

Estudo comparativo entre os métodos de síntese Pechini tradicional e modificado na confecção dos catalisadores LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$

F. E. F. Silva*, F. M. Aquino, M. C. M. F. Silva,

Departamento de Engenharia de Energias Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, Castelo Branco, João Pessoa - PB, 58051-900

email: fabio@cear.ufpb.br*

RESUMO

Uma das formas de obtenção do hidrogênio é a partir da reação de reforma do metano, sendo esta uma reação endotérmica e não-espontânea. A fim de minimizar esta energia utilizam-se catalisadores de níquel que possuem boa seletividade. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar os catalisadores LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ através do método Pechini, fazendo uso do ácido cítrico e etilenoglicol e do Pechini modificado, utilizando a gelatina comestível como agente quelante e polimerizante. Os materiais obtidos foram caracterizados através de difração de raios X (DRX), onde foi observado a formação de picos característicos de estruturas do tipo perovskita e monofásico. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que por ambos os métodos verificou-se porosidade e pós com poucos aglomerados. Na análise de determinação da área superficial específica (BET) os materiais mostraram-se com áreas que estão de acordo com a literatura.

Palavras chave: Reforma do metano, catalisadores de níquel, Pechini, gelatina.

ABSTRACT

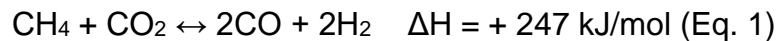
One way of obtaining hydrogen is from the methane reforming reaction, which is an endothermic and non-spontaneous reaction. In order to minimize this energy employ nickel catalysts which show good selectivity. This paper aims to synthesize and characterize LaNiO_3 and $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ catalysts through Pechini method, making use of citric acid and ethylene glycol and modified Pechini using edible gelatin as chelating agent and polymerizing. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), where it was observed the formation of characteristic peaks of the perovskite single phase and structures. The scanning electron microscopy (SEM) showed that for both methods was found to porosity and powder with few agglomerates. In determining analysis of specific surface area (BET) showed the material with areas which are according to the literature.

Keywords: Methane reforming, nickel catalysts, Pechini, gelatin.

1. INTRODUÇÃO

O hidrogênio é considerado como o vetor energético que promoverá a transição do uso de energias provenientes de fontes não renováveis, como o petróleo, para o uso de energias proveniente de fontes renováveis, como as células a combustível [1].

A reação de reforma seca do metano é um processo bastante utilizado para obter hidrogênio em escala industrial, reação entre o metano e o dióxido de carbono formam como produto hidrogênio e monóxido de carbono como mostrado na equação 1, este produto formado é conhecido como gás de síntese [2].



Os catalisadores de óxidos sólidos com estrutura perovskita vem sendo bastante estudado para as reações de reforma do metano, pois seu arranjo estrutural permite uma ótima dispersão dos elementos metálicos e também alta resistência térmica [1,2,3]. Óxidos do tipo perovskita permitem que seu arranjo estrutural seja parcialmente substituído, modificando seu estado de oxidação e também a atividade catalítica do catalisador [4].

O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar os catalisadores LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$, com estrutura perovskita através dos métodos Pechini e Pechini modificado utilizando a gelatina comestível como agente polimerizante.

2. METODOLOGIA

2.1 DESCRIÇÃO DA SÍNTESE

Os catalisadores foram sintetizados pelos métodos Pechini [2,3,6] e Pechini modificado [5], onde na primeira metodologia o ácido cítrico foi diluído em água sob aquecimento de 70 °C e agitação constante por 30 minutos, após este tempo foram adicionados os nitratos sob agitação em intervalos de 30 minutos e, por fim adicionou-se o etilenoglicol e elevou-se a temperatura para

90 °C até a formação de uma resina,. Para o método Pechini modificado, com uso da gelatina foi dissolvida em pequeno volume de água sob aquecimento de 70 °C e agitação constante por 30 minutos, após esse período de tempo adicionaram-se os nitratos em intervalos de 30 minutos, por fim elevou-se a temperatura para 90 °C até a formação de uma resina. Os reagentes utilizados nesta pesquisa estão listados na Tabela 1.

Após a síntese dos catalisadores formaram-se quatro amostras, duas de niquelato de lantânio (LaNiO₃) e duas de niquelato de lantânio dopado com cobalto (LaNi_{0,8}Co_{0,2}O₃)pelos métodos Pechini e Pechini modificado. . Estas amostras foram calcinadas a 350 °C, 5 °C.min⁻¹ e 120 min para que ocorresse a remoção da água e compostos orgânicos presentes nas amostras, posteriormente foram calcinados a 700 °C, 5 °C.min⁻¹ e 240 min, a fim de obter a fase cristalina desejada.

Tabela 1: Lista dos reagentes.

| REAGENTES | FABRICANTE | PUREZA (%) |
|---|------------|------------|
| Nitrato de Lantânio Hexa Hidratado La(NO ₂) ₃ .6H ₂ O | Cromoline | 99 |
| Nitrato de Níquel Hexa Hidratado Ni(NO ₃) ₃ .6H ₂ O | Dinâmica | 99 |
| Nitrato de Cobalto Hexa Hidratado Co(NO ₃) ₃ .6H ₂ O | Vetec | 99 |
| Ácido Cítrico | Dinâmica | 99 |
| Etilenoglicol | Cromoline | 99 |
| Gelatina | Comercial | -- |

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os catalisadores foram analisados no difratômetro da marca *BRUKER* modelo *D2 PHASER* com tubo de Cobre e monocromador, que opera com radiação CuK α a 30kV e 10 mA, com grau de passo de 0,02 °min⁻¹, tempo de passo 0,5 s e variação do ângulo 2 θ de 20 a 80°, para confirmar sua rede cristalina formada, os espectros foram comparados com os padrões JCPDS-ICDD. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram geradas no

microscópio eletrônico da marca ZEISS, modelo LEO 1430, através do sinal de elétrons secundários, a tensão utilizada foi de 10 KV e o aumento (zoom) foi de 5.000 vezes. A área superficial foi analisada de acordo com a metodologia de adsorção de nitrogênio a 196 °C no equipamento da Micromeritics ASAP 2020,

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas das amostras LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ preparados pelos métodos Pechini (P) e Pechini modificado (PM) calcinados a 700 °C por 4 horas são mostradas nas Figuras 3 e 4, respectivamente. A identificação das fases cristalinas revelaram pós monofásicos com estrutura perovskita romboédrica, comprovada a partir das cartas ICSD 00-034-1181 (LaNiO_3), as amostras substituídas apresentaram mesma estrutura cristalina das amostras não substituídas.

A presença das reflexões encontradas são características da estrutura perovskita ABO_3 sendo observadas em todas as amostras do experimento.

A eficácia do método de síntese para obtenção das perovskitas é comprovada quando comparamos os resultados obtidos nesse trabalho com os de outros encontrados na literatura. Os catalisadores LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ sintetizados pelo método Pechini apresentaram estrutura perovskita romboédrica com fase única [2]. Estes mesmos catalisadores foram sintetizados pelo método da combustão apresentando estruturas com única fase nas amostras não substituídas e pequenas formações de outras fase nas amostras substituídas [4]. Quando tais amostras foram sintetizadas pelo método da co-precipitação apresentaram única fase [10].

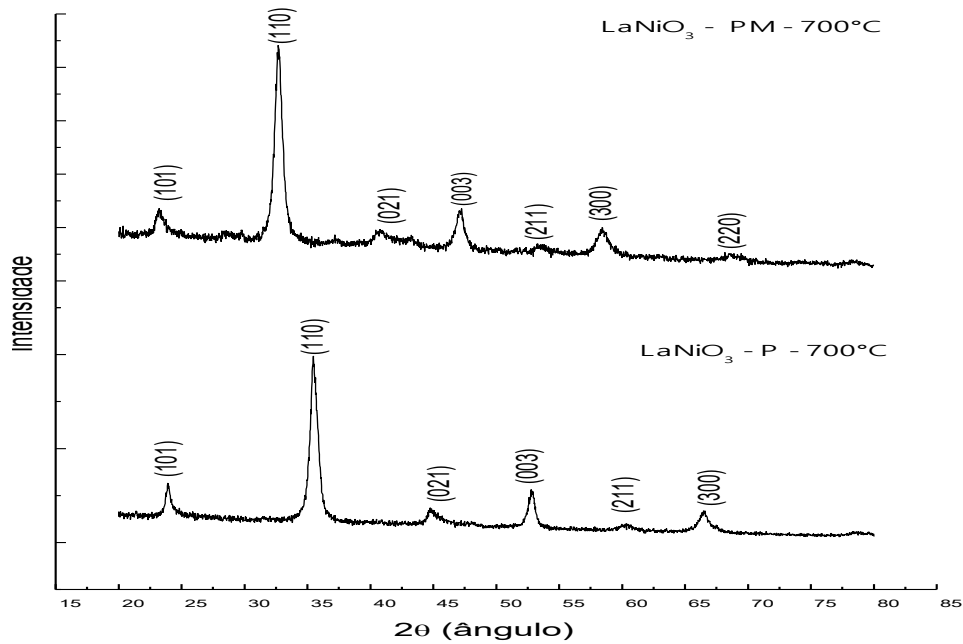


Figura 3: Difratoograma comparado o LaNiO_3 sintetizado pelos métodos Pechini Modificado e Pechini calcinados à 700°C .

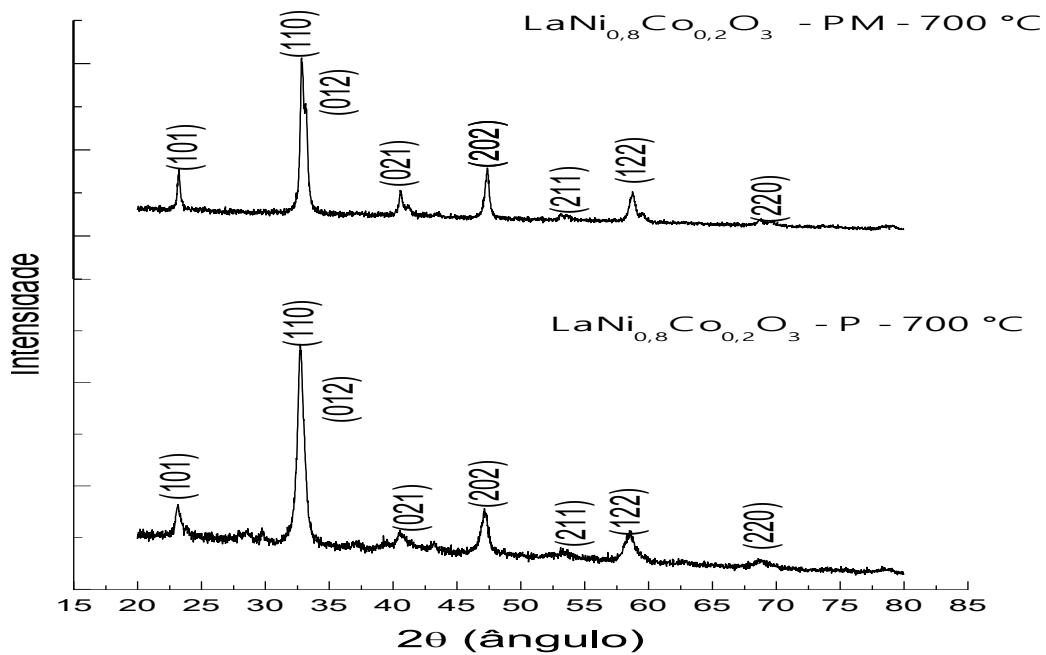


Figura 4: Difratoograma comparado o $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ sintetizado pelos métodos Pechini Modificado e Pechini calcinados à 700°C .

3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ sintetizadas pelo método Pechini modificado como observado na Figura 5, apresentaram morfologia com distribuição uniforme, com alta porosidade e pouca aglomeração, mostrando

que o método produz resultados semelhantes independente da composição química da amostra [3].

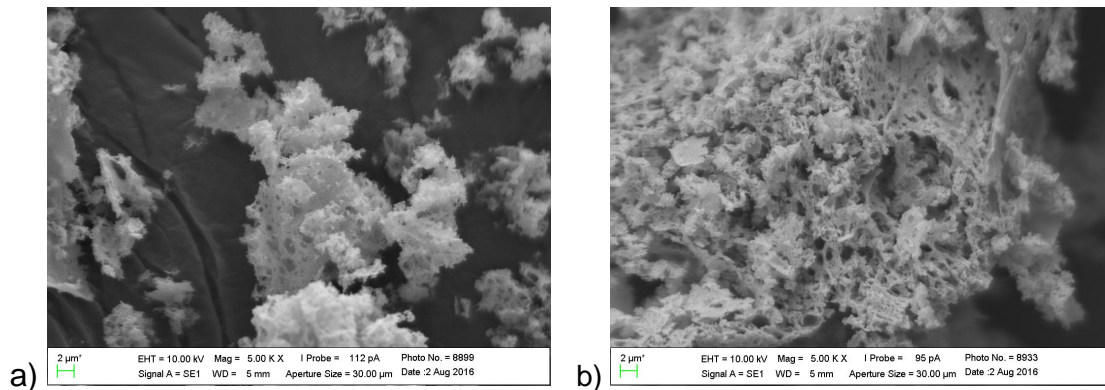


Figura 5: Micrografia a) LaNiO_3 e b) $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ambos calcinados à 700 °C e sintetizados pelo método Pechini Modificado.

As amostras LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ sintetizadas pelo método Pechini apresentaram estruturas lamelares bem definidas, porém com pouca porosidade, como mostra a Figura 6 [2,8].

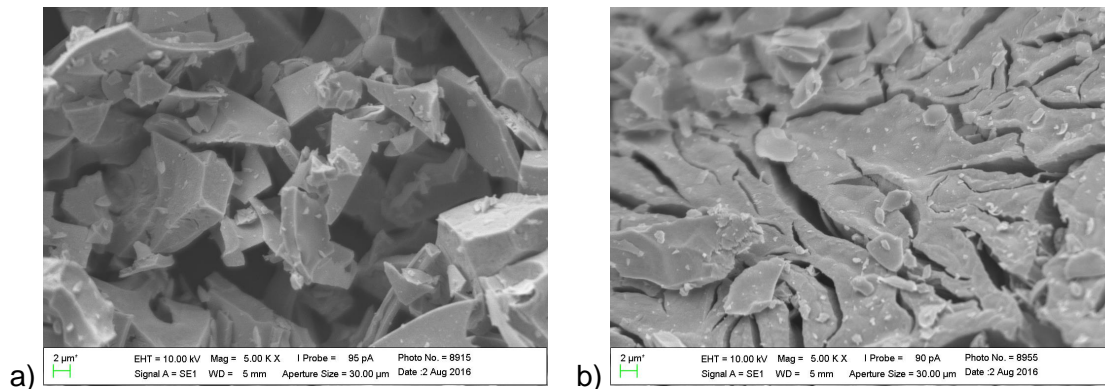


Figura 6: Micrografia a) LaNiO_3 e b) $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ambos calcinados à 700 °C e sintetizados pelo método Pechini Modificado.

3.3 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

As análises de área superficial por adsorção de nitrogênio mostraram que a área superficial e a porosidade dos compostos são apropriados para catálise, em consonância com a literatura [8]. Na Tabela 2 temos os valores obtidos.

Tabela 2: Área superficial

| AMOSTRA | ÁREA SUPERFICIAL BET (m²/g) | ÁREA SUPERFICIAL BET (m²/g) |
|--|---|---|
| LaNiO₃ PM 700 °C | 15.3220 | 10.6 [10] |
| LaNiO₃ P 700 °C | 5.2726 | 3.9 [11] |
| LaNi_{0,8}Co_{0,2}O₃ PM 700 °C | 6.2382 | 4.7 [9] |
| LaNi_{0,8}Co_{0,2}O₃ P 700 °C | 4.1234 | 5.9 [4] |

4. CONCLUSÃO

Os catalisadores LaNiO₃ e LaNi_{0,8}Co_{0,2}O₃ foram sintetizados pelos métodos Pechini e Pechini modificado, onde constatamos que o método Pechini modificado é uma boa alternativa ao método Pechini. O uso da gelatina comercial em substituição ao ácido cítrico e o etilenoglicol torna o método Pechini modificado atrativo, pois diminui o tempo total de execução da síntese e o custo do método.

As análises de difração de raios X mostraram a formação da estrutura perovskita desejada nas duas metodologias de síntese, evidenciando assim que o método Pechini modificado pode ser utilizado para síntese de catalisadores com estruturas bem definidas.

As análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os compostos sintetizados pelo método Pechini modificado obtiveram estruturas com geometria arredondadas e com maior porosidade quando comparado com os compostos sintetizado pelo método Pechini.

As análises de área superficial por adsorção de nitrogênio mostraram valores aproximados aos informados pela literatura, mostrando que os materiais preparados são potenciais catalisadores.

REFERÊNCIAS

- 1- CABALLERO, A. Synthesis and characterization of a LaNiO_3 perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3-4, p.346-353, 12 jan. 2010. Elsevier BV.
- 2- SPECCHIA, S. Catalytic partial oxidation of CH_4 with nickel–lanthanum-based catalysts. **Catalysis Today**, v.171, n.1, p.84-96, ago. 2011. Elsevier BV.
- 3- MOURE, C.; PEÑA, O. Recent advances in perovskite: Processing and properties. **Elsevier: Progress in Solid State Chemistry**, Madrid, v.43, n.4, p.123-148, 08 out. 2015.
- 4- SOUZA, M. M. V. M. Partial oxidation of methane over Ni–Co perovskite catalysts. **Elsevier: Catalysis Communications**. Rio de Janeiro, p. 665-668. dez. 2011.
- 5- AQUINO, F.M. Characterization and thermal behavior of PrMO_3 (M=Co or Ni) ceramic materials obtained from gelatin. **Materials Research Bulletin**, v.47, n.9, p.2605-2609, set. 2012.
- 6- PECHINI, M. P. **Method od preparing lead and alkaline arth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. United State Pattent Office – 3.330.697, July 1, 1967.
- 7- VALDERRAMA, G.; KIENNEMANN, A.; GOLDWASSER, M.r. Dry reforming of CH_4 over solid solutions of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. **Catalysis Today**, v.133-135, p.142-148, abr. 2008. Elsevier BV.
- 8- GALAL, A.; ATTA, N. F.; ALI, S. M. Investigation of the catalytic activity of LaBO_3 (B=Ni, Co, Fe or Mn) prepared by the microwave-assisted method for hydrogen evolution in acidic medium. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v.56, n.16, p.5722-5730, jun. 2011. Elsevier BV..
- 9- TSOUKALOU, A. Dry-reforming of methane over bimetallic Ni–M/ La_2O_3 (M=Co, Fe): The effect of the rate of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ formation and phase stability on the catalytic activity and stability. **Journal Of Catalysis**, p.1-7, abr. 2016. Elsevier BV.
- 10- VAZ, T; SALKER, A. Preparation, characterization and catalytic CO oxidation studies on $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ system. **Materials Science And Engineering: B**, v. 143, n. 1-3, p.81-84, out. 2007. Elsevier BV.

