

Impacto das distorções estruturais de perovskitas $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ sobre o desempenho catalítico na tri-reforma do metano

Gabriela Mota Bertoldo^{1*}, Rita de Cássia Freitas Bezerra¹, Alcineia Conceição Oliveira^{1*}, Elisabete Assaf², Alessandra Lucredio², Enrique Rodriguez-Castellón³, Gilberto Dantas Saraiva⁴

¹Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, 940, Fortaleza, Ceará, Brasil, gabrielamotab@alu.ufc.br

²Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 13566-590, São Carlos, São Paulo, Brasil.

³Departamento de Química Inorgânica, Facultad de Ciencias, Instituto Interuniversitario de Investigación en Biorrefinerías I3B, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Espanha.

⁴Faculdade de Educação Ciências e Letras do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, Quixadá 63902-098, Brasil.

Resumo/Abstract

Perovskitas do tipo $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) foram sintetizadas pelos métodos sol-gel e combustão assistida por agente quelantes. Os sólidos obtidos foram modificados com Pt ou Pd para se avaliar o impacto das distorções estruturais de perovskitas sobre o desempenho catalítico na tri-reforma do metano (TRM). As fases LaNiO_3 e LaAlO_3 , além da perovskita dupla $\text{La}_2\text{NiAlO}_6$ foram formadas em todos os sólidos com características morfológicas, texturais e superficiais similares, independentemente do método de síntese. Os defeitos vacantes bem como as espécies Ni^{2+} na superfície das perovskitas resultou na quimissorção dos substratos oxigenados da reação, nas amostras obtidas pelo método sol-gel, resultando em elevadas conversões a metano, CO_2 e melhoria na produção de hidrogênio.

Palavras-chave: dupla-perovskitas, estrutura, $\text{La}_2\text{NiAlO}_6$, sol-gel, quelação, tri-reforma.

Perovskite type $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) were synthesized by the sol-gel and chelating agent assisted combustion methods. The solids were modified by Pt or Pd to evaluate the impact the structural distortions of the perovskites on the catalytic performance in methane tri-reforming (TRM). The LaNiO_3 and LaAlO_3 phases, besides the $\text{La}_2\text{NiAlO}_6$ double perovskite were formed over all solids with similar morphological, textural and surface features, independently of the synthesis method. The vacant defects as well as the surface Ni^{2+} species resulted in the oxygenated substrate chemisorption of the reaction in the sol-gel obtained samples, resulting in high methane and CO_2 conversions, and the improvement in the hydrogen production.

Keywords: double perovskite, structure, sol-gel, $\text{La}_2\text{NiAlO}_6$, chelating, tri-reforming

Introdução

As perovskitas lamelares são um grupo de materiais não-estequiométricos com estrutura do tipo ABO_{3-x} , em que A indica um elemento terra rara e/ou metal alcalino terroso enquanto B constitui-se de metal de transição (1). Os materiais LaAlO_3 (LAO) e LaNiO_3 (LNO) adotam a estrutura de perovskitas cúbicas ideais, de modo que o aluminato de lantânio sofre transição de fase, adotando a simetria romboédrica, enquanto o niquelato de lantânio passa a fase hexagonal ou triclinica, em elevadas temperaturas (2,3). As distorções estruturais também podem ser provocadas por dopagem, transições eletrônicas ou outras modificações nas rotas sintéticas, as quais geram defeitos vacantes, defeitos aniônicos e transições eletrônicas favorecendo a atividade catalítica (4,5).

Adicionalmente, as distorções estruturais determinam a reatividade desses sólidos para atuar como catalisadores em reações envolvendo evolução e redução de oxigênio, fotocatalisadores, ou ainda, suportes para catalisadores em reações de reforma catalítica (1,6-8). Isso se deve às características cristalográficas, tipo de ligação, bem como o ordenamento e estrutura defeituosa causada pelas distorções nos sítios octaédricos das fases LAO e LNO, constituindo

estruturas de baixa simetria (7,9). Considerando que os átomos de oxigênio da rede (O^{2-}) superficiais de LAO e LNO podem mudar de eletrofílicas para nucleofílicas durante as reações de reforma, observa-se que os reagentes são quimisorvidos nas vacâncias e oxidam o metano ou formam uma superfície eletrofílica O^{2-} capaz de gerar produtos (5,7).

Em um outro contexto, a transformação de perovskitas simples, com sítios A ocupados de forma randômica em perovskitas duplas ordenadas forma materiais do tipo $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_{6-\delta}$, em que A = terra rara, A' é um metal alcalino terroso, B e B' são metais de transição formam duplas perovskitas (1). A Figura 1 ilustra a estrutura de uma dupla perovskita, na qual o cátion A e A' se encontra no centro da célula unitária, coordenado por 12 átomos de oxigênio, enquanto os cátions B e B' arranjam-se, em colunas, cada um coordenado por 6 átomos de oxigênio, formando octaedros. A Figura 1 ilustra o arranjo idealizado de octaedros de Ni (roxo) e Al (cinza), distribuídos de forma ordenada, com cátions de lantânio (verde). Dentre as duplas perovskitas, $\text{La}_2\text{NiAlO}_6$ (LNA) vem sendo investigada em reações de reforma de hidrocarbonetos, em decorrência das propriedades tais como estrutura aberta, estabilidade

térmica e acidez e basicidade superficiais, fatos que a torna versátil para tecer relações estrutura-atividade nas reações avaliadas (8,10). Relata-se que adição de Al em LNO, para formar a perovskita LNA, dilui as espécies de Ni reduzindo a sinterização durante a redução dos catalisadores favorecendo o desempenho catalítico (11,12).

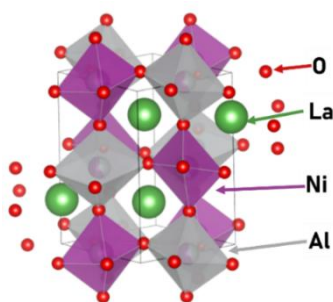


Figura 1. Estrutura cúbica ideal, representativa de uma perovskita do tipo LaNiAlO_6 .

Embora haja consenso que as distorções estruturais de perovskitas LNA e LNO possam causar a formação de exossoluções constituídas de espécies ativas de Ni durante a reforma catalítica (13,14), não há relatos na literatura aberta sobre a atuação das distorções estruturais na dupla perovskita LNA na tri-reforma do metano (TRM).

Portanto, o objetivo deste trabalho é sintetizar perovskitas duplas LNA, com vistas a avaliar os impactos das distorções estruturais sobre a reação de TRM. A estratégia adotada baseia-se no fato de que os métodos sol-gel e combustão assistida por agentes quelantes, associadas as condições de pré-tratamento, podem resultar no ajuste da quantidade de O^{2-} afetando o desempenho catalítico durante a TRM.

Experimental

Síntese das duplas perovskitas

As duplas perovskitas foram sintetizadas pelos métodos de combustão assistida por agente quelante e sol-gel, baseadas na literatura (10,12), com modificações. A combustão assistida por agentes quelantes foi empregada através do uso de soluções aquosas dos nitratos de lantânio, níquel e alumínio, dissolvidos em 50 mL de água deionizada, na proporção molar 2:1:1. Após o preparo das soluções, o ácido oxálico, utilizado como agente quelante, foi adicionado a um béquer, sob agitação, juntamente com as soluções precursoras dos metais, na proporção molar de 2:1. Em seguida, a solução coloidal viscosa de cor esverdeada foi envelhecida durante 24 horas a temperatura ambiente, de forma a obter um precipitado verde. Sequencialmente, o precipitado foi lavado, seco e calcinado a 850°C por 6 horas sendo nomeado de LNAP. O termo LNA representa a dupla perovskita enquanto P indica método de síntese por combustão assistida por agente quelante.

No caso da utilização do método sol-gel, as soluções aquosas dos nitratos de lantânio, níquel e alumínio na proporção molar 2:1:1 foram também preparadas. As soluções precursoras dos metais foram, posteriormente adicionadas a uma solução aquosa 20 mmol. L^{-1} de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e outra solução de aquosa de polivinilpirrolidona (PVP), perfazendo a concentração de 50 g L^{-1} . A solução coloidal obtida foi envelhecida, sob agitação contínua, e o pH foi ajustado em 7, através de uma solução de hidróxido de sódio 5 mol L^{-1} . O gel formado foi, em seguida, submetido ao tratamento hidrotérmico a 180 °C por 48 horas. Posteriormente, o sólido formado foi seco e calcinado a 850 °C por 6 horas, sendo o denominado de LNAS. O termo S indica a síntese pelo método sol-gel.

Os sólidos LNAS e LNAP foram usados como suporte e submetidos a impregnação úmida utilizando o volume de 2,7 mL das soluções de 1% de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ ou 1% de Pd ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$)₂ para 1 g de sólido. Os catalisadores resultantes foram então nomeados de Pt/LNAP, Pd/LNAP, Pt/LNAS e Pd/LNAS.

Caracterização

Os difratogramas de raio-X foram obtidos em um PanAnalytical X'Pert Pro, operando com radiação monocromática de Co K α (0,1789 nm), sob tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 40 mA. O refinamento de Rietveld foi utilizado para determinação da estrutura cristalina e parâmetros estruturais. O tamanho do cristalito foi calculado pela equação de Debye-Scherrer, através do pico em $2\theta = 40^\circ$ (112), considerando uma geometria esférica. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um Jobin-Yvon T64000 equipado com uma fonte de excitação a 514 nm proveniente de um laser de Ar. Os espectros Raman foram coletados na faixa de 200-900 cm^{-1} . As análises de fisissorção de nitrogênio foram conduzidas, a -196 °C, utilizando 100 mg de amostra previamente desgasificada, em um ASAP 2420. O modelo de BET utilizou a faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,6. A análises termogravimétricas de redução a temperatura programada (TPR- H_2) foi conduzida em um equipamento Micromeritics Autochem III, através de uma mistura gasosa de 10% H_2/Ar sob vazão contínua de 30 mL min^{-1} . O consumo de hidrogênio foi analisado em uma faixa de temperatura de 40-1000 °C. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi realizada em um VersaProbe II, através do uso de radiação monocromática de Al K α . O equipamento operou sob tensão de 15 kV e 52,8 W. As energias de ligação foram calibradas com base no espectro de C 1s a 284 eV.

Tri-reforma do metano (TRM)

As avaliações catalíticas na reação TRM foram realizadas em um reator de leito fixo, ao qual 100 mg de sólido e 400 mg de malha de quartzo foram inseridos entre duas camadas de lã de quartzo. A ativação dos catalisadores foi realizada, previamente aos testes catalíticos, a 800 °C, sob 30 mL min^{-1} .

¹ de vazão de H₂ durante 1 h. Posteriormente, os reagentes gasosos foram introduzidos no sistema com a composição molar de 3:1:0,1:0,5:2 de CH₄: CO₂: H₂O: O₂:N₂ a pressão atmosférica. O vapor d'água foi inserido no sistema reacional, por meio do uso de água líquida, introduzida em uma câmara pré-aquecida com o uso de uma bomba, onde foi vaporizada a 180 °C. A velocidade espacial horária do gás (GHSV) de 48,000 mL g⁻¹ h⁻¹ foi utilizada. A reação foi conduzida por 300 minutos, sob regime isotérmico. A análise dos produtos foi realizada por um cromatógrafo a gás (Varian GP 3800) equipado com TCD. Os resultados foram avaliados em termos de conversão de metano (C_{CH_4}), dióxido de carbono (C_{CO_2}), rendimento de hidrogênio (R_{H_2}) produção de gás de síntese (H₂/CO), atividade catalítica e TOF (Eq. 2-7).

$$C_{CH_4} (\%) = \frac{n_{CH_4}^E - n_{CH_4}^S}{n_{CH_4}^E} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$C_{CO_2} (\%) = \frac{n_{CO_2}^E - n_{CO_2}^S}{n_{CO_2}^E} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

$$R_{H_2} = \frac{n_{H_2}^S}{n_{CH_4}^E} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{n_{H_2}^S}{n_{CO}^S} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\text{Atividade (mols}^{-1} \text{g}^{-1}) = \frac{C_{CH_4} \cdot F_{CH_4}^E}{m_{cat}} \times 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\text{TOF (s}^{-1}) = \frac{C_{CH_4} \cdot F_{CH_4}^E}{(m_{cat} \cdot C_{metal} \cdot D_{metal}) / PM_{metal}} \times 100 \quad (\text{Eq. 7})$$

nX^E : quantidade em mols do reagente que entra no sistema;
 nX^S : quantidade em mols do reagente que sai no sistema;
 FX^E : vazão do reagente que entra no sistema; m_{cat} , massa de catalisador; C_{metal} , concentração de sítios metálicos; D_{metal} a dispersão metálica e PM_{metal} peso molecular do sítio metálico.

Resultados e Discussão

Propriedades estruturais

Os difratogramas de raio-X (Figura 2a) indicam materiais cristalinos com picos característicos de perovskita trigonal, cujo grupo espacial é $R\bar{3}c$. Tanto o fator do perfil ponderado (R_{wp}) quanto como o esperado (R_{exp}) quanto o observado ajustam-se em boa concordância para a estrutura cristalina LaNiO₃ com valores próximos a 1,70, confirmando a presença da estrutura tensionada e distorcida trigonal, em todos os sólidos. Os valores refinados dos parâmetros de rede para a cela unitária são $a = b = 5,4615$ Å e $c = 13,1777$ Å. Nota-se também que a fase LaAlO₃ de simetria cúbica, utilizada como padrão ($a=b=5,3646$, $c=13,1095$; ICSD 191409), encontra-se em posições similares a LaNiO₃, indicando que ambas as fases estão presentes nos sólidos. As amostras Pt/LNAS e Pd/LNAS apresentam picos característicos da fase de dupla perovskita La₂NiAlO₆ (estrutura romboédrica, grupo espacial $R\bar{3}c$). Como o raio atômico de Al³⁺ (0,54 Å) é menor que aquele do íon Ni²⁺ (0,61 Å), os sítios catedrais ocupados por Ni em

LaNiO₃ são substituídos por Al para formar a dupla perovskita LNA, representada por La₂NiAlO₆ (12). Por outro lado, Pt/LNAP e Pd/LNAP, sintetizadas pelo método de combustão assistida por agente quelante, demonstram a existência das fases La₂NiO₄ (ICSD 34957) e La₂O₃ (ICSD 56771), além da fase de perovskita romboédrica LNA.

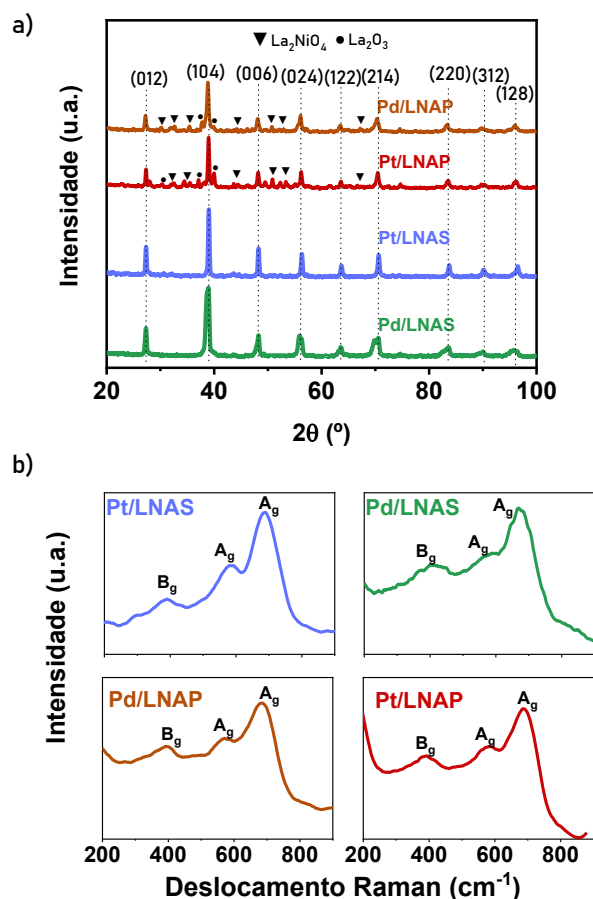


Figura 2. (a) Difratogramas de DRX e (b) Espectros Raman das amostras sintetizadas.

A Tabela 1 mostra que os parâmetros de rede para Pt/LNAS sintetizada pelo método sol-gel são $a = b = 5,4256$ Å e $c = 13,1704$ Å, com um tamanho de cristalito de 23,7 nm. Para Pt/LNAP, os parâmetros obtidos são $a = b = 5,3997$ Å e $c = 13,1530$ Å apresentando tamanho de cristalito 11,6 nm. Observa-se que os parâmetros de rede aumentaram, em comparação ao padrão La₂NiAlO₆, sugerindo a expansão, do volume da cela unitária devido a acomodação dos dois cátions simultaneamente na estrutura da perovskita, em concordância com trabalhos anteriores (14,15).

A formação das fases acima, através dos distintos métodos de síntese é esperada do ponto de vista termodinâmico em elevada das temperaturas (16,17). A rota sintética sol-gel adota o uso de surfactantes tais como o CTAB usado neste trabalho, formando camadas empilhadas e intercaladas com cátions di e trivalentes resultando na fase LaNiO₃, também denominada de Ruddlesden–Popper (16).

Esta última pode sofrer reações no estado sólido em elevadas temperaturas, na presença de Ni obtendo as fases La_2NiO_4 e NiO (17). Alternativamente, as reações na presença de alumínio ou lantânio formam as fases LaAlO_3 , La_2O_3 ou a própria perovskita dupla $\text{La}_2\text{NiAlO}_6$ (12,13). Além disso, espécies de Pd e Pt não são observadas nos difratogramas pelo fato de que estão finamente dispersas sobre os suportes; portanto, encontram-se abaixo do limite de detecção da técnica de DRX.

Tabela 1. Parâmetros de rede refinados das perovskitas sintetizadas.

Parâmetro de rede	$\text{La}_2\text{NiAlO}_6^a$	Pt/LNAS	Pd/LNAS
a (Å)	5,4024	5,4256	5,3997
b (Å)	5,4024	5,4256	5,3997
c (Å)	13,1640	13,1704	13,1530
Dimensão de cristalito (nm)	-	23,7	11,62

^a ICSD 79861

No tocante ao método de combustão assistida por agente quelante, a rota de síntese é derivada do método sol-gel, no qual ocorre a formação das espécies de oxalato de Ni e Al, além de outras espécies aquosas contendo Al e La. Os precursores dessas espécies sofrem reações no estado sólido, durante o tratamento térmico, na presença de ar, resultando em sólidos de baixa cristalinidade (18), em concordância com as medidas de DRX.

A espectroscopia Raman confirma os dados cristalográficos, de modo que os espectros Raman (Figura 2b) apresentam bandas largas com vibrações relativas as fases das perovskitas. A teoria de grupo para niquelados de terra rara e aluminatos de lantânio com estrutura de perovskita romboédrica, LaRO_3 ($R=\text{Al}$, Ni ou ambos) apresentam cinco modos vibracionais ($A_{1g} + 4 E_g$) em torno de 100 (A_{1g}), 160 (E_g), 215 (A_{1g}), 398 (A_{1g}) e 417 cm^{-1} (A_{1g}) (19). As bandas Raman observadas para todas as amostras são largas e intensa em 698 cm^{-1} , o que é atribuído ao alongamento simétrico dos modos de fônons A_{1g} (19). Nota-se também que as distorções octaédricas em LaNiO_3 e LaAlO_3 causada pela elevada temperatura de calcinação provoca uma transição da fase cúbica para romboédrica ou monoclinica. Como os espectros apresentam curvas similares, a presença de Ni^{2+} em NiO cúbica na superfície com modos em 370 cm^{-1} (E_g), e os modos T_{2g} em 595 e 419 cm^{-1} enquanto a banda intensa em 795 cm^{-1} associa-se ao modo A_{1g} (20). Os resultados de espectroscopia Raman corroboram com as fases observadas por DRX.

Propriedades morfológicas, texturais, superficiais e redox

A morfologia das amostras é investigada através de MEV. O sólido Pd/LNAP exibe morfologia em forma de agulhas enquanto Pt/LNAP mostra bastões emaranhados. No caso de Pd/LNAS e Pt/LNAS os agregados constituídos de partículas são atribuídos as elevadas temperaturas de calcinação (Figura 3). As propriedades texturais indicam que as isotermas de adsorção/dessorção de Pt/LNAS e

Pt/LNAS são do tipo II com histerese do tipo H_3 observado em pressões relativas entre 0,7 e 0,9 (Figura 3). O tipo de histerese relaciona-se a presença de materiais micro e mesoporos conforme esperado pelo método sol-gel (4).

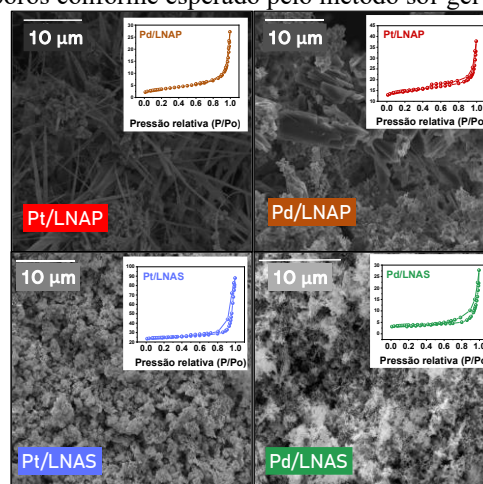


Figura 3. Micrografias de MEV das perovskitas modificadas com alumínio e isotermas de fissiorção de nitrogênio.

As áreas superficiais específicas variam de $11\text{-}17 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Tabela 2), em razão da elevada temperatura de calcinação favorecendo a formação de partículas relativamente grandes. Outro fator pode ser a dispersão de espécies de Pt e Pd diminuindo os valores das propriedades texturais. Os diâmetros variam entre 2 e 50 nm, indicando materiais micro e mesoporosos (20).

Tabela 2. Propriedades superficiais dos materiais sintetizados: Área, consumo de hidrogênio e dispersão de partículas.

Amostra	Área BET ^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Consumo de H_2 ^b (mmol g^{-1})	Dispersão de partículas ^c
Pd/LNAP	12	3,1	0,1
Pt/LNAP	11	4,5	0,2
Pt/LNAS	17	3,9	0,2
Pd/LNAS	18	2,3	0,3

^a Calculado pelo método BET, ^b Análise de TPR, ^c Quimissorção de CO.

Os estados de oxidação das amostras são obtidos a partir dos espectros de XPS. A Tabela 3 mostra as energias de ligação dos níveis $\text{Al } 2p$, $\text{La } 3d_{5/2}$, $\text{Ni } 2p$, $\text{O } 1s$ e $\text{Pt } 4d_{5/2}$ e razão das Ov/O_R oriundos da deconvolução dos espectros de XPS das perovskitas. Destaca-se que o nível $\text{Al } 2p$ tem energia de ligação em torno de 74 eV, em todas as amostras, relativo as espécies Al^{3+} oriunda das ligações Al-O-Ni e Al-O-La (11). O nível $\text{La } 3d_{5/2}$ mostra energias de ligação em torno de 834,8 e 837,6, as quais apontam a espécie La^{3+} em todos os sólidos (9,13). Devido à sobreposição entre as energias de ligação de $\text{La } 3d_{5/2}$ e $\text{Ni } 2p_{3/2}$, o nível $\text{Ni } 3p$ deconvoluido em torno de 66,6 eV e 69,1 eV revela as espécies de Ni^{2+} e Ni^{3+} , respectivamente (9). Esse fato indica que a fase LaNiO_3 encontra-se presente na superfície de todos os sólidos. A área do pico referente ao estado de oxidação Ni^{2+} é maior nos sólidos Pt/LNAP e Pd/LNAP,

confirmando a ocorrência da fase La_2NiO_4 ou NiO . Atribui-se ao duplete $\text{Pd } 3d_{5/2}$ - $\text{Pd } 3d_{3/2}$ as energias de ligação em torno de 336 e 342 eV, as quais foram associadas as espécies Pd^{2+} e Pd^{4+} oriundos de PdO_x (21).

Tabela 3. Energias de ligação dos níveis $\text{Al } 2p$, $\text{La } 3d_{5/2}$, $\text{Ni } 2p$, $\text{O } 1s$ e $\text{Pt } 4d_{5/2}$ e razão das vacâncias de oxigênio sobre e oxigênio de rede ($\text{O}^{\text{V}}/\text{O}^{\text{R}}$) oriundos da deconvolução dos espectros de XPS das perovskitas.

Amostra	Al 2p	La 3d _{5/2} (eV)	Ni 3p (eV)	O 1s (eV)	Pd 3d (eV)	Pt 4d _{5/2} (eV)	O v/OR
Pd/LNAP	74,1	834,8 837,6	67,6 68,1	529,2 531,0	336,3 341,7	-	0,6
Pt/LNAP	74,0	834,7 837,4	67,8 68,0	529,3 531,9		316,1 317,9	0,7
Pt/LNAS	74,0	834,6 837,5	66,6 69,6	529,1 531,8		315,1 317,5	1,1
Pd/LNAS	74,2	834,8 837,4	66,7 69,1	528,9 531,2	336,9 342,0	-	0,9

O subnível $\text{Pt } 4d_{5/2}$ apresenta energia de ligação em torno de 315,0 e 317,5 eV, associados aos estados de Pt^0 e Pt^{2+} em PtO_x (22). A amostra Pt/LNAP mostra deslocamento para maiores valores de energia de ligação sugerindo uma forte interação entre as espécies de Pt e o suporte. As energias de ligação de $\text{O } 1s$ surgem em 529 eV e 531 eV, atribuídos ao oxigênio da rede (O^{R}) e ao oxigênio quimissorvido em oriundo de vacâncias na estrutura (O^{V}), respectivamente (22). As razões $\text{O}^{\text{V}}/\text{O}^{\text{R}}$ obtidas para os sólidos Pd/LNAS e Pt/LNAS são 0,9 e 1,1 enquanto Pt/LNAP e Pd/LNAP tem $\text{O}^{\text{V}}/\text{O}^{\text{R}}$ próximos a 0,7 e 0,6, revelando que as amostras obtidas pelo método sol-gel possuem mais sítios vacantes. O comportamento das amostras em atmosfera redutora é analisado através de TPR- H_2 (Figura 4). As espécies PtO_x ou PdO_x dispersas sobre as perovskitas reduzem-se entre 150-200°C (21,22). Os picos de redução são deslocados para 220-230°C em Pt/LNAS e Pd/LNAS, provavelmente devido à forte interação entre PtO_x ou PdO_x dispersos nos suportes. O pico em 385-420 °C corresponde à redução das espécies de Ni^{2+} (observadas por XPS) em fraca interação com o suporte. Especificamente, Pt/LNAS possui ombros e picos em altas temperaturas devido a presença das espécies Ni^{2+} e Ni^{3+} (observadas por XPS) em LaNiO_3 ou $\text{La}_2\text{NiAlO}_6$. Nesses materiais, a ausência de sinal de TPR após 500 °C pode indicar a redução direta das espécies de Ni, sem a formação do intermediário La_2NiO_4 (12-14). Por outro lado, picos observados em temperaturas superiores a 600°C relacionam-se à redução de Ni^{2+} advindo da fase La_2NiO_4 , $\text{La}_2\text{NiAlO}_6$ ou a decomposição de carbonatos advindos da carbonatação da fase La_2O_3 (10,11,13). A formação de exossoluções de Ni, advindas da rede das perovskitas, durante a redução, gera nanopartículas com distribuição uniformes e finamente distribuídas sobre a superfície do suporte, as quais são difíceis de se reduzir devido à forte interação com este último. Devido as distorções estruturais

da fase cúbica, romboédrica a monoclinica, a fase LaNiO_3 pode ser reduzida em altas temperaturas. O consumo de H_2 é maior nos sólidos Pt/LNAS e Pt/LNAP (3,9 e 4,5 mmol g^{-1}) em razão dos sítios vacantes, os quais facilitam a remoção de oxigênio da estrutura e aumentam o consumo de H_2 (12).

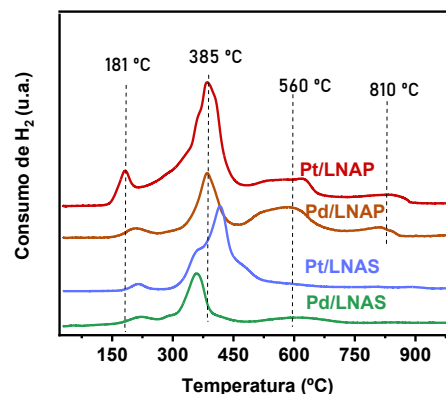


Figura 4. Curvas de TPR das perovskitas sintetizadas. Desempenho catalítico na TRM

As conversões de CO_2 em Pt/LNAP, Pt/LNAS e Pd/LNAS são 98%, 80% e 60%, enquanto a conversão de CH_4 são de 92%, 60% e 48%, respectivamente. O baixo desempenho catalítico de Pd/LNAP devido a menor dispersão de partículas no suporte (Tabela 2).

Tabela 4. Atividade catalítica e TOF das perovskitas obtidas.

Amostra	Atividade 10^{-4} (mol $\text{s}^{-1} \text{g}^{-1}$)	TOF (s^{-1})
Pd/LNAP	0,4	2,7
Pt/LNAP	3,7	13,8
Pt/LNAS	2,6	51,4
Pd/LNAS	2,5	18,3

As altas conversões de CH_4 e CO_2 em Pt/LNAP, observadas após 200 minutos de reação, podem estar associadas à formação e consumo de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (TPR). Adicionalmente, o fato de que La_2O_3 extra-rede (DRX) possui características básicas propicia a reação com o CO_2 formando $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (13,22). Essa última espécie encapsula-se em torno das nanopartículas de Pt, evitando a sinterização das partículas Pt^0 e PtO_x , fator que demonstrou aumentar a atividade catalítica (23). Os catalisadores Pt/LNAS e Pd/LNAS apresentam um platô em 300 minutos indicando a estabilidade dos sólidos sintetizados pelo método sol-gel. Os valores de TOF para esses materiais são 51,4 e 18,3 s^{-1} , enquanto as razões de H_2/CO são próximas a 1,2, com a produtividade de H_2 seguindo as mesmas tendências. No caso de Pt/LNAP, apesar da elevada atividade catalítica, observa-se um baixo rendimento de H_2 , em virtude da exossolução formada ser incompletamente removida dos octaedros da perovskita, resultando em excesso de Ni na superfície, limitando a performance catalítica devido a formação de coque.

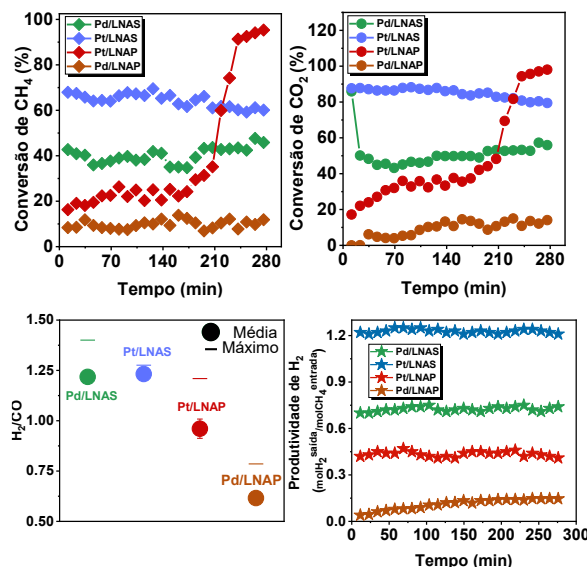


Figura 5. Conversão de CO_2 e CH_4 , razão H_2/CO e produtividade de H_2 .

Conclusões

As perovskitas sintetizadas pelos métodos sol-gel e combustão assistida por agente quelantes apresentaram distintas fases, com predominância de LaNiO_3 e $\text{La}_2\text{NiAlO}_3$. Os sólidos obtidos foram modificados com Pt e Pd, de modo que as distorções estruturais das perovskitas impactaram no desempenho catalítico na reação de TRM. A presença de defeitos vacantes, espécies Ni^{2+} na superfície das perovskitas resultou na quimissorção dos substratos oxigenados da reação. Isso possibilitou, nas amostras obtidas pelo método sol-gel, elevadas conversões a metano, CO_2 e melhoria na produção de hidrogênio.

Agradecimentos

A CAPES, FUNCAP e Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain EU/PRTR.

Referências

- S. S. Pramana; A. Cavallaro; C. Li; A. D. Handoko; K.W. Chan; R.J. Walker; A. Regoutz; J.S. Herrin; B. S. Yeo; D. J. Payne; J.A. Kilner; M. P. Ryan; S.J. Skinner; *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*, 5335-5345.
- A.N. Jang; S.K. Seung; K.H. Choi; J.H. Song; *Ceram. Inter.* **2012**, *38*, S627-S630.
- M. Rizwan; S. Gul; T. Iqbal; U. Mushta; M. H. Farooq; M. Farman; R. Bibi; M. Ijaz; *Mater. Res. Express* **2019**, *6*, 112001.
- H.J. Muñoz; S.A. Korili; A. Gil; *Materials* **2022**, *15*, 3288.
- Y. Gong; X. Zhong; R. Ouyang; X. Xu; X. Fang; J. Xu; X. Wang; *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 37, 15234-15248.
- A. Bhaskaran; S.A. Singh; P. Da Costa; S. Roy; *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, *68*, 623-634.
- H. Wang; J. Yao; R. Zeng; *Nanoscale*. **2024**, *16*, 6837-6852.
- S. Bhattar; M. A. Abedin; S. Kanitkar; J.J. Spivey; *Catal. Today*, **2021**, *365*, 2-23.
- T. Wei; L. Jia; J.-L. Luo; B. Chi; J. Pu; J. Li; *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *506*, 144699.
- G. Kasaeian; B. Nematollahi; Y. Wang; H. Sun; S. Bartlett; H. Dai; M. Rezaei; *Catal. Commun.* **2018**, *155*, 40-44.
- H.J. Munoz; S.A. Korili; A. Gil; *Catal. Today* **2024**, *429*, 114487.
- Y. Goto; A. Morikawa; T. Tanabe; *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *5*, 3179-3184.
- S. Nam; W. Jung; H. Kim; Y. Choi; H. Kim; *ACS Catal.* **2025**, *15*, 6812-6825.
- M. Barreau; D. Salusso; J. Zhang; M. Haevecker; D. Teschner; A. Efimenko; F. Bourmel; J.-J. Gallet; E. Borfecchia; K. Sobczak; C. Petita; S. Zafeiratos; *J. Mater. Chem. A*, **2024**, *12*, 7605.
- R. Hu; Y. Bai; H. Du; H. Zhang; J. Zhang; Q. Zhou; Y. Du; *J. Rare Earths*, **2015**, *33*, 1284.
- R. E. Schaak; T. E. Mallouk; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4, 1455-1471.
- M. Zinkevich; F. Aldinger; *J. Alloys Compound.* **2004**, *375*, 147-161.
- T. Zeng; C. Zhang; *Energy Mater.* **2020**, *55*, 11535-11544.
- A. Schober; J. Fowle; M. Guennou; M. C. Weber; H. Zhao; J. Íñiguez; M. Gibert; J.-M. Triscone; J. Kreisel; *APL Mater.* **2020**, *8*, 061102.
- F.F. de Sousa; H.S.A. de Sousa; A.C. Oliveira; A.C. Oliveira; M. CC. Junior; A.P. Alejandro; *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 3201-3212.
- C. Li; S. Tang; B. Tang; W. Li; L. Yuan; *Mol. Catal.* **2022**, *530*, 112614.
- J.P. Nascimento; R.C.F. Bezerra; E.M. Assaf; *Energy & Fuel*. **2023**, *37*, 3836-3853.
- Q. Mao; Y. Guo; X. Liu; *Appl. Catal. B: Environ.* **2022**, *313*, 0926-3373.