na oxidação parcial [28].

Pantaleo *et al.* (2016) avaliaram a eficiência de catalisadores de níquel suportados sobre céria para a oxidação parcial do metano, a partir do gás natural. Os autores notaram que os tamanhos de cristalitos e a interação entre o NiO e CeO₂são determinantes para a atividade e estabilidade catalítica durante a reação e que a interação entre NiO e o suporte, aumenta a mobilidade de oxigênio da céria, favorecendo a remoção de carbono [29].

Figura 3: A) Estabilidade da conversão de metano e B) Relação molar H₂ / CO a T = 700 °C, GHSV = 16.000 ml / (h g_{cat}).

Fonte: Khajenoori et al. (2013) [22].

Guo *et al.* (2018) deram uma nova roupagem ao conhecido catalisador de Ni suportado em ZrO₂. Os autores modificaram uma sílica do tipo colméia para suportar em seu interior os catalisadores de Ni-ZrO₂. Em comparação com os materiais convencionais suportados em SiO₂, os catalisadores desenvolvidos mostraram uma excelente atividade catalítica e boa estabilidade, além de minimizar o efeito da formação de coque [30].

Nos últimos anos materiais tradicionalmente utilizados em outras áreas estão sendo utilizados como suportes catalíticos. Entre eles encontram-se os óxidos tipo perovskita.

2.2 Perovskitas

2.2.1 Óxidos mistos do tipo Perovskita

As perovskitas pertencem ao grupo dos óxidos mistos com estrutura cristalina definida. Estes óxidos foram descobertos em 1893 pelo geólogo alemão, Gustav Rose, nos montes Urais. No entanto, por terem sido caracterizadas pelo mineralogista russo Lev A. Perovski receberam o seu nome [31].

A estrutura perovskita é composta da forma ABO_3 , na qual os elementos A e B são cátions e o oxigênio é o elemento mais eletronegativo. A sua estrutura ideal é cúbica, porém devido às distorções, podem se apresentar nas formas tetragonal, ortorrômbica e romboedral, as quais são derivadas da estrutura cúbica [32,33], como mostram as Figuras 4 e 5.

Os diversos tipos de arranjo formados por esses cristais são devido à sua flexibilidade com relação aos seus parâmetros de rede. Essa flexibilidade está relacionada com as distorções sofrida por esses cristais e podem ser causadas por efeitos de tamanho, desvios da composição ideal do cristal e/ou efeito Jahn-Teller [34].

Os efeitos de tamanho estão relacionados com o fator de Goldschmidt, uma vez que este permite mensurar o grau de distorção sofrida pelo cristal, e, consequentemente, o tipo provável de estrutura. A ligação iônica nesses cristais e o raio iônico é usado como base de cálculo para o fator, como mostra a equação 1 [34,35].

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Equação 1}$$

onde: r_A = raio iônico do cátion A;

r_B = raio iônico do ânion B;

r_O = raio iônico do oxigênio;

t = fator de tolerância de Goldschmidt.

De acordo com Tidrow (2014), a perovskita com estrutura cúbica ideal possui $t=1$. Para valores menores que 1, a estrutura tende a se apresentar de forma octaedro e para valores maiores que 1, apresenta variantes hexagonais. No entanto, é possível obter também estruturas cúbicas para valores $0,89 < t < 1$. O efeito Jahn-Teller relaciona-se,

principalmente, com a distorção sofrida pelos íons na posição B[34]. É válido notar que as distorções somente ocorrem porque, no mínimo, dois desses fatores são satisfeitos [33]. Os tratamentos térmicos podem causar lacunas nas estruturas desses óxidos ou modificar a valência dos íons das posições A ou B, fazendo com que a estrutura se reorganize.

Figura 4: Diferentes células unitárias de perovskita. As esferas azuis representam os cátions A, as esferas amarelas representam os cátions B e as esferas vermelhas representam anions de oxigênio formando um octaedro.

Fonte:Atta, 2016 [31].

Figura 5: Distorção de perovskita de a) forma cúbica para b) ortorrômbica.

Fonte: Khafagy et al, 2014 [33].

2.2.2 Síntese de Perovskitas

Um dos métodos de síntese mais conhecidos é o de Pechini. Esta rota consiste na polimerização da mistura formada por ácido cítrico e soluções equimolares dos precursores com etileno glicol. Roseno *et al.* (2016) utilizaram este método na preparação de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,5; 1$) para avaliar a sua performance catalítica na produção de gás de síntese via processo de oxidação parcial do metano [36].

Outro método bastante difundido é o de sol-gel, o qual consiste em reações de hidrólise e condensação do precursor, dando origem à formação de partículas de tamanho coloidal (sol) seguida da formação da rede tridimensional (gel). Dai *et al.* (2008) sintetizaram as perovskitas LaFeO_3 , $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ e $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ através desta rota e obtiveram partículas com tamanhos variando de 32 a 60 nm, empregadas como catalisadores em ambiente redox para produção de gás de síntese [37].

Através da técnica de reação em estado sólido, Khine *et al.* (2013) sintetizaram pós de $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)\text{BO}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}$ e Sr e $\text{B} = \text{Cr}$ ou Fe), fazendo a substituição do sítio A de 30% molar para Mg, Ca e Ba e 25% molar para Sr. O procedimento resultou em óxidos de LaCrO_3 e LaFeO_3 policristalinos dopados com metal, os quais foram usados como catalisadores para reação de oxidação parcial do metano [38].

Novos métodos também podem ser encontrados na literatura. Como o proposto por Farhadi *et al.* (2009), no qual se faz uso da radiação emitida por micro-ondas para

decompor o composto $\text{La(Fe(CN)}_6\text{)5H}_2\text{O}$ para obtenção da perovskita LaFeO_3 . Esse método possui um tempo reacional bem menor do que os outros e permite obter partículas de tamanho nanométrico [39].

É possível encontrar, ainda, outras metodologias de síntese como o método dos precursores nitratos [40], de micro-emulsão em água-óleo [41], de co-precipitação [42] e de combustão [43]. A Tabela 2 apresenta a influência dos diferentes métodos de síntese da perovskita LaFeO_3 sobre a cristalinidade, área superficial, temperatura de calcinação e morfologia do material.

Tabela 2: Comparação das perovskitas LaFeO_3 sintetizada por diferentes métodos.

Método de Síntese	Cristalinidade	Área Superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Temperatura de Calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	Morfologia	Ref.
Pechini	Estrutura ortorrômbica	<10	650	Nanopartículas 26 nm	[36]
Sol-gel	Estrutura ortorrômbica	6	900	Nanopartículas 60,8 nm	[37]
Estado Sólido	Estrutura ortorrômbica	3	1200	Não informado	[38]
Radiação	Estrutura ortorrômbica	36	—	Nanopartículas 28 nm	[40]
Micro-emulsão Reversa	Estrutura ortorrômbica	—	500	Nanopartículas 27,83 nm	[41]
Co-precipitação	Estrutura ortorrômbica	—	950	Nanopartículas ~ 60 nm	[42]
Combustão	Cristalina Cúbica	9	800	Variável	[43]

Fonte: Autoria própria, 2018.

2.2.3 LaFeO_3 : uso como precursor catalítico

Segundo Galasso (1969) todas as perovskitas do tipo $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$ possuem a estrutura ortorrômbica e similar a do GdFeO_3 e pertencem ao grupo espacial Pbnm. Neste

grupo incluem-se os óxidos LaFeO_3 . Em seus estudos os autores notaram que quando ambos os íons A e B são grandes, as estruturas do tipo La_2O_3 são formadas [44].

Lee *et al.* (2014) avaliaram as propriedades magnéticas de LaFeO_3 . A estrutura magnética das ortoferritas de lantânio possui duas sub-redes pseudo-cúbicas interpenetrantes centradas na face que consistem em unidades octaédricas de FeO_6 . Análises de Raman indicaram que distorção da rede cristalina, ou seja, a configuração ortorrômbica, é causada pelas vacâncias de oxigênio na estrutura. De modo que, o arranjo colinear das sub-redes conferem ao material propriedades antiferromagnéticas [45].

As propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de LaFeO_3 , sintetizadas pelo método de Pechini, foram correlacionadas por Phokha e Pinitsoontorn (2014). Os estudos apontaram que a característica antiferromagnética do material é devido as intensas interações de troca dos íons Fe^{+3} de $\text{Fe}^{+3} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{+3}$. Uma vez que, há um número considerável de íons não compensados na superfície e no interior da estrutura, que por sua vez, podem ter sido gerados devido ao aumento da área superficial ou à diminuição do tamanho dos cristalitos [46].

O desenvolvimento de novas tecnologias para aplicações de materiais com propriedades magnéticas tem se intensificado nos últimos anos, com destaque para nanossensores de gás. Haron *et al.* (2015) sintetizaram amostras de perovskita de LaFeO_3 para utilizá-las como sensor de gás etanol. As análises de caracterização realizadas pelos autores revelaram uma diferença significativa nas propriedades físicas das amostras. As respostas de LaFeO_3 a várias concentrações de etanol gasoso e a baixa temperatura de calcinação mostraram um grande aumento de sensibilidade em relação ao etanol. Tais resultados foram muito melhores do que muitos sensores relatados na literatura [47].

No âmbito da catálise, esses materiais surgem como uma alternativa para otimizar a estabilidade dos catalisadores convencionais para os processos de reforma, por exemplo. Assaf *et al.* (2016) estudaram catalisadores de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,4$ e $0,7$) para a reforma a seco do metano, avaliando o efeito da substituição parcial do níquel pelo ferro. Os resultados mostraram que a substituição parcial do Ni pelo Fe na estrutura da perovskita resultou em taxas decrescentes de conversão de ambos os reagentes. No entanto, a estabilidade do catalisador durante a reação foi altamente aumentada, de modo que a resistência à deposição de carbono também foi favorecida [48].

Roseno *et al.* (2016) avaliaram as propriedades catalíticas de perovskitas de ferro com adição de cobalto, $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0; 0,5; 1$) para a oxidação parcial do metano. O estudo possibilitou verificar as diferenças entre as seletividades dos produtos entre os catalisadores através da variação das vazões de CH_4/O_2 . De modo que a seletividade ao H_2 foi maior para as amostras com cobalto, embora a seletividade a C2 tenha sido maior no catalisador de LaFeO_3 , denotando um outro caminho reacional [36].

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesta seção, é apresentada a metodologia empregada para a síntese e caracterização dos óxidos mistos com estrutura perovskita e Ni suportado na perovskita.

3.1 Preparação dos catalisadores

3.1.1 Perovskita LaFeO_3

3.1.1.1 Síntese

Para a obtenção da perovskita, foi empregado o método de Pechini, segundo o qual foram preparadas soluções 0,4M de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 1,1M de ácido cítrico (AC) a temperatura ambiente. As soluções de nitrato, ácido cítrico e etileno glicol utilizadas foram fornecidas pela Aldrich, com pureza de 99%, 98%, 99,5% e 99%, respectivamente. As soluções dos nitratos metálicos foram misturadas de modo a obter uma mistura equimolar de La^{+3} e Fe^{+3} , adicionando em seguida a solução de ácido cítrico.

A solução obtida foi levada para aquecimento em banho de silicone até 60°C sob agitação a 400 rpm por 30 minutos, sendo então adicionada uma solução de etileno glicol (EG) na razão de AC:EG= 3:2. A temperatura foi elevada à 83°C. Após certo tempo, a mistura, continuamente agitada nesta temperatura, polimerizou-se, dando origem a um sólido de aspecto esponjoso, o qual foi levado para secagem em estufa durante 12 horas a temperatura de 120 °C. O sólido seco foi macerado e levado para calcinação em forno mufla até atingir a temperatura de 700°C, a uma taxa de 5°C/min, e permanecer nessa temperatura por 3 horas. O procedimento e o aparato experimental são apresentados na Figuras 6 e 7, respectivamente.

Após a síntese uma parte das amostras perovskitas preparadas passou por tratamento em banho de ultrassom para diminuir o tamanho de suas partículas. Uma quantidade de 200 mg de amostra de LaFeO_3 foi colocada em um vial e adicionou-se 7 mL de água deionizada a fim de solubilizar o material. A seguir o vial foi colocado em um béquer com água, o qual foi acomodado no banho e levado a sonificação por 1h e 45min. Para secar o material utilizou-se da técnica de liofilização.

Figura 6: Fluxograma do Método de Pechini para síntese da Perovskita LaFeO_3

Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 7: Síntese da perovskita LaFeO_3 . a) Sistema reacional; b) óxido obtido após reação; c) óxido obtido após secagem em estufa; d) óxido a ser macerado para posterior calcinação.

Fonte: Autoria própria, 2018.

3.1.1.2 Impregnação de Níquel nas Perovskitas

O método de impregnação utilizado foi o por via úmida. Neste procedimento foi utilizado nitrato de níquel hexahidratado fornecido pela Aldrich com pureza de 99,999% para ser impregnado em proporções de 15% e 30% na perovskita.

As massas de nitrato foram pesadas em beakers diferentes, de acordo com a proporção de níquel desejada. O sal foi dissolvido com uma quantidade de 0,5 mL de água deionizada, e foi adicionado água até formar uma solução de 1 mL. As massas de perovskitas previamente calcinadas foram adicionadas em almofarizes distintos e as soluções de sal foram gotejadas sobre as mesmas, conforme a proporção de massa de perovskita e solução de nitrato calculada. A cada gotejamento o sistema era macerado a fim de favorecer a impregnação do níquel. Em seguida a mistura foi levada para secagem na estufa por aproximadamente 17 horas a 120°C.

Após a secagem, a mistura foi levada para calcinação em forno mufla a 700°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.2 Caracterização dos Catalisadores

3.2.1 *Análise de Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Diferencial (DTG)*

A análise de TG/DTG foi realizada com o precursor da perovskita antes do procedimento de calcinação, visando avaliar a estabilidade térmica do material assim como a decomposição dos reagentes usados em sua síntese. O equipamento utilizado para realizar essas análises foi um analisador térmico DTG – 60H da Shimadzu. Foram adicionadas cerca de 4 mg da amostra em um cadinho de alumina e iniciou-se um aquecimento partindo da temperatura ambiente (25°C) até 1000°C, a uma taxa de 5°C/min sob fluxo de ar sintético (50 mL/min). Os cadinhos foram suportados em uma termobalança sensível a pequenas variações de massa. As curvas de TG/DTG foram obtidas a partir da perda de massa em virtude do aquecimento no qual a perovskita LaFeO_3 foi exposta, permitindo realizar uma análise qualitativa e quantitativa. Para as curvas de DTG foi utilizado um cadinho vazio como material de referência.

3.2.2 *Análise de Difração de Raios X – DRX*

Neste trabalho, para as análises de raios X foi utilizado o equipamento Miniflex da Rigaku, com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha\lambda=1,5418\text{\AA}$ ou $\lambda=0,1542\text{ nm}$), na faixa de 10-80 ° para o ângulo de Bragg, velocidade de varredura de 1 s/step e 0,05 como tamanho do passo. O tamanho médio de cristalito foi obtido a partir da Equação de Scherrer (2).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta(2\theta) \cos \theta} \quad \text{Equação 2}$$

em que: D_{hkl} é diâmetro médio do cristalito (nm);

K: constante de proporcionalidade que depende da forma do cristal. Neste caso, considerou-se a forma esférica, $K=0,94$;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética. Neste caso, $\lambda=0,1542\text{ nm}$ para $\text{CuK}\alpha$;

θ = ângulo de difração (rad);

$\beta(2\theta)$ = largura na metade da altura do pico de difração (rad).

As fases cristalinas foram identificadas através da comparação com o banco de dados (ficha cristalográfica) fornecido pelo equipamento, assim como o refinamento de Rietveld foi realizado pelo próprio software do mesmo. Essa análise permitiu conhecer as estruturas cristalinas que formam a perovskita LaFeO_3 , sendo portanto, útil para verificar a eficiência do processo de síntese, no caso do catalisador sintetizado.

Foram realizadas análises da perovskita LaFeO_3 pura sem banho ultrassônico com e sem impregnação de níquel, com variação no teor deste metal. Foi realizada também uma análise de DRX para amostras de LaFeO_3 submetidas ao banho ultrassônico. Entretanto, como os picos apresentaram-se sobrepostos ao da amostra sem tratamento em banho, este resultado foi omitido nas discussões do item 4, Resultados e Discussão.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O equipamento utilizado na análise de MEV foi um microscópio eletrônico de varredura 3D Dual Beam Versa da Fei Company sem recobrimento metálico, disponível na Central Analítica do Instituto de Química da USP. Nas análises de MEV, a alta resolução possibilitou identificar tamanhos nanométricos da perovskita LaFeO_3 em imagens tridimensionais. O sistema de EDS, conectado ao microscópio eletrônico de varredura, tornou capaz a identificação dos elementos constituintes da perovskita, permitindo obter uma perspectiva acerca da distribuição da composição de cada elemento.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 2100, com magnificação máxima de 1.500.000 vezes, disponível na Central Analítica do Instituto de Química da USP.

3.2.5 Espectroscopia Raman

O equipamento utilizado para a análise de Raman foi espectrômetro micro-Raman Renishaw InVia Reflex, com detector CCD, objetiva de 50x e laser com 633 e 785 nm, disponível no Laboratório de Espectroscopia Molecular Hans Stammreich do Instituto de Química da USP. Essa técnica tem como princípio o espalhamento de luz

através dos estados de vibração eletrônicos. Logo, de acordo com os estados vibracionais da perovskita LaFeO_3 , foi possível avaliar a sua composição.

3.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os experimentos de FTIR foram realizados utilizando a técnica de ATR (Reflexão Total Atenuada). Os espectros foram obtidos em espectrômetro BrukerAlpha, na região de 4000 a 500 cm^{-1} , sem a necessidade do uso de purga de nitrogênio para a obtenção dos espectros. As amostras analisadas foram os catalisadores sintetizados de LaFeO_3 com e sem impregnação de níquel e os mesmos catalisadores após os testes catalíticos.

3.2.7 Redução a Temperatura Programada (TPR)

Amostras, em torno de 50 mg , foram submetidas a um tratamento térmico a 200°C , por 30 minutos, sob fluxo de 30 mL/min de argônio, com taxa de aquecimento de 10°C/min . Esta etapa teve o propósito de eliminar umidade e gases adsorvidos na amostra.

Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e posteriormente foram submetidas à mistura redutora de $1,59\% \text{ H}_2/\text{Ar}$ na vazão de 30 mL/min de 30°C até 1000°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min . A variação da concentração de H_2 do gás efluente do reator foi monitorada através de medida em um detector de condutividade térmica (TCD) com sistema de aquisição de dados para registrar o sinal (mV) em função do tempo.

A calibração foi realizada através do sinal referente a um pulso de Argônio puro, permitindo assim quantificar o consumo de H_2 . O consumo total de H_2 experimental foi calculado pela integração da área da curva em função do tempo de acordo com a Equação 3, sendo a vazão (v) de 30 mL/min , a concentração da mistura reacional (C_{H_2}) = $1,59\% \text{ H}_2/\text{Ar}$, $R = 82,05 \text{ atm.mL/mol.K}$ e $T = 298\text{K}$. A equação 4 é usada para obter o número de mols de hidrogênio consumido durante o experimento.

$$n_{\text{H}_2} = \frac{v \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) \cdot t(\text{s}) \cdot C_{\text{H}_2} \cdot 1/60}{RT} \quad \text{Equação 3}$$

$$t(s) = \frac{(\text{área da curva de consumo de } H_2) \left(\frac{mV}{s}\right)}{\left(\text{sinal da mistura } \frac{H_2}{Ar}\right) - (\text{sinal do } Ar)(mV)} \quad \text{Equação 4}$$

Considerando-se a redução do níquel segundo a reação descrita pela equação 5, o cálculo teórico do consumo de hidrogênio é dado pela equação 6 e o grau de redução pela equação 7.

$$n_{H_2 \text{ teórico}} = m_c \sum \left(k \frac{t(\%)}{MM_i} \right) \quad \text{Equação 6}$$

$$\alpha = \frac{n_{H_2 \text{ expe}}}{n_{H_2 \text{ teórico}}} \quad \text{Equação 7}$$

em que m_c corresponde à massa de catalisador, $t(\%)$ ao teor percentual de metal e k a relação estequiométrica entre o número de mols de H_2 e o número de mols do níquel.

3.3 Testes catalíticos

A perovskita preparada foi avaliada em testes catalíticos a pressão atmosférica utilizando um reator de quartzo em forma de “U” com fluxo descendente de reagentes na entrada do reator, conforme mostra a Figura 8. O reator possui diâmetro interno de 12 mm e comprimento de 250 mm e foi inserido em um forno resistivo, o qual possui programador de temperatura tipo PID para o correto controle da temperatura reacional.

A leitura da temperatura foi realizada através de um termopar colocado na altura do leito catalítico, o qual foi composto por 60 mg de catalisador acomodado em um estreito leito de lã de quartzo e fixado por uma fina camada da mesma lã. A reação foi estudada a temperatura de 700°C e 750°C. A composição reacional foi metano puro (99% de pureza) e oxigênio puro na proporção de 2:1, respectivamente.

A unidade experimental utilizada para testar a eficiência dos catalisadores preparados é acoplada a um cromatógrafo a gás modelo Clarus 500 da Perkin Elmer Arnel, equipado com dois detectores de condutividade térmica (TCD). A separação dos gases foi realizada por meio de uma coluna capilar Carboxen™ 1010 PLOT, com

dimensões de 30m x 0,53mm. O aparato experimental utilizado neste trabalho está representado na Figura 8.

Figura 8: Unidade experimental de processos catalíticos.

Fonte: Autoria própria, 2018.

- 1- Computador com *software* instalado para análise e tratamento dos dados;
- 2- TCD;
- 3- Coluna capilar Carboxen™;
- 4- Banho termostático;
- 5- Condensador;
- 6- Controlador de fluxo (Brooks Instrument);
- 7- Controlador de temperatura;
- 8- Painel de válvulas *by-pass* e reator;
- 9- Termopar;
- 10- Reator inserido em forno resistivo.

3.3.1 Condições reacionais

A metodologia empregada nos testes catalíticos consistiu de duas etapas: pré-tratamento e reação. Na etapa de Pré-tratamento foi empregada redução do catalisador com hidrogênio a 650°C durante 1 hora, onde o gás era alimentado a uma vazão de 50 mL/min. Ao fim da redução, o reator foi purgado com hélio e a temperatura aumentada até 700°C (temperatura reacional).

Antes de iniciar a reação foram realizadas de 2 a 3 injeções dos gases reagentes no cromatografo para os cálculos de conversão e de seletividade. Após a injeção da carga, o bypass foi fechado e aberta a válvula para o reator, sendo feita a alimentação da carga reagente e, conseqüentemente, o início da reação. Os gases efluentes do reator foram analisados periodicamente, sob as condições reacionais, e os tempos de retenção dos mesmos na coluna capilar são apresentados na Tabela 3.

As condições cinéticas adotadas neste trabalho foram as que Roseno *et al.* (2016) usou em seus trabalhos, 60 mg de massa de catalisador, vazão total da carga reagente de $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e W/v_0 de $0,0003 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$. O mesmo procedimento foi utilizado para os testes a temperatura de 750°C . A relação W/F foi de $0.40 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tabela 3: Tempo de retenção dos compostos analisados por cromatografia gasosa.

Composto	Tempo de Retenção Coluna Capilar (min)
H ₂	1,863
O ₂	2,375
CH ₄	2,820
CO	4,118
CO ₂	10,667
C ₂ H ₄	15,312
C ₂ H ₆	16,288

Fonte: Autoria própria, 2018.

3.3.2 Cálculo de conversão e seletividade

Com base nos dados obtidos pelas análises cromatográficas, a quantificação dos produtos da reação foi feita através da integração das áreas dos picos observados nos cromatogramas. As áreas foram corrigidas por fatores de resposta [49], sendo resposta referente ao hidrogênio calculada por meio da calibração do equipamento. A Tabela 4 apresenta os fatores de resposta para cada composto analisado neste trabalho.

Tabela 4: Fatores de resposta para os compostos analisados na reação.

Composto	Fator de Resposta ^a
H ₂ ^b	0,54
O ₂	40
CH ₄	35,7
CO	42
CO ₂	48
C ₂ H ₄	51,2
C ₂ H ₆	64,5

Fonte: Autoria própria, 2018.

^a Dietz [49]

^b Calculado com base nos fatores de respostas de Dietz.

Tomando os dados fornecidos pelas análises cromatográficas foi realizada a quantificação dos produtos da reação e dos reagentes, de modo que a conversão foi calculada por meio do balanço de carbono, conforme equação 8.

$$\begin{aligned}
 X_{\text{CH}_4} &= \frac{y_{\text{CH}_4 \text{ entra}} - y_{\text{CH}_4 \text{ sai}}}{y_{\text{CH}_4 \text{ entra}}} && \text{Equação 8} \\
 &= \frac{\left(y_{\text{CH}_4 \text{ sai}} + y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2} + 2(y_{\text{eteno}} + y_{\text{etano}}) \right) - y_{\text{CH}_4 \text{ sai}}}{y_{\text{CH}_4 \text{ sai}} + y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2} + 2(y_{\text{eteno}} + y_{\text{etano}})} \\
 &= \frac{y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2} + 2(y_{\text{eteno}} + y_{\text{etano}})}{y_{\text{CH}_4 \text{ sai}} + y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2} + 2(y_{\text{eteno}} + y_{\text{etano}})} \cdot 100\%
 \end{aligned}$$

em que X_{CH_4} representa a conversão do metano e y_i representa a área corrigida, pelo fator de resposta, do componente i , sendo $i = \text{CH}_4; \text{CO}; \text{CO}_2; \text{C}_2\text{H}_4; \text{C}_2\text{H}_6$.

A seletividade S_i ao produto i , sendo $i = \text{H}_2, \text{CO}$ e CO_2 e n_i a fração molar do composto i na mistura, foi calculada através da equação 9.

$$S_i(\%) = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\% \quad \text{Equação 9}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações

4.1.1 Perovskita LaFeO_3

A perovskita sintetizada através do método de Pechini foi caracterizada através de análises térmica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. O conjunto dessas análises possibilitou o melhor entendimento sobre a estrutura obtida na síntese e o seu comportamento nos testes catalíticos.

4.1.2 Análises Termogravimétricas

As curvas de TGA/DTA, Figura 9, permitiram entender as transformações que ocorreram através da perda de massa durante o aquecimento, assim como revelam a temperatura na qual a estrutura desejada é obtida e encontra-se estabilizada.

A faixa de temperatura compreendida até cerca de 200°C revela uma redução na massa devido à liberação de água estrutural e substâncias voláteis.

A região entre 200°C e 400°C corresponde a formação do óxido misto com estrutura amorfa, indicada através do pico de formato íngreme como resultado da liberação dos gases nitrogenados e outros compostos orgânicos. A partir de 450°C é possível notar a liberação dos compostos nitrogenados restantes e demais compostos orgânicos ou inorgânicos que possam ter se formado durante a reação.

A curva termodiferencial (DTA) revela a natureza fortemente exotérmica da reação através do pico em 360°C, no qual há a formação do material desejado. A partir dessa temperatura é possível notar duas pequenas oscilações na curva, apontando concordância com a curva de TGA em relação a liberação dos compostos residuais da reação. A estrutura da perovskita apresenta comportamento estável a partir de 650 °C, de modo que não é possível ver nenhuma alteração com o aumento da temperatura. Estes resultados estão em acordo com os de Roseno *et al.* (2016) [36]. Considerando este fato, foi escolhida a temperatura de 650°C para a etapa de calcinação do material.

Figura 9: Curva de TGA e DTA da perovskita LaFeO_3

Fonte: Autoria própria, 2018.

4.1.3 Difração de Raio X (DRX)

As análises de DRX permitiram obter informações relevantes sobre a estrutura estudada como parâmetros de rede, célula unitária e orientação do cristal. Os resultados da análise, Figura 10, indicam que a estrutura da perovskita obtida após a calcinação tem caráter ortorrômbico e os parâmetros de rede encontrados para a amostra são: $a=0,5552$ nm; $b=0,554$ nm, $c=0,7859$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ e densidade $=242,36 \text{ g.cm}^{-3}$. De modo geral, os picos apontam uma única fase LaFeO_3 e forte cristalinidade da estrutura sintetizada com presença de nanopartículas observada pela alta intensidade do pico (121)[36,39,42,44].

As fases cristalográficas de óxido de lantânio e ferro (LaFeO_3) foram confirmadas pelos arquivos JCPDS – ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction – International Centre for Diffraction Data*) para as amostra que não sofreram impregnação do metal. O pico mais intenso refere-se ao plano (121) no ângulo de $32,22^\circ$ e corresponde a fase de ortoferrita de lantânio. Foram observados outros planos cristalográficos, com intensidades inferiores ao (121), mas todos apontam a fase de ortoferrita de lantânio e ferro. A direção dos planos foram visualizadas através das imagens fornecidas pela análise TEM, como será mostrado adiante.

As amostras impregnadas com 15 e 30% de níquel, 15NLF e 30NLF, respectivamente, apresentaram ordenamento interplanar semelhante ao da amostra LF. A amostra 15NLF, diferente das outras, não apresentou geometria correspondente à fase de ortoferrita de lantânio. Similar a amostra LF, o pico de maior intensidade foi localizado no plano (121), embora a amostra tenha tido predominância de ordenamento no plano (111) e (200), referentes ao óxido de níquel. A Tabela 5 apresenta os valores dos tamanhos dos cristalitos de acordo com as fases encontradas no difratograma.

Figura 10: Análise de DRX da perovskita LaFeO_3 com estrutura ortorrômbica.

Fonte: Autoria própria, 2018.

A diferença na intensidade dos picos nas amostras com 15 e 30% do metal é devido ao tamanho das partículas metálicas depositadas, Figura 11. Ao dobrar o teor de metal depositado sobre o óxido, favoreceu uma aglomeração dos cristalitos metálicos, afetando o espalhamento metálico na superfície. Logo, a distribuição do metal na

superfície óxida apresentou melhor resultado para as amostras contendo 15% de níquel. Isto é sugerido através da comparação da intensidade dos picos e pode ser vista através das imagens de TEM, como será apresentado adiante.

As análises de DRX foram realizadas com as perovskitas sem tratamento em banho de ultrassom. A Figura 11 mostra que a impregnação de níquel não modificou a estrutura do óxido. Mesmo após o procedimento de calcinação para eliminar os resíduos nitrogenados oriundos do sal de níquel nas amostras impregnadas, a estrutura ortorrômbica foi mantida, acrescentando apenas os picos característicos do óxido de níquel.

Figura 11: Distribuição do NiO na perovskita LaFeO_3 .

Fonte: Autoria própria, 2018.

Tabela 5: Tamanhos de cristalitos das perovskitas.

Amostra	Plano (hkl)	2θ (°)	FWHM	Tamanho do Cristalito (nm)
LF	(121)	32,22	0,29708	28
LF – 15 Ni	LF (121)	32,22	0,3105	27
	NiO (111)	37,26	0,35894	23
	(200)	43,35	0,53324	15
LF – 30 Ni	LF (121)	32,21	0,28224	29
	NiO (221)	43,31	0,82639	10

Fonte: Autoria própria, 2018.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi realizado um tratamento em banho ultrassônico de ponteira por cerca de 45 minutos para que as estruturas do óxido reduzissem de tamanho, como pode ser observado nas Figuras 12 A e B. Esse tratamento não modificou a estrutura cristalina do material, pois se verificou a presença das mesmas fases, mesma cristalinidade e mesmas propriedades cristalográficas, conforme indicado nas análises de DRX.

Figura 12: Micrografias da LaFeO_3 , A) antes do tratamento, B) após o tratamento no ultrassom de ponteira e C) distribuição do tamanho de partículas

Fonte: Autoria própria, 2018.

A distribuição do tamanho médio de partículas foi avaliada na amostra LF, conforme indicada na Figura 12 C. Na amostragem analisada, o maior número das partículas possui diâmetro entre 40 e 80 – 100 nm, resultado coerente com os obtidos nas análises de DRX. As partículas com diâmetro maiores que estes se encontram na forma de aglomerados, como resultado do processo de calcinação ao qual foram submetidas.

O método de síntese empregado tem uma interferência direta nesse fenômeno. Compostos obtidos a partir da precipitação dos reagentes, por exemplo, tendem a se aglomerar mais, e como consequência, causam efeitos adversos nos materiais preparados a partir deles [50]. A distribuição do tamanho de partícula dos nanocristais LaFeO_3 é sensível tanto ao método de síntese quanto a temperatura de calcinação do material [42,43].

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM

A Figura 13A e a Figura 14A mostram as micrografias TEM das partículas metálicas de níquel após a etapa de calcinação. Pelas análises de TEM, observa-se que o níquel é a parte mais escura das imagens e que a sua distribuição não foi perfeitamente uniforme sobre a perovskita.

As análises de TEM, Figura 13B e Figura 14B, mostram as perovskitas impregnadas com Ni (15NLF e 30NLF), onde foram observados tamanhos aproximados de 27,5 nm para 15NLF e 22,5 nm para 30NLF. A Tabela 6 mostra os valores de tamanho calculados pela Equação de Scherrer (DRX) e aqueles encontrados através da média das distâncias interplanares observadas na Figura 15, assim como o nome das fases encontradas e o número de registro da fase no JCPDS-ICDD.

A amostra com 15% de níquel impregnada é apresentada na Figura 15, onde as setas pretas indicam a posição dos planos referentes à fase de óxido de lantânio e ferro, enquanto que as setas brancas indicam a posição dos planos referente à fase do óxido de níquel. Pode-se notar que o NiO está espalhado por toda a estrutura, de modo que, em acórdância com os dados de DRX, a amostra apresenta fases de NiO para os planos (200) e (111) e a outra fase é coincidente com as fases de óxido de lantânio e ferro.

Figura 13: TEM das amostras de LaFeO_3 com 15% de Ni – 15NLF.

Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 14: TEM das amostras de LaFeO_3 com 30% de Ni – 30NLF.

Fonte: Autoria própria, 2018.

Tabela 6: Tamanhos de partículas das amostras de catalisadores.

Amostra	Tamanho de Cristalitos (nm)		Planos Cristalinos (hkl)	Nome da fase	Nº do arquivo ICDD
	DRX	TEM			
15NLF	27	30	(121)	Óxido de lantânio e ferro – LaFeO ₃	01-075-0541
	23		(111)	Óxido de níquel – NiO	01-073-1519
	15		(200)		
30NLF	29	22	(121)	Óxido de lantânio e ferro – LaFeO ₃	01-075-0541
	10	18,23	(221)	Óxido de níquel – NiO	01-073-1519

Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 15: Planos cristalográficos da perovskita LaFeO₃ com 15% de níquel.

Fonte: Autoria própria, 2018.

Já para a amostra impregnada com 30% de níquel, Figura 16, é possível notar um entrelaçamento entre os planos cristalinos, não sendo possível diferenciar os planos entre as fases da perovskita LaFeO₃ e o óxido de níquel. Isso leva a crer que, nessa região estudada, o níquel se dispersou satisfatoriamente, de modo que não foi possível, calcular os tamanhos de cristalitos do óxido de níquel e da perovskita separadamente.

Os valores de tamanho obtidos entre a técnica de DRX e os medidos pela MET são comparados na Tabela 6. Acredita-se que esta diferença seja devido ao fato da análise de DRX representar o tamanho médio do cristal, enquanto que a TEM mede o tamanho da partícula.

Outro aspecto considerado para a divergência nos valores dos tamanhos foram os seguidos processos de calcinação sofridos pelas amostras contendo níquel. A calcinação provoca alterações texturais e morfológicas nas partículas, alterando superfície, volume de poros e estrutura. Nas amostras impregnadas (15NLF e 30NLF), o aumento da temperatura favoreceu a aglomeração dos cristais, conforme indica as Figura 13A, Figura 13C e Figura 14A. O início do processo de sinterização pode ser visualizado na Figura 13B.

Figura 16: Planos cristalográficos da perovskita LaFeO_3 com 30% de níquel.

Fonte: Autoria própria, 2018.

4.1.6 Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Embora haja poucos espectros Raman para a perovskita LaFeO_3 , os encontrados na literatura [45,51] são similares aos obtidos no presente trabalho, os quais são apresentados na Figura 17e a intensidade de suas bandas é apresentada na Tabela 7. Os espectros de Raman para a perovskita LaFeO_3 apresentam as bandas referentes a compostos inorgânicos, localizados abaixo da faixa de 500 cm^{-1} .

Figura 17: Espectros Raman para a perovskita LaFeO_3 .

Fonte: Autoria própria, 2018.

Tabela 7: Composição química da perovskita LaFeO_3

Elemento Químico	Concentração (%)	Erro
Lantânio	51	1
Oxigênio	29	2
Ferro	16	3
Total	96	—

Fonte: Autoria própria, 2018.

O grupo espacial dos compostos com estrutura perovskita com estrutura $A^{+3}B^{+3}O_3$ pertence a $P6_{3mm}$, onde cada célula unitária contém 20 átomos [44]. De modo que, com a teoria dos grupos, há 24 modos vibracionais ativos na espectroscopia Raman para este subgrupo ($7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 3B_{3g}$) [52]. Destes as bandas, com intensidade mais forte,

correspondentes a 145, 169 e 263 cm^{-1} podem ser atribuídas ao composto Fe_2O_3 , enquanto as bandas 629 e 970 cm^{-1} ao composto LaO [53]. Já as bandas localizadas em 970, 1130 e 1303 cm^{-1} são atribuídas a compostos contendo carbono, os quais podem ser resquícios dos compostos orgânicos utilizados na síntese da perovskita.

Através da técnica de Microscopia de Energia Dispersiva por Raios X – EDS foi possível fazer uma microanálise qualitativa e semiquantitativa dos elementos químicos presentes na perovskita pura – LaFeO_3 preparada. O resultado obtido é apresentado na Figura 18, onde é possível verificar os elementos.

A Tabela 7 apresenta os valores médios das concentrações desses elementos no material estudado. A presença do carbono no espectro é devido a fita a qual o material estudado foi fixado para ser analisado. A diferença no valor total da amostra é devido aos possíveis erros experimentais durante a síntese, assim como, do equipamento, entretanto, encontra-se dentro dos valores nominais. A Figura 19 mostra uma imagem colorida da amostra da perovskita pura LaFeO_3 , onde é possível verificar a presença do ferro devido ao seu aspecto alaranjado. Acredita-se que o tom furta-cor seja devido à presença de lantânio.

Figura 18: Análise de espectroscopia de energia dispersiva – EDS.

Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 19: Imagem da perovskita LaFeO_3

Fonte: Autoria própria, 2018.

4.1.7 Redução a Temperatura Programada – TPR

A análise de Redução a Temperatura Programada permitiu identificar as fases redutíveis das perovskitas impregnadas com níquel. A indicação dessas fases foi possível devido à ocorrência de reações químicas entre as amostras e a atmosfera redutora, no caso, o fluxo de hidrogênio.

Os perfis de TPR indicam o consumo de hidrogênio em função da temperatura. De modo que, os picos indicam a temperatura de máxima redução. As amostras impregnadas com 15 e 30% de níquel tiveram um grau de redução de 26 e 6% , respectivamente, e o perfil de TPR de cada uma é apresentado na Figura 20.

A Figura 20 A apresenta duas regiões distintas entre 300 e 600 °C. Na primeira região, semelhante a um ombro, a temperatura de 356 °C indica um redução parcial de umas das espécies metálicas. Como a perovskita possui ferro em sua composição, de acordo com a literatura [54], acredita-se que tenha ocorrido uma ligeira redução do ferro a temperatura de 356°C, a qual pode ser descrita pelas equações 14 a 16. Para esta faixa espera-se a redução do Fe^{+3} a Fe^{+2} , não descartando a possibilidade da formação da espécie Fe^0 [54].

Figura 20: Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores impregnados com:
A. 15% de níquel **B.** 30% de níquel.

Fonte: Autoria própria, 2018.

A segunda região, caracterizada pelo pico em 572 °C, refere-se à redução do óxido de níquel a sua fase metálica, conforme indicado na literatura, e o processo é descrito pela equação 14. Em outras palavras, o níquel metálico catalisa a redução do Fe a temperaturas mais baixas.

Semelhante a Figura 20 A, a Figura 20 B apresenta o perfil para a amostra contendo 30% de níquel impregnada. Assim como a outra apresenta duas regiões distintas entre 300 e 600 °C, sendo a primeira região um ombro, na temperatura de 328 °C, indicando uma redução parcial de umas das espécies metálicas, provavelmente o Fe.

A segunda região, caracterizada pelo pico em 478 °C, refere-se a redução do óxido de níquel a sua fase metálica, conforme indicado na literatura [14], e o processo é descrito

pelas equações 13 e 14, da mesma forma que para a amostra contendo 15% de metal. Entretanto, esta amostra apresentou uma terceira região no perfil, na qual acredita-se que tenha ocorrido uma segunda redução do Fe. Como o pico assemelha-se mais a um ombro, pode-se sugerir que houve maior interação entre o metal e o óxido do que na amostra anterior.

4.2 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram iniciados com a perovskita pura LaFeO_3 com o intuito de avaliar a atividade da mesma para a reação de oxidação parcial do CH_4 a 700°C . Diante dos resultados obtidos pouco satisfatórios, optou-se por aumentar a temperatura de reação para 750°C . Desta vez os resultados foram pouco melhores e resolveu-se avaliar se o tamanho das partículas do óxido teriam interferência nos produtos formados. Logo, o teste seguinte foi feito a 750°C com a perovskita pura, porém, após ter sofrido tratamento em banho de ultrassom para desaglomerar as partículas.

Em termos de tamanho, a perovskita sem tratamento em banho de ultrassom apresentou melhores resultados para os produtos de interesse, H_2 e CO , do que a perovskita com tamanho reduzido. Entretanto, a seletividade para H_2 e CO ainda não estava satisfatória. Por isso, os testes catalíticos seguintes foram feitos com a perovskita pura, sem tratamento em banho de ultrassom, e impregnada com diferentes teores de níquel (15 e 30% em massa de catalisador). Esses testes ocorreram na temperatura de 700°C .

Todos os catalisadores estudados foram submetidos as mesmas condições de pré-tratamento, ou seja, foram reduzidos com fluxo de hidrogênio a vazão de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a 650°C por 1 hora e a uma taxa de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Todos também possuíam a mesma massa, 60 mg. Assim, todos os catalisadores foram submetidos aos valores das taxas de $W/v_o = 0,40 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\text{WSHV} = 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

A Figura 21 apresenta os resultados para a perovskita pura LaFeO_3 . O catalisador mostrou bom desempenho ao longo do teste, embora tenha fornecido uma alta razão de H_2/CO (em torno de 3,5), como mostra a Figura 21B, em comparação ao que se é esperado para a reação de oxidação parcial do metano ($\text{H}_2/\text{CO} = 2$). Em termos de seletividade, mostrou formação de dióxido de carbono e hidrogênio, com seletividades de 57,43 e 29,53%, respectivamente. Já a seletividade para CO foi cerca de 8,7%. Os demais

produtos (etano e eteno) não obtiveram valores expressivos de seletividade. Os resultados da seletividade são apresentados na Figura 21A.

Figura 21: Teste catalítico LaFeO_3 a 700 °C.

Fonte: Autoria própria, 2018.

A fim de aumentar a seletividade para o gás de síntese (H_2 e CO) e diminuir a razão H_2/CO para valores mais próximos ao ideal, a temperatura de reação foi aumentada de 700°C para 750°C. A Figura 22 apresenta os resultados do teste. Na Figura 22A é possível notar que houve um aumento na seletividade do H_2 e diminuição na de CO_2 , embora, para o CO tenha se mantido estável, em comparação com os valores apresentados para a temperatura a 700°C (Figura 22A). O aumento da temperatura em 50 °C pouco influenciou a conversão do CH_4 , a qual se manteve em torno de 30%. No entanto, a razão H_2/CO aumentou para cerca de 5, conforme mostra a Figura 22B, em comparação com a Figura 22B.

Figura 22: Teste catalítico da LaFeO_3 a $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: Autoria própria, 2018.

O tratamento em banho de ultrassom foi realizado a fim de verificar se a diminuição dos tamanhos das partículas alteraria os resultados do teste catalítico, ou seja, favorecendo a reação para formação de H_2 e CO e permitindo uma razão H_2/CO mais próxima de 2. Como os resultados obtidos para a perovskita a $750\text{ }^\circ\text{C}$ mostraram-se mais interessantes, optou-se por realizar um teste catalítico a $750\text{ }^\circ\text{C}$ em uma amostra de LaFeO_3 tratada em banho de ultrassom.

Os resultados obtidos para a perovskita com tamanho reduzido a $750\text{ }^\circ\text{C}$ são apresentados na Figura 23. Diferentemente do que se esperava, o teste apontou que a redução das partículas favoreceu a formação de dióxido de carbono, com seletividade de 72%, como mostrado na Figura 23A. Já a razão H_2/CO tornou-se mais próxima de 3, neste aspecto, um resultado mais satisfatório que os obtidos anteriormente. Por outro lado, a conversão diminuiu para em torno de 22%, como mostrado na Figura 23B.

Figura 23: Teste catalítico da LaFeO_3 com banho de ultrassom a 750°C .

Fonte: Autoria própria, 2018.

Embora a amostra LF tenha se mostrado estável, os resultados obtidos foram baixos. Assim, um novo catalisador utilizando o óxido misto como suporte para 15 e 30% de níquel impregnado.

A Figura 24 apresenta os resultados dos testes catalíticos para a perovskita LaFeO_3 , sem banho ultrassônico, com 15% de níquel em massa para a oxidação parcial do metano a temperatura de 700°C . O níquel favoreceu a formação do H_2 e do CO, com seletividades de 60 e 30%, para cada um respectivamente, conforme mostra a Figura 24A.

De acordo com a Figura 24B, para o metal suportado a razão H_2/CO foi próxima do valor 2 e aumentou a conversão para 60%. Após 2,5 h (150 min) o catalisador desativou, diminuindo a conversão e aumentando a razão H_2/CO , como mostrado na Figura 24 B.

Figura 24: Teste catalítico LaFeO_3 com 15% de níquel impregnado a 700 °C.

Fonte: Autoria própria, 2018.

A amostra da perovskita pura LaFeO_3 , sem banho de ultrassom, foi impregnada com 30% de níquel. A Figura 25 apresenta os resultados da conversão e seletividade para este material. O catalisador apresentou seletividade de H_2 em torno de 60% e de CO em torno de 30%, como mostra a Figura 25A. Os valores são praticamente iguais aos da amostra anterior, ou seja, em 55% e 2, respectivamente, conforme aponta a Figura 25B. Isto sugere que o método não afetou a fase ativa do níquel.

Figura 25: Teste catalítico LaFeO_3 com 30% de níquel impregnado a 700 °C

Fonte: Autoria própria, 2018.

Espera-se que ao dobrar a quantidade de metal impregnada sob a perovskita os valores de conversão também aumentassem substancialmente. Entretanto, isto não

ocorreu. O aumento foi irrisório, sugerindo que pequenas quantidade de níquel podem ser usadas para conseguir altas conversões de metano e altas seletividades para H_2 .

Testes de estabilidade foram realizados nas amostras com metal a fim de verificar a eficiência destes catalisadores ao longo do tempo. A amostra contendo 15% em massa de níquel impregnada foi inicialmente avaliada e seus resultados são apresentados na Figura 26.

Em termos de seletividade, de acordo com a Figura 26A, o catalisador apresentou valores em torno de 40% tanto para o H_2 quanto para o CO. O CO_2 apresentou seletividade em torno de 20% e os demais produtos não apresentaram expressividade neste aspecto.

Em termos de conversão, a amostra apresentou boa estabilidade em torno de 50% e a razão H_2/CO próximo de 1, conforme mostrados na Figura 26B. O catalisador foi desativado após 5,5 horas (330 min) de teste

Figura 26: Teste de estabilidade $LaFeO_3$ com 15% de níquel impregnado a 700 °C

Fonte: Autoria própria, 2018.

A avaliação da estabilidade do catalisador com 30% de níquel é apresentada na Figura 27. De modo análogo aos resultados de estabilidade para a amostra dopada com 15% de níquel, foram obtidos valores similares para as seletividade dos produtos. Diferindo apenas em um ligeiro aumento para o hidrogênio, como indicado na Figura 27A. O mesmo foi notado em relação a conversão e razão H_2/CO , conforme a Figura 27B.

Ambas as amostras impregnadas com diferentes teores de níquel mostraram resultados semelhantes. O teste de estabilidade com 30% de níquel impregnado desativou

mais rapidamente. Comparando com a Figura 25, nota-se que a razão H_2/CO ficou em 1,5 o que pode ser atribuído a maior formação de coque.

Figura 27: Teste de estabilidade $LaFeO_3$ com 30% de níquel impregnado a 700 °C.

Fonte: Autoria própria, 2018.

4.2.1 Discussão

Na literatura é possível encontrar um número considerável de trabalhos elucidando os mecanismos de reação da oxidação parcial do metano. Essas reações são governadas pela termodinâmica da reação de equilíbrio, de forma que a oxidação do metano constitui um sistema de equações, praticamente irreversíveis [17], apresentadas a seguir:

Roseno *et al.*(2016) também avaliaram as perovskitas $LaFeO_3$, $LaCoO_3$ e $LaCo_{0,5}Fe_{0,5}O_3$ para oxidação parcial do metano. Embora os autores tenham proposto um mecanismo para a perovskita $LaCoO_3$, de modo análogo, o mesmo pode explicar o comportamento da $LaFeO_3$ [36]. Isto somente é possível devido a forte semelhança horizontal entre o ferro e o cobalto, ou seja, como ambos apresentam a mesma quantidade de níveis de energia, espera-se o mesmo comportamento de seus átomos na camada de valência.

Zhao *et al.*(2017) também exploraram o mecanismo de reação para catalisadores perovskitas $La_{1,6}Sr_{0,4}FeCoO_6$, porém, considerando a reforma a vapor do metano [55]. Assim como Roseno *et al.* (2016), os autores utilizaram os mecanismos de superfície pra explicar a atividade catalítica.

Com base nos mecanismos propostos é possível fazer um paralelo com os catalisadores investigados neste presente trabalho. O pré-tratamento catalítico com redução de H_2 permite que espécies Fe^0 possam ser formadas na superfície da perovskita. De modo que o CH_4 é ativado por Fe^0 , e quando reage com o O_2 da corrente reagente, forma carbono na superfície (coque) e H_2 . Esta etapa é caracterizada pela oxidação total do CH_4 .

Inicialmente ocorre o processo de oxidação total do CH_4 com o O_2 , produzindo CO_2 e H_2O (equação 17), porém, também forma carbono na superfície e H_2 . Em seguida, dá-se a oxidação parcial do CH_4 com o O_2 da rede formando gás de síntese, de modo que a decomposição do CH_4 gera mais deposição de carbono na superfície do óxido.

O carbono formado reage diretamente com o O_2 da corrente reagente, formando, também, CO . O carbono na superfície reage com o oxigênio em fase gasosa para formar CO_2 e CO . O Fe^0 metálico (equação 12) na superfície também pode ser oxidado pelo oxigênio, logo, há formação de espécies de FeO ou pode reagir com CO para formar FeO e C . Parte do óxido de ferro, FeO , reage com o CO na fase gasosa novamente formando Fe^0 e CO_2 metálicos, iniciando o ciclo de acordo a Figura 28 [36]. Esta etapa corresponde a reação $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + H_2$ (equação 15), seguida da reação $CO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow$

$CO_2 + H_2$ (equação 17), cujos resultados apresentados na Figura 21 dão ênfase a esta hipótese.

O H_2 formado na equação 15 proporciona a redução tanto do ferro contido na perovskita quanto do níquel impregnado sobre a mesma, de modo que há espécies Fe^{+3} e Ni^{+3} . Os defeitos na estrutura provocam a migração das espécies Fe^{+3} do *bulk* para a superfície, favorecendo a formação de CO_2 e H_2 (equação 16) nas perovskitas sem níquel. Entretanto ao impregnar o níquel há o favorecimento da equação 15. Os produtos formados nesta reação, CO e H_2 , reagem com o CH_4 e o O_2 vindos da alimentação (equação 17e 19), formando CO_2 e H_2O .

Segundo Zhao *et al.*(2017), a diminuição dos metais ativos e o aumento do O_2 na superfície durante a reação, demonstram que o limite da reação está fixado na superfície da partícula de oxigênio para este mecanismo [55]. Durante a redução do Ni , o O_2 da rede se transfere do *bulk* para a superfície para participar da reação de redução do CH_4 , enquanto íons de Ni^{+3} para Ni^{+2} são transformados no O_2 adsorvido com propriedades mais duradouras [55]. Acredita-se que o H_2 formado seja o responsável por esta redução do CH_4 . Logo, observa-se uma grande quantidade de gás de síntese formada. Isto é devido à concordância da dissociação do CH_4 com a difusão de oxigênio na rede, e a resistência à formação de coque é aumentada efetivamente.

Por fim, no processo de reforma a vapor (equações 20 e 21), os metais intensamente reduzidos se combinam com os diversos sítios ativos na estrutura para quebrar a ligação OH do vapor. As vacâncias de oxigênio podem ser fornecidas imediatamente pelo átomo de O derivado de H_2O . Enquanto isso, os dois átomos de H gerados a partir da quebra de ligação de OH combinam para formar quantidades de H_2 [55].

Os sítios Fe , tendo duas vagas ativas para CO , assim como para a dissociação de sítios H_2 ou Fe com uma vacância coordenada, podem adsorver somente a molécula de CO e, na presença de oxigênio, recuperam a estrutura inicial de $LaFeO_3$ [36]. A Figura 28 ilustra o modelo sugerido.

Figura 28: Mecanismo de reação proposto para LaFeO_3 .

Fonte: Adaptado de Zhao *et al.*, 2017 [55].

O efeito da deposição de carbono sobre a perovskita pode ser observado através da Figura 29. Com exceção da amostra contendo níquel, todas as amostras apresentaram o mesmo aspecto, com a coloração alaranjada mais evidente que a furta-cor, em comparação ao catalisador antes do uso ilustrado na Figura 19. É observado também alguns pontos escurecidos nas amostras, indicando a formação de carbono na superfície.

A amostra com níquel apresentou coloração diferenciada devido a impregnação do metal. Entretanto, por possuir maior atividade catalítica comparada com as demais, e consequentemente uma desativação mais rápida, as possíveis quantidade de carbono formada na superfície do material tornam-se mais evidentes, como ilustrado na Figura 29D.

A Figura 30 apresenta os espectros de Raman para as amostras sem níquel. A estrutura da perovskita não se modificou ao longo das reações, independente das condições do aumento de temperatura de reação e diminuição do tamanho de cristalito. Tais resultados estão em acórdância com os estudos verificados na literatura.

Figura 29: Catalisadores usados após a reação. A) LaFeO_3 a 700°C , B) LaFeO_3 a 750°C , C) LaFeO_3 com banho ultrassônico a 750°C e D) LaFeO_3 com 15% de níquel impregnado a 700°C .

Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 30: Espectros de Raman dos catalisadores em diferentes temperaturas de reação. A) LaFeO_3 a 700°C ; B) LaFeO_3 tratado com banho ultrassônico a 750°C e C) LaFeO_3 a 750°C .

Fonte: Autoria própria, 2018.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foram avaliados o efeito da composição química na estabilidade e a atividade catalítica da perovskita LaFeO_3 com e sem a impregnação de níquel para a reação de Oxidação Parcial de Metano, com objetivo de maximizar a formação de hidrogênio ou gás de síntese.

As análises de DRX apontaram a estrutura ortorrômbica da perovskita, em fase simples. O óxido de níquel encontra-se na superfície não participando da estrutura da perovskita. Os perfis de TPR mostraram as diferentes fases e o grau de redução do metal na superfície do óxido. Enquanto que as análises de TEM permitiram visualizar a distribuição do óxido de níquel nesta superfície, apontando tamanhos de partículas na ordem de 20 nm e 30 nm. Raman demonstrou a presença das diferentes fases e sua análise mostrou a presença de fases isoladas em concordância com os resultados de DRX.

Testes catalíticos mostraram que a perovskita pura de LaFeO_3 é pouco ativa e formou preferencialmente CO_2 e CO e a razão H_2/CO foi maior comparada com os testes catalíticos da perovskita impregnada com Níquel. O catalisador de 15%Ni foi bem mais ativo e estável que o 30%Ni suportados em LaFeO_3 . Este último mostrou desativação mais rápida com o tempo de reação. Com o aumento de temperatura a conversão dos catalisadores de Ni apresentaram altas conversões comparadas com os catalisadores de LaFeO_3 .

Foi proposto um modelo da oxidação parcial do metano com base nos resultados de testes e de caracterização das superfícies, em acordo com a literatura [36,55]. Para melhor entender a formação dos produtos desejados e as possíveis reações paralelas, uma análise de DRX *in situ* e XPS seriam eficientes e forneceria mais detalhes que pudessem melhorar a compreensão do mecanismo proposto.

Considerando a boa estabilidade observada nos catalisadores estudados seria interessante empregá-los em outros processos de reforma e associados com outros materiais. Seria bastante interessante estudar a cinética química e avaliar a influência da fase ativa através de isoconversão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BALAT, M. Possible methods for hydrogen production. **Energy Sources Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. v. 31, n. 1, p. p. 39-50, 2008.
2. NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597-611.
3. BP Statistical Review of World Energy. BP p.l.c. LONDON. 2016.
4. BRASIL. Dados Estatísticos - Produção de gás natural. **Agência Nacional do Petróleo - ANP**, 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>>. Acesso em: 4 abril 2017.
5. BRASIL. **Resolução ANP Nº16 de 17 de junho de 2008**. Agência Nacional do Petróleo – ANP. [S.l.].
6. BRASIL. **Anuário da Associação Brasileira de Indústria química - ABIQUIM**. [S.l.]. 2015.
7. ZHU, J.; ZHANG, D.; KING, K. D. Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses. **Fuel**, v. 80, p. 899 - 905, 2001.
8. AMIN, N. A. S.; YAW, T. C. Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with partial oxidation of methane to syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. n. 12, p. 1789-1798, 2007.
9. ROYER, S. et al. Methane Oxidation over Nanocrystalline LaCo_{1-x}Fe_xO₃: Resistance to SO₂ Poisoning. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 5670 - 5680, 2004.
10. LAGO, R. et al. Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using LnCoO₃ Perovskites as Catalyst Precursors. **Journal of Catalysis**, v. 167, n. 1, p. 198 - 209, 1997.

11. LUXOVÁ, J.; ŠULCOVÁ, P.; TROJAN, M. Study of Perovskites Compounds. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 93, n. 3, p. 823 – 827, 2008.
12. CHOUDHARY, V. R.; MONDAL, K. C. CO₂ reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal-oxide catalyst. **Applied Energy**, v. 83, p. 1024 –1032, 2006.
13. PASSOS, F. B. et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts. **Catalysis Today**, v. 101, p. 23 - 30.
14. SINGHA, R. K. et al. Effect of metal-support interaction on activity and stability of Ni-CeO₂ catalyst for partial oxidation of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 473 – 488, 2017.
15. YORK, A. P. E.; XIAO, T.; GREEN, M. L. H. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. **Topics in Catalysis**, v. 22, p. 345 - 358, 2003.
16. PEÑA, M. A.; GOMÉZ, J. P.; FIERRO, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. **Applied Catalysis A: General**, v. 144, p. 7 - 97, 1996.
17. FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. **Journal of Power Sources**, v. 87, p. 28 – 38, 2000.
18. AASBERG-PETERSEN, K. et al. Natural gas to synthesis gas e Catalysts and catalytic processes. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 3, p. 423 - 459, 2011.
19. AL-SAYARI, S. A. Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas. **The Open Catalysis Journal**, v. v. 6, n. 1, 2013.
20. FIGEN, H. E.; BAYKARA, S. Z. Hydrogen production by partial oxidation of methane over Co based, Ni and Ru monolithic catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 7439 - 7451, 2015.

21. FORNI, L.; ROSSETTI, I. Catalytic combustion of hydrocarbons over perovskites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 38, p. 29 – 37, 2002.
22. KHAJENOORI, M.; REZAEI, M.; NEMATOLLAHI, B. Preparation of noble metal nanocatalysts and their applications in catalytic partial oxidation of methane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 981 – 986, 2013.
23. HU, Y. H.; RUCKENSTEIN, E. Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming. **Advances in Catalysis**, v. 48, p. 297 – 345, 2004.
24. VELASCO, J. A. et al. Catalytic partial oxidation of methane over nickel and ruthenium based catalysts under low O₂/CH₄ ratios and with addition of steam. **Fuel**, v. 153, p. 192 – 201, 2015.
25. LI, D.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 408, p. 1 – 24, 2011.
26. BARROS, B. S. et al. CO₂ reforming of methane over La₂NiO₄/α-Al₂O₃ prepared by microwave assisted self-combustion method. **Applied Catalysis A: General**, v. 378, n. 1, p. 69 - 75, 2010.
27. YOO, J. et al. Hydrogen production by steam reforming of natural gas over butyric acid-assisted nickel/alumina catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 28377 - 28385, 2017.
28. OSMAN, A. I. et al. Enhanced catalytic activity of Ni on α-Al₂O₃ and ZSM-5 on addition of ceria zirconia for the partial oxidation of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 212, p. 68 –79, 2017.
29. PANTALEO, G. et al. Ni/CeO₂ catalysts for methane partial oxidation: Synthesis driven structural and catalytic effects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 189, p. 233 - 241, 2016.

30. GUO, S. et al. Confining Ni nanoparticles in honeycomb-like silica for coking and sintering resistant partial oxidation of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 13, p. 6603 - 6613, 2018.
31. ATTA, N. F.; GALAL, A.; EL-ADS, E. H. Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization and Applications. In: PAN, L.; ZHU, G. **Perovskite Materials**. [S.l.]: [s.n.], 2016. Cap. 4, p. 107 - 151.
32. MEGAW, H. D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. **Proceedings of the Physical Society**, v. 58, n. 2, p. 133, 1946.
33. KHAFAGY, R. M.; EL-KHAWAS, E. H. Controlling the magnetic characters co-existing at the novel nanometric multiferroic $\text{PrAl}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$; $0.0 < x < 0.6$ via an exchange bias interaction to open a new era of applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 606, p. 288 – 297, 2014.
34. TIDROW, S. C. Mapping Comparison of Goldschmidt's Tolerance Factor with Perovskite Structural Conditions. **Ferroelectrics**, v. 470, p. 13 – 27, 2014.
35. VASALA, S.; KARPPINEN, M. $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: A review. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 43, p. 1 - 36, 2015.
36. ROSENO, K. T. C. et al. Investigation of LaCoO_3 , LaFeO_3 and $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites as catalyst precursors for syngas production by partial oxidation of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 18178 - 18192, 2016.
37. DAI, X.; YU, C.; WU, Q. Comparison of LaFeO_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$, and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ perovskite oxides as oxygen carrier for partial oxidation of methane. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 17, n. 4, p. 415 - 418, 2008.
38. KHINE, M. S. S. et al. Syngas production by catalytic partial oxidation of methane over $(\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3})\text{BO}_3$ (A[Ba, Ca, Mg, Sr, and B [Cr or Fe]) perovskite oxides for portable fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 13300 - 13308, 2013.
39. FARHADI, S.; MOMENI, Z.; TAHERIMEHR, M. Rapid synthesis of perovskite-type LaFeO_3 nanoparticles by microwave-assisted decomposition of bimetallic

- La[Fe(CN)₆] $\cdot$ 5H₂O compound. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, p. L5–L8, 2009.
40. TASCA, J. E. et al. Preparation and characterization of CuFe₂O₄ bulk catalysts. **Ceramics International**, v. 37, p. 803 – 812, 2011.
 41. ABAZARI, R.; SANATI, S. Perovskite LaFeO₃ nanoparticles synthesized by the reverse microemulsion nanoreactors in the presence of aerosol-OT: Morphology, crystal structure, and their optical properties. **Superlattices and Microstructures**, v. v. 64, p. p. 148-157, 2013.
 42. AN TIEN, N. et al. Influence of the Preparation Conditions on the Size and Morphology of Nanocrystalline Lanthanum Orthoferrite. **Glass Physics and Chemistry**, v. 34, n. 6, p. 756 – 761, 2008.
 43. GOSAVI, P. V.; BINIWALE, R. B. Pure phase LaFeO₃ perovskite with improved surface area synthesized using different routes and its characterization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, p. 324 – 329.
 44. GALASSO, F. S. **Structure, properties and preparation of perovskites-type compounds**: International series of monographs in solid state physics. [S.l.]: Pergamon Press, 1969.
 45. LEE, W.; YUN, H. J.; YOON, J. W. Characterization and magnetic properties of LaFeO₃ nanofibers synthesized by electrospinning. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 583, p. 320 – 324, 2013.
 46. PHOKHA, S. et al. Structure, optical and magnetic properties of LaFeO₃ nanoparticles prepared by polymerized complex method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 71, n. 2, p. 333 – 341, 2014.
 47. HARON, W.; WISITSORAAT, A.; WONGNAWA, S. Nanostructured perovskite oxides – LaMO₃(M=Al, Co, Fe) prepared by co-precipitation method and their ethanol-sensing characteristics. **Ceramics International**, v. 43, p. 5032 – 5040.
 48. LIMA, S. M.; ASSAF, J. M. Ni–Fe catalysts based on perovskite-type oxides for dry reforming of methane to syngas. **Catalysis Letters**, v. 108, p. 63 - 70, 2006.

49. DIETZ, W. A. Response Factors for Gas Chromatographic Analyses. **Journal of Gas Chromatography**, v. 5, n. 2, p. 68–71, 1967.
50. BELOUS, A. G. et al. Effect of Precipitation Conditions on the Phase Composition, Particle Morphology, and Properties of Iron (III,II) Hydroxide Precipitates. **Inorganic Material**, v. 36, n. 4, p. 343-351, 2000.
51. BARBERO, B. P.; GAMBOA, J. A.; CADÚS, L. E. Synthesis and characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, p. 21-30, 2006.
52. ROSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, n. 1, p. 253 - 290, 1981.
53. SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts**. 3. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2001.
54. ZHAO, K. et al. Perovskite-type oxides $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ for chemical looping steam methane reforming to syngas and hydrogen co-production. **Applied Energy**, v. 168, p. 193-203, 2016.
55. ZHAO, K. et al. Exploration of the mechanism of chemical looping steam methane reforming using double perovskite-type oxides $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeCoO}_6$. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 219, p. 672 – 682, 2017.