

Refinamento de Rietveld aplicado a Perovskitas $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$: Estrutura e Potencial Catalítico na *Water-Gas Shift Reaction* (WGSR)

Yasmin M. L. Bueno^{1*}, Filipe K. da S. Naves¹, Leonardo G. Dalazem¹, Thales U. da C. Sobrinho¹, Carlos E. Borba¹, Rodrigo Brackmann², Roberta C. P. R. Domingues³, Helton J. Alves⁴

*Autora correspondente: yasmin-milena@hotmail.com

¹Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Toledo); ²Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Pato Branco); ³Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Curitiba); ⁴Universidade Federal do Paraná (Curitiba).

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste trabalho, sintetizamos perovskitas $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0,5$ e $1,0$) via método de Pechini adaptado, empregando etilenoglicol e glicerol como agentes de esterificação. Essas estruturas futuramente serão empregadas como catalisadores na *Water-Gas Shift Reaction* (WGSR) visando promover a produção de hidrogênio de baixo carbono. As caracterizações realizadas incluem análise térmica e difratometria de raios X (DRX) com refinamento de Rietveld. A análise termogravimétrica confirmou que a calcinação até 700°C é adequada. Por meio da DRX, foi possível identificar a fase LaFeO_3 ortorrômbica nas amostras LaFeO_3 (ET e GL) e $\text{LaFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ (ET e GL), e as fases LaNiO_3 e NiO nas amostras LaNiO_3 (ET e GL). O refinamento de Rietveld, com parâmetros de qualidade χ^2 entre 1,6 e 2,9 e R_{wp} e R_p inferiores a 16%, além da qualidade do refinamento pode-se extrair os parâmetros de rede. Observou-se contração seletiva dos eixos de parâmetro de rede “a” e “c” para as amostras com Ni, e discreta expansão em “a” quando empregado o glicerol, sem afetar significativamente “b”. Os resultados demonstram a viabilidade da rota de síntese rápida, econômica e ambientalmente atraente para produção de catalisadores.

Palavras-chave: Método de Pechine, Produção de H_2 , Refinamento de Rietveld, *Water-Gas Shift Reaction*.

ABSTRACT - In this work, $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ perovskites ($x = 0, 0.5$ and 1.0) were synthesized via a modified Pechini method, using ethylene glycol and glycerol as esterification agents. These structures are intended for future application as catalysts in the Water-Gas Shift Reaction, aiming to promote low-carbon hydrogen production. Characterizations included thermal analysis and X-ray diffraction (XRD) with Rietveld refinement. Thermogravimetric analysis confirmed that calcination to 700°C is appropriate. XRD analysis identified the orthorhombic LaFeO_3 phase in the LaFeO_3 (ET and GL) and $\text{LaFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ (ET and GL) samples, and the LaNiO_3 and NiO phases in the LaNiO_3 (ET and GL) samples. Rietveld refinement, with χ^2 values between 1.6 and 2.9 and R_{wp} and R_p below 16%, enabled simultaneous fitting of the diffraction profiles and extraction of lattice parameters. A selective contraction of the “a” and “c” lattice axes was observed for Ni samples, along with a slight expansion in “a” when glycerol was used, without affecting the “b” parameter. The results demonstrate the feasibility of a rapid, cost-effective, and environmentally friendly synthesis route for the production of catalytic.

Keywords: Pechini method, Hydrogen Production, Rietveld refinement, *Water-Gas Shift Reaction*.

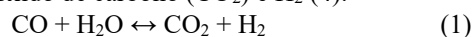
Introdução

O crescente interesse por tecnologias limpas e renováveis destaca o hidrogênio molecular (H_2) como um combustível promissor para a transição energética global (1), pois apresenta potencial para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e mitigar as emissões dos gases de efeito estufa (2). A produção de H_2 a partir da biomassa, em particular, é ecologicamente correta por seu potencial neutro em carbono (1). A produção sustentável de H_2 a partir de biomassa, via digestão anaeróbica e reforma do biogás, gera gás de síntese, uma mistura de H_2 e monóxido de carbono (CO) (3).

O CO pode agir como inibidor em processos catalíticos, além de causar problemas em determinadas aplicações, mesmo em concentrações residuais, exigindo purificação para a obtenção de H_2 com pureza elevada. Nesse cenário, a reação *water-gas shift reaction* (WGSR) torna-se importante pois converter o CO em dióxido de carbono

(CO_2) menos nocivo e, simultaneamente eleva o teor de H_2 , além de permitir modular a razão H_2/CO , integrando purificação e otimização em uma única etapa (3,4).

A Equação 1 representa a WGSR, que é uma reação catalítica relevante, pois permite a conversão de CO e vapor d'água em dióxido de carbono (CO_2) e H_2 (4).



A WGSR caracteriza-se por ser uma reação redox, exotérmica e reversível, o uso de catalisadores é necessário para reduzir a energia de ativação (3,4). Embora seja uma reação catalítica consolidada industrialmente realizada em duas etapas com catalisadores como Fe-Cr e Cu-Zn-Al (5), materiais catalíticos alternativos vêm sendo estudados para aplicações em produção de H_2 em sistemas descentralizadas, devido às diferentes condições e restrições de projeto em pequena escala.

Na busca de novos catalisadores, os óxidos do tipo perovskita (fórmula geral ABO_3) destacam-se como

materiais promissores, devido à sua estrutura cristalina e propriedades ajustáveis (6). Em particular, quando o lantânio (La) está presente nos sítios “A”, há o favorecimento da formação de uma matriz estável, que atua como suporte para exsolução controlada de nanopartículas metálicas presentes nos sítios “B”. As nanopartículas metálicas são termicamente estáveis, homogeneamente dispersas na superfície, melhoram a atividade catalítica e inibem a formação de depósitos de carbono (6,7).

Os metais de transição nos sítios “B”, como o ferro (Fe) ou níquel (Ni) são atraentes devido ao seu baixo custo, alta atividade e natureza não pirofórica (2,6,7). A sinergia entre a matriz de óxido de lantânio e os metais ativos promovem interações metal-suporte que inibem a sinterização das nanopartículas metálicas e geram vacâncias de oxigênio. Estas vacâncias atuam como sítios ativos para a adsorção dissociativa de H_2O e a ativação de CO , etapa importante para os mecanismos redox ou associativos na WGS (7,8).

Diante disso, o La foi selecionado como elemento no sítio “A” no material $LaFe_xNi_{1-x}O_3$, enquanto o Fe atuou como o principal cátion nos sítios “B”, e o Ni também foi introduzido nos sítios “B” como elemento dopante do catalisador. Em catalisadores obtidos a partir de estruturas de perovskitas, não são apenas as mudanças nos elementos utilizados que contribuem para sua atividade catalítica; a introdução de subestequiometrias nos sítios é também fator que pode acarretar mudanças, gerando uma gama ainda maior de possibilidades para otimização das propriedades físico-química (9). Com base nessa premissa, foram sintetizadas perovskitas com três diferentes proporções estequiométricas entre os metais de transição Fe e Ni na estrutura perovskita, sendo $x = 0,0; 0,5$ e $1,0$.

Neste trabalho propõe a síntese de perovskitas do tipo $LaFe_xNi_{1-x}O_3$ pelo método de Pechini com adaptações, no qual serão utilizados etilenoglicol e glicerol como agentes de esterificação. A substituição do etilenoglicol por glicerol, ainda é pouco explorada na síntese de perovskitas. O glicerol, diferente do etilenoglicol que tem origem petroquímica, é um subproduto que pode ser renovável pela rota de produção do biodiesel, sendo classificado como um álcool poli-hidroxilado como o etilenoglicol (9). Essa estratégia busca substituir reagentes convencionais por alternativas mais sustentáveis.

Nesse âmbito, este trabalho objetiva, investigar como o agente complexante influencia a formação das fases cristalinas, além das introduções de subestequiometrias nos sítios “B” da perovskita. Avaliam-se, assim, os efeitos de cada agente sobre as propriedades dos materiais obtidos, com o objetivo de aplicação futura dessas perovskitas como catalisadores na WGS.

Experimental

Sínteses dos catalisadores

Os catalisadores do tipo perovskita $LaFe_xNi_{1-x}O_3$ foram preparados pelo método de Pechini com adaptações.

Primeiramente, soluções individuais aquosas de nitrato de lantânio ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), nitrato de ferro ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) e nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) foram preparadas. Em seguida, essas soluções foram misturadas nas proporções estequiométricas definidas ($LaFe_xNi_{1-x}O_3$ onde $x = 0,0; 0,5$ e $1,0$). Após homogeneização das soluções de nitratos, adicionou-se ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), que atua como agente quelante, em excesso, com proporção molar de 3:1 em relação aos metais. Após, o pH da solução foi corrigido para 4 com hidróxido de amônio (NH_4OH , 28-30% p/v). Então, a solução foi submetida a aquecimento em banho-maria sob agitação enérgica até atingir $60^\circ C$, sendo mantida nessa temperatura por 30 minutos. Posteriormente, foi adicionado etilenoglicol, que atua como agente de esterificação (proporção mássica ácido cítrico:etilenoglicol 1,5:1). Em seguida, a temperatura foi elevada a $95^\circ C$, e o sistema foi mantido nessa condição, permitindo a reação de poliesterificação entre o complexo metálico e o ácido cítrico, formando uma resina polimérica.

A resina polimérica resultante foi transferida para um cadinho de porcelana e acondicionado em estufa a $100^\circ C$ durante 12 horas. Após a secagem, o material foi calcinado empregando as seguintes rampas de aquecimento:

- 1- Da temperatura ambiente até $150^\circ C$, com taxa de $2^\circ Cmin^{-1}$ e de permanência de 5 minutos;
- 2- $150^\circ C$ a $500^\circ C$, com taxa de $5^\circ Cmin^{-1}$ e permanência de 30 minutos;
- 3- 500 a $700^\circ C$ a $2^\circ Cmin^{-1}$ no período de permanência de 180 minutos.

Após a calcinação, o material foi macerado e armazenado em microtubos de laboratórios e encaminhado para as caracterizações.

O mesmo protocolo foi replicado substituindo-se o etilenoglicol por glicerol ($C_3H_8O_3$). Os catalisadores foram denominados $LaFeO_3(ET)$, $LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O_3(ET)$ e $LaNiO_3(ET)$ para os catalisadores em que se utiliza etilenoglicol na síntese, enquanto para os catalisadores desenvolvidos com o uso de glicerol foram denominados $LaFeO_3(GL)$, $LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O_3(GL)$ e $LaNiO_3(GL)$.

Caracterizações dos catalisadores

A análise térmica do polímero precursor ($LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O_3(ET)$) foi conduzida em analisador termogravimétrico da Perkin Elmer, utilizando 7 mg de amostra, que foi aquecida da temperatura ambiente até $900^\circ C$, à taxa de $10^\circ C.min^{-1}$, em atmosfera de ar sintético.

Os difratogramas de raios X foram obtidos com difratômetro Rigaku Mini Flex 600, operando a 40 kV e 15 mA, no intervalo de 10 a 90° com varredura em passos de $0,02^\circ$. A indexação de fases foi realizada comparando os difratogramas obtidos com os padrões do banco JCPDS

(Joint Committee of Powder Diffraction Standards). O refinamento de Rietveld foi realizado com o *software* GSAS com interface EXPEGUI, a fim de determinar as propriedades cristalográficas dos materiais. Utilizou-se o CIF (Crystallography Open Database), código 1561804(10). Para obtenção das informações do refinamento de Rietveld, é necessário que um modelo matemático se ajuste aos difratogramas obtidos de forma a se minimizar uma função objetivo. Nesse trabalho, será empregado o método dos mínimos quadrados não linear para minimizar a função objetivo descrita pela Equação 2 (11).

$$S_y = \sum_i W_i \times (I_{obs} - I_{calc})^2 \quad (2)$$

“ S_y ” representa a função de resíduos a ser minimizada, “ W_i ” corresponde ao fator de ponderação ($W_i=1/I_{obs}$), “ I_{obs} ” é a intensidade observada e “ I_{calc} ”, é a intensidade calculada.

Os critérios numéricos que foram utilizados para avaliar a concordância entre as intensidades observadas e calculadas ao longo do refinamento incluem o fator de perfil “ R_p ” (Equação 3), que é definido com base no número total de pontos “ n ” que serão utilizados no refinamento, “ y_i ” são os dados experimentais, e “ $y_{c,i}$ ” corresponde aos valores calculados (11). Essas mesmas variáveis estão contidas nas equações dos demais parâmetros de qualidade dos refinamentos.

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_{i=1,n} (y_i - y_{c,i})}{\sum_{i=1,n} y_i} \quad (3)$$

As equações a seguir permitem calcular os índices que determinam a qualidade do refinamento realizado. O fator de perfil ponderado (R_{wp}) (Equação 4) possibilita avaliar a convergência do refinamento, por trazer, em seu numerador, a função que está sendo minimizada (11).

$$R_{wp} = 100 \times \left(\frac{\sum_{i=1,n} (y_i - y_{c,i})^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Na Equação 5, do fator de perfil ponderado esperado (R_{exp}), “ n ” representa o número total de pontos utilizados no refinamento e “ p ”, o número de parâmetros refinados, sendo que a diferença $n-p$ define os graus de liberdade do sistema (11).

$$R_{exp} = 100 \times \frac{n - p}{\sum_i w_i y_i^2} \quad (5)$$

Por fim, a Equação 6 refere-se ao qui-quadrado reduzido (χ_v^2), que corresponde ao quadrado da razão entre o fator de perfil ponderado (R_{wp}) e o fator de perfil ponderado esperado (R_{exp}). A razão entre “ R_{wp} ” e “ R_{exp} ” caracteriza um fator de qualidade de ajuste, indicando a precisão do refinamento. Um valor próximo de 1 representa um ajuste estatisticamente ideal (11).

$$\chi_v^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (6)$$

Com base no pico mais intenso dos difratogramas, foram calculados os tamanhos médios dos cristaltos utilizando a equação de Scherrer, Equação 7:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (7)$$

Onde “ d ” é o tamanho médio do cristalito; “ k ” é o fator de forma (assumido como 0,893, devido à forma de interesse ser esférica); “ λ ” é o comprimento de onda da radiação incidente (sendo nesse caso $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$); “ θ ” representa o ângulo de difração e “ β ” correspondente à largura do pico à meia altura.

Resultados e Discussão

Análise Térmica (TG)

A análise térmica da resina polimérica $\text{LaFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3(\text{ET})$ obtida via método de Pechini adaptado foi conduzida com o intuito de compreender o seu perfil de decomposição térmica. Neste contexto, considerando a quantidade significativa de compostos orgânicos presente na resina polimérica, conhecer este perfil permite determinar um protocolo temperatura de calcinação ideal para obtenção da estrutura perovskita.

A Figura 1 apresenta as curvas da análise termogravimétrica (TGA), derivada da análise termogravimétrica (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) obtidas para o polímero precursor da perovskita $\text{LaFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3(\text{ET})$. Observa-se que a perda de massa teve início já à temperatura ambiente e se estendeu até aproximadamente 450°C .

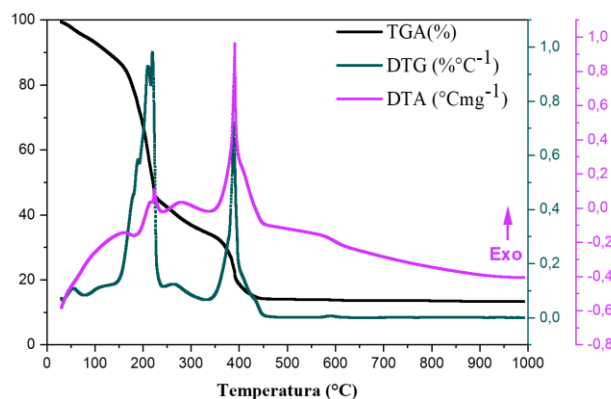


Figura 1. Perfis de perda de massa do polímero precursor da perovskita $\text{LaFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3(\text{ET})$: análise termogravimétrica (TGA, em preto), derivada da análise termogravimétrica (DTG, em verde) e análise térmica diferencial (DTA, em rosa).

Por meio do perfil de DTG, observa-se perda de massa expressiva entre 30 e 340 °C, ocorrendo em múltiplas eventos. Entre 30 e 230 °C, a perda de massa é atribuída à eliminação de água, tanto pela dessorção de água adsorvida superficialmente quanto pelas moléculas de água de hidratação, o que é caracterizada na curva DTA por um evento endotérmico associado (12).

Já a perda de massa que ocorre entre 230 e 340 °C corresponde à decomposição térmica inicial dos grupos orgânicos da resina polimérica, devido à presença de estruturas baseadas em carbono e nitratos resultantes dos materiais precursores e dos agentes quelantes (12).

A última perda de massa significativa observada nas curvas TGA/DTG é registrado entre 340 e 456 °C, e está associado a um intenso sinal exotérmico na curva de DTA. Essa etapa corresponde à decomposição final dos compostos do tipo carbonato, onde há também a queima de materiais orgânicos e a liberação de gases como CO₂ e NO_x resultantes da decomposição dos nitratos (12). Na curva DTA o evento exotérmico pode estar relacionado à oxidação dos elementos La e Fe. Nessa etapa, as estruturas formadas são geralmente óxidos simples, como La₂O₃ e Fe₂O₃, ou perovskitas não estequiométricas (13).

Acima 456 °C, observa-se massa contante nas curvas de TGA e DTG, contudo ainda é possível observar um evento exotérmico na curva DTA referente à cristalização da estrutura da perovskita (12,13) que é confirmado pela análise de DRX apresentada adiante. A ausência de novas perdas de massa até 1000 °C confirma que a calcinação até 700 °C é suficiente para garantir a formação cristalina do óxido e a estabilidade térmica do material final.

Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 2a exibe os padrões dos difratogramas de raios X dos catalisadores sintetizados com etilenoglicol em Figura 2b os catalisadores preparados com glicerol, todos calcinados até 700 °C. Nas amostras LaFeO₃(ET) (bordo) e LaFeO₃(GL) (cinza), os picos de difração estão relacionados ao óxido de lantânio e ferro (LaFeO₃, JCPDS 74-2203), correspondente à estrutura do tipo ortorrômbica (n° 62) e grupo espacial *Pbnm*. Os principais picos dessa fase foram registrados em 22,6° (0 0 2), 32,2° (1 1 2), 39,7° (0 0 2), 46,2° (0 0 4), 57,4° (2 0 4) e 76,6° (1 1 6). O pico de maior intensidade, em 32,2° (1 1 2), é característico da perovskita LaFeO₃, e se sobressai nos difratogramas das amostras LaFeO₃(ET) e LaFeO₃(GL). Esses resultados confirmam a formação efetiva de uma fase única de perovskita LaFeO₃, sem detecção de óxidos simples, como La₂O₃ e Fe₂O₃.

As amostras LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O₃ (ET) (rosa) e LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O₃ (GL) (roxo) também exibiram os mesmos picos da fase LaFeO₃, com pico de maior intensidade situado em 32,2°, apesar da presença do níquel em suas estruturas. Os picos de LaFeO₃ nas amostras LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O₃ (ET e GL) exibem deslocamentos sutis em 2θ em comparação às amostras sem

a presença do Ni (LaFeO₃(ET) e (GL)), o que sugere a substituição parcial de Fe por Ni na estrutura, compatível com a formação de perovskitas dopadas. Vale ressaltar que as amostras LaFeO₃(ET), LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O₃(ET), LaFeO₃(GL) e LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O₃(GL) não apresentaram indícios de fases secundárias, indicando uma calcinação eficiente, corroborando os resultados da análise térmica.

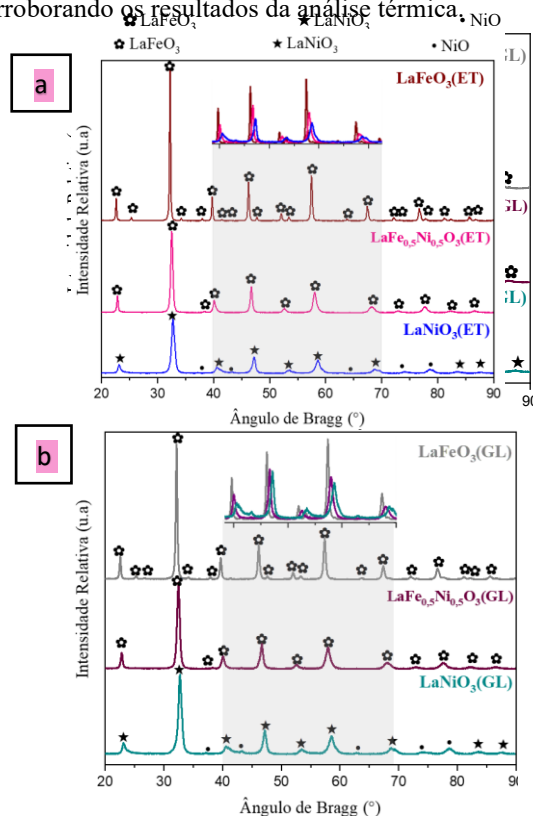


Figura 2. Difratogramas de raios X das perovskitas LaFe_xNi_{1-x}O₃ sintetizadas com (a) etileno glicol e (b) glicerol.

Nas amostras LaNiO₃ (ET) (azul) e LaNiO₃ (GL) (verde), os picos de difração estão relacionados à fase do óxido de lantânio níquel (LaNiO₃, JCPDS 79-2451), correspondente à estrutura do tipo romboédrica e grupo espacial *R-3c*. Os picos característicos referentes à fase LaNiO₃ foram registrados em aproximadamente 23,1° (1 0 1), 32,7° (1 1 0), 40,6° (0 2 1), 47,2° (2 0 2), 53,5° (1 1 3), 58,6° (1 2 2), 68,8° (2 2 0) e 83,3° (2 2 0). Além disso, os difratogramas exibem picos em 36,9° (1 1 1), 43,2° (2 0 0), 62,8° (2 2 0), 73,9° (3 1 1) e 78,6° (2 2 2), atribuíveis à fase óxido de níquel (NiO, JCPDS 47-1049), que possui estrutura cúbica e grupo espacial *Fm3m*.

Para os cálculos do tamanho médio de cristalitos (TC), foi empregada a equação de Scherrer, os resultados são apresentados na Tabela 1. De maneira geral, as amostras exibiram maiores tamanhos médios de cristalito quando o glicerol foi utilizado. Essa diferença foi mais acentuada na LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O₃, do que quando comparadas as diferenças entre as amostras LaFeO₃ com etilenoglicol e glicerol. Além

dessa diferença de tamanho, observa-se que todas as amostras apresentaram elevado grau de cristalinidade, embora as amostras obtidas com etilenoglicol tendem a apresentar picos mais intensos em todos os difratogramas, quando comparadas com as amostras sintetizadas com glicerol, que apresentam picos mais largos e menos intensos, sugerindo uma maior cristalinidade para os materiais produzidos com etilenoglicol. Verifica-se, pois, que a diferença de tamanho e a cristalinidade podem ser resultado da natureza do poliol, do número de grupos hidroxila e das características da matriz polimérica formada (14).

Tabela 1. Tamanho de cristalito e parâmetros de qualidade dos ajustes dos modelos aos dados de DRX dos catalisadores.

Catalisador	TC nm	χ^2	R_{wp}	R_{ewp} %	R_p
LaFeO ₃ (ET)	5,7	1,6	12,0	9,4	8,1
LaFe _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ (ET)	12,6	2,9	15,0	8,8	11,3
LaNiO ₃ (ET)	13,1	-	-	-	-
LaFeO ₃ (GL)	32,0	1,6	12,6	9,8	8,5
LaFe _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ (GL)	16,0	2,9	15,9	9,3	12,3
LaNiO ₃ (GL)	12,9	-	-	-	-

O refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X foram realizados e tiveram como objetivo determinar as propriedades cristalográficas dos materiais sintetizados. Na Figura 3, são apresentados os difratogramas de raios X das amostras refinados pelo método de Rietveld. Os dados experimentais estão apresentados na forma de pontos pretos (I_{obs}), e os modelos matemáticos a eles ajustados estão representados em linha cor de rosa (I_{cal}), o erro, que é a diferença entre os dados experimentais e calculados ($I_{obs} - I_{cal}$), está representado nas linhas azuis. Os valores dos parâmetros de qualidade dos refinamentos são apresentados na Tabela 1.

Os valores de χ^2 para as amostras LaFeO₃(ET) e LaFeO₃(GL) ficaram entre 1,6 e 1,7, e os valores R_{wp} , R_{ewp} e R_p inferiores a 12,7%, o que caracteriza os refinamentos de boa qualidade. Por outro lado, as amostras LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O₃(ET) e LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O₃(GL) apresentaram valores de χ^2 próximo a 2,9, e fatores R_{wp} , R_{ewp} e R_p na faixa entre 8,8 e 15,9%, ainda dentro de limites aceitáveis para considerar o refinamento adequado.

As amostras LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O₃(ET) e LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O₃(GL) em comparação com LaFeO₃(ET) e LaFeO₃(GL), apresentaram um aumento nos valores de χ^2 de aproximadamente 1,6 para 2,9 e R_{wp} de cerca de 12,0% para 15,9%. Esse aumento pode estar relacionado à presença do níquel, que pode causar desordem estrutural na rede de LaFeO₃ e gerar tensões pela diferença de tamanho dos raios iônicos devido a substituição do Ni pelo Fe (15). Indícios dessa possível substituição iônica são sugeridos pelos leves deslocamentos em 2 θ observado em todos os picos de difração, como destacado

na ampliação da Figura 2. No entanto para compreender de forma mais precisa se isso está de fato ocorrendo são necessárias análises complementares, como a espectroscopia Raman.

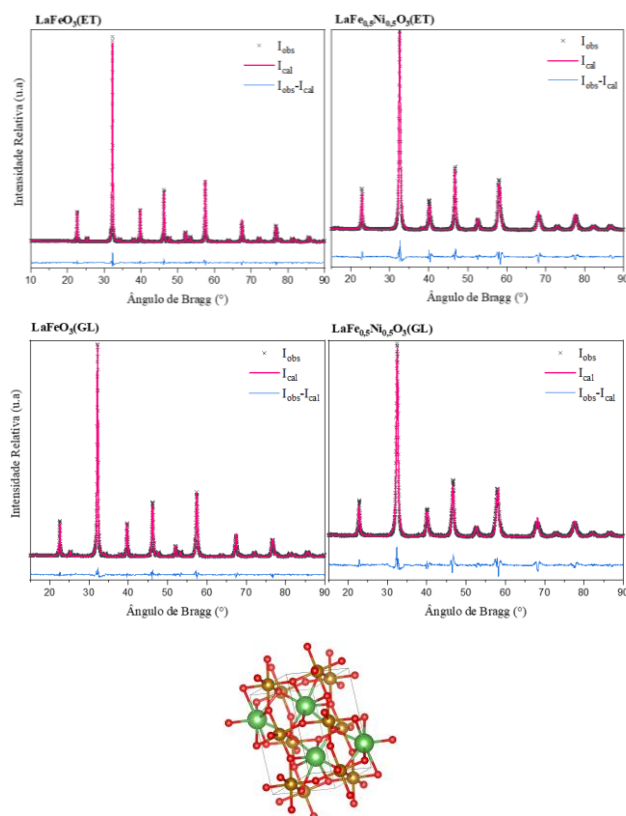


Figura 3. Difratogramas de raios X dos catalisadores refinados pelo método de Rietveld e representação pictórica da estrutura cristalina da perovskita com destaque para os sítios atômicos de La (verde), Fe (amarelo) e O (vermelho) e suas respectivas coordenadas espaciais

Por meio do refinamento de Rietveld, foi possível determinar os parâmetros de rede dos catalisadores, conforme apresentado na Tabela 2. De forma geral, observa-se que a introdução de Ni na estrutura da perovskita provoca uma diminuição dos parâmetros de rede “a” e “c”, enquanto o parâmetro “b” permanece praticamente inalterado. Para LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O₃(ET) versus LaFeO₃(ET), o valor de “a” diminui de 5,5607 Å para 5,5189 Å e “c” de 5,5518 Å para 5,4615 Å, o mesmo ocorre para os parâmetros “a” e “c” sintetizadas com glicerol. Esse encurtamento reflete o menor raio iônico do par Ni²⁺/Ni³⁺ em comparação ao Fe³⁺, o que reduz o volume da célula unitária e aumenta a densidade da rede (16).

Ressalta-se que não foi possível realizar o refinamento de Rietveld para as amostras de LaNiO₃. O motivo dessa limitação ainda está sendo investigado. Dessa forma, os

resultados referentes a essa composição foram restringidos à análise qualitativa.

Tabela 2. Informações cristalográficas das fases identificadas dos difratogramas de raios X dos catalisadores.

Catalisadores	Parâmetro de rede (Å)		
	a	b	c
LaFeO ₃ (ET)	5,56068	7,84225	5,55175
LaFe _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ (ET)	5,51888	7,84276	5,46150
LaFeO ₃ (GL)	5,57653	7,84169	5,55179
LaFe _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ (GL)	5,54301	7,76152	5,48287

Comparando os diferentes agentes de esterificação, o uso de glicerol (GL) tende a gerar um parâmetro “a” ligeiramente maior (5,5765 Å com GL e 5,5607 Å com ET) e manutenção de “c” quase idêntico para a perovskita LaFeO₃(ET). Esse resultado sugere que a estrutura polimérica originada pelo glicerol favorece um crescimento cristalino, gerando cristais ligeiramente maiores no plano “a” (17). O eixo “b” apresenta variações mínimas, indicando que a distorção principal ocorre no plano “a” e “c”, esse comportamento é típico de perovskitas ortorrômbicas a flexibilidade estrutural está diretamente ligada à capacidade de acomodar dopantes sem colapso da fase principal. As perovskitas ortorrômbicas frequentemente exibem distorções nos octaedros BO₆, especialmente quando submetidas a dopagens que alteram os ângulos de ligação B-O-B (18).

Conclusões

A síntese dos catalisadores do tipo perovskita pelo método Pechini adaptado foi bem-sucedida, demonstrando que tanto a escolha do agente de esterificação (etilenoglicol ou glicerol) quanto a substituição parcial de Fe por Ni afetam significativamente as propriedades estruturais dos materiais.

A análise termogravimétrica indicou uma decomposição completa da matriz polimérica antes de 700 °C, validando essa temperatura para a calcinação. A análise de DRX confirmou a formação das fases ortorrômbica (LaFeO₃) e romboédrica (LaNiO₃), enquanto o refinamento de Rietveld permitiu determinar os parâmetros de rede, evidenciando que a introdução de Ni resulta em contrações nos parâmetros de rede “a” e “c”, atribuídas ao menor raio iônico do par Ni²⁺/Ni³⁺ em comparação ao Fe³⁺.

A metodologia se mostrou eficiente, econômica e ambientalmente vantajosa, reforçando a motivação para a continuidade do estudo, que ainda se encontra em estágio inicial.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UNIOESTE, ao Laboratório de Bio-Simulação de Processos, à Central de Análises da UTFPR – PB, ao Laboratório de Materiais e Energias

Renováveis - UFPR Setor Palotina pelo uso das instalações. Agradecemos, ainda, à Fundação Araucária, pelo apoio financeiro ao Projeto NAPI-H₂, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pelo formento à pesquisa.

Referências

1. X. Cao; Y.F. Han; C. Peng; M. Zhu, *ChemCatChem*. **2022**, 14, 200190.
2. W.H. Chen; W.H. Chen; R.Y. Chein; K. Manatura; M. Ghorbani, *Energy Storage*, **2024**, 6, 1–11.
3. L. Dehimi; O. Alioui; Y. Benguerba; K.K. Yadav; J.K. Bhutto; A.M. Fallatah; T. Shukla; M.A. Alreshidi; M. Balsamo; M. Badawi; A. Erto, *Fuel Process. Technol.* **2025**, 267, 108163.
4. P. Ebrahimi; A. Kumar; M. Khraisheh, *Emergent Mater.* **2020**, 3, 881–917.
5. G. Honório, *Latin Am. J. Energy Res.* **2024**, 11, 180–194.
6. T.T.G. de Rezende; O.J. Venturini; J.C. E. Palacio; D.C. de Oliveira; D.J. de S. Santos; E.E.S. Lora; F.B. D. Filho, *Int. J. Hydrogen Energy*. **2025**, 101, 358–378.
7. Q. Yang; G. Liu; Y. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57, 1–17.
8. L. Zhou; Y. Liu; S. Liu; H. Zhang; X. Wu; R. Shen; T. Liu; J. Gao; K. Sun; B. Li; J. Jiang, *J. Energy Chem.* **2023**, 83, 363–396.
9. L. Lindenthal; R. Rameshan; H. Summerer; T. Ruh; J. Popovic; A. Nenning; S. Löffler; A. K. Opitz; P. Blaha; C. Rameshan, *Catalysts* **2020**, 10, 1–14.
10. Crystallography Open Database (COD), 1561804. Disponível em: <https://www.crystallography.net/cod/1561804.html>
11. R. E. Dinnebier; A. Leineweber; J. S. O. Evans, *Rietveld Refinement, De Gruyter*, **2018**.
12. A. Boulahouache; M. Benlembarek; N. Salhi; A. M. Djballah; C. Rabia; M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energy* **2023**, 48, 14650–14658.
13. D. Ç. Ozkan; A. Turk; E. Çelik, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2020**, 24, 04803–8.
14. C. Assis; M. R. Meneghetti; M. Simoni; T. V. Santos; D. B. A. Pryston; P. Meneghetti, *Catal. Today* **2021**, 379, 62–69.
15. H. Falcón, A. E. Goeta; G. Punte; R. E. Carbonio, *Crystal Structure Refinement and Stability of LaFe_xNi_{1-x}O₃*. *Journal of Solid State Chemistry*, 133, 2, **1997**.
16. P. Steiger; I. Alxneit; D. Ferri, *Acta Mater.* **2019**, 164, 568–576.
17. D. Navas; S. Fuentes; A. Castro-Alvarez; E. Chávez-Ángel, *Gels* **2021**, 7(4), 275.
18. A. Cammarata; J.M. Rondinelli, *J. Chem. Phys.* **2014**, 141, 114704.