



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**



**FABIO EMANUEL FRANÇA DA SILVA**

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DAS SÍNTESES  
PELOS MÉTODOS PECHINI E GELATINA DOS ÓXIDOS CERÂMICOS**

**$\text{LaNiO}_3$  e o  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$**

**JOÃO PESSOA – PB**

**2017**

**FABIO EMANUEL FRANÇA DA SILVA**

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DAS SÍNTESES  
PELOS MÉTODOS PECHINI E GELATINA DOS ÓXIDOS CERÂMICOS**

**$\text{LaNiO}_3$  e o  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis – CEAR, linha de pesquisa em Materiais Aplicados às Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Profª Drª. Flávia de Medeiros Aquino

Orientadora

**JOÃO PESSOA – PB**

**2017**

S586e

Silva, Fabio Emanuel França da.

Estudo da cinética de decomposição térmica das sínteses pelos métodos Pechini e Gelatina dos óxidos cerâmicos  $\text{LaNiO}_3$  e o  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  / Fabio Emanuel França da Silva. - João Pessoa, 2017.

100 f. : il. –

Orientadora: Flávia de Medeiros Aquino.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/PPGER

1. Energias Renováveis. 2. Catalisador. 3 Métodos de síntese.

I. Título.

UFPB/BC

CDU - 620.91(043)

**FABIO EMANUEL FRANÇA DA SILVA**

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DAS SÍNTESES  
PELOS MÉTODOS PECHINI E GELATINA DOS ÓXIDOS CERÂMICOS**

**$\text{LaNiO}_3$  e o  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis – CEAR, linha de pesquisa em Materiais Aplicados às Energias Renováveis, área de concentração em Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovado em 21 de Julho de 2017

  
Profª Dr.ª Renata Martins Braga

UFRN

  
Profª Dr.ª Marta Célia Dantas Silva

UFPB

  
Profª Dr.ª Flávia de Medeiros Aquino  
Orientadora

**JOÃO PESSOA – PB**

**2017**

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço a Deus por sempre prover minhas necessidades, e por me dar forças para trilhar este caminho;

Aos meus pais Manoel e Cecília por compreender minha ausência;

À minha esposa Julienne Ismael pelo incentivo constante, e por ser porto seguro nas horas de dificuldade;

À Professora Flávia de Medeiros pela sua valiosa orientação, sem a qual eu não teria obtido êxito;

Aos responsáveis pelo laboratório de tecnologia de novos materiais – TECNOMAT, onde foi possível desenvolver os experimentos necessários;

Ao técnico Meyson do laboratório de solidificação rápida – LSR da UFPB, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À técnica Simone do laboratório de carvão ativado – LAC da UFPB, pelas análises de área superficial por adsorção de nitrogênio.

Ao técnico Willame Batista do laboratório de cimentos – NTCPP da UFRN pelas análises termogravimétricas.

Aos responsáveis pelo laboratório multiusuário de caracterização e análises – LMCA da UFPB.

As professoras Renata Martins Braga e Marta Célia Dantas Silva por terem aceitado fazer parte da banca examinadora.

*“Todas as coisas me são lícitas,  
mas nem todas as coisas convêm.  
Todas as coisas me são lícitas;  
mas eu não me deixarei dominar  
por nenhuma delas”. 1 Coríntios 6:12*

## RESUMO

Os catalisadores podem ser sintetizados por diferentes métodos e estes irão contribuir nas características finais do composto desde a sua estrutura até as aplicações desejadas. Neste trabalho foram avaliados dois métodos de síntese para confecção de catalisadores com estrutura do tipo perovskita, o  $\text{LaNiO}_3$  e o  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ , pelos métodos Pechini e da gelatina. Após as sínteses, os catalisadores foram calcinados a 700 °C por 4 h para a obtenção da fase cristalina desejada das amostras, que foi verificado com o auxílio da técnica de difração de raios X (DRX). Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) e na análise de área específica através de adsorção de nitrogênio (BET) foi observado que os catalisadores são porosos e com alta área superficial, respectivamente. Com os dados das análises térmicas, foi realizado um estudo da decomposição térmica da matéria orgânica para os métodos de síntese em estudo, utilizando os métodos cinéticos não isotérmicos de Flynn-Wall e o Model Free Kinetics, nas razões de aquecimento de 5, 10 e 15 °C.min<sup>-1</sup> iniciando o aquecimento a temperatura ambiente até 800 °C. Foram obtidos os valores das energias de ativação aparente para a região de maior decomposição da matéria orgânica nas amostras que foram determinadas como uma função do grau de conversão ( $\alpha$ ).

Palavras-Chaves: catalisadores, métodos de síntese, perovskita e energia de ativação aparente.

## ABSTRACT

The catalysts may be synthesized by different methods and these will contribute to the final characteristics of the compound from its structure to the desired applications. In this work two methods of synthesis for the preparation of catalysts with perovskite type structure,  $\text{LaNiO}_3$  and  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , by the Pechini and gelatin methods were evaluated. After the syntheses, the catalysts were calcined at 700 °C for 4 h to obtain the desired crystalline phase of the samples, which was verified with the aid of the X-ray diffraction (XRD) technique. In scanning electron microscopy (SEM) and in the specific area analysis through nitrogen adsorption (BET) it was observed that the catalysts are porous and with high surface area, respectively. With the data of the thermal analyzes, a study of the thermal decomposition of the organic matter for the synthesis methods was studied, using the non - isothermal kinetic methods of Flynn-Wall and Model Free Kinetics, in the heating ratios of 5, 10 and 15 °C.min<sup>-1</sup> by initiating heating to room temperature up to 800 °C. The values of the apparent activation energies were obtained for the region of greatest organic matter decomposition in the samples that were determined as a function of the degree of conversion ( $\alpha$ ).

Keywords: catalysts, synthesis methods, perovskite and apparent activation energy.



## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Reação não catalisada versus reação catalisada.....                                                                                       | 18 |
| Figura 2: Estrutura cristalina da perovskita: a) cúbica do tipo $ABO_3$ , b) Romboédrica do tipo $ABO_3$ e c) Romboédrica do tipo $AB'B''O_3$ ..... | 23 |
| Figura 3: Reação de quelação e esterificação no método Pechini.....                                                                                 | 25 |
| Figura 4: Curva de Arrhenius.....                                                                                                                   | 30 |
| Figura 5: Curvas típicas dos métodos térmicos: (a) TGA dinâmica, (b) TGA isotérmica, (c) TGA quase isotérmica.....                                  | 33 |
| Figura 6: Exemplos de DTG.....                                                                                                                      | 34 |
| Figura 7: Representação de uma curva DTA com possíveis reações durante o aquecimento.....                                                           | 35 |
| Figura 8: Fluxograma das etapas da síntese do $LaNiO_3$ e $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ método da gelatina.....                                           | 37 |
| Figura 9: Fluxograma das etapas da síntese do $LaNiO_3$ e $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ método Pechini.....                                               | 37 |
| Figura 10: Fluxograma das etapas de processamento e caracterização.....                                                                             | 38 |
| Figura 11: Difratoograma do $LaNiO_3$ sintetizado pelo método da gelatina.....                                                                      | 43 |
| Figura 12: Difratoograma do $LaNiO_3$ sintetizado pelo método Pechini.....                                                                          | 43 |
| Figura 13: Difratoograma do $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ sintetizado pelo método da gelatina.....                                                        | 44 |
| Figura 14: Difratoograma do $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ sintetizado pelo método Pechini.....                                                            | 44 |
| Figura 15: Micrografia dos compostos (a) $LaNiO_3$ e (b) $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ pelo método da gelatina.....                                       | 45 |
| Figura 16: Micrografia dos compostos (a) $LaNiO_3$ e (b) $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ pelo método Pechini.....                                           | 46 |
| Figura 17: Curvas termogravimétricas do $LaNiO_3$ com três diferentes razões de aquecimento ( $\beta$ ).....                                        | 47 |
| Figura 18: Gráficos da TGA-DTG versus Temperatura, $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ .....                                                      | 48 |
| Figura 19: Gráficos de TGA-DTA versus Temperatura, $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ .....                                                      | 49 |
| Figura 20: Gráfico conversão versus temperatura.....                                                                                                | 49 |
| Figura 21: Logaritmo da razão de aquecimento versus $1000/T$ , Fynn-Wall.....                                                                       | 50 |
| Figura 22: Logaritmo natural da razão de aquecimento dividido pela temperatura ao quadrado versus $1000/T$ , Model Free Kinetics.....               | 50 |
| Figura 23: Energia de ativação aparente versus grau de conversão.....                                                                               | 51 |

|                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 24: Curvas termogravimétricas do $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ com três diferentes razões de aquecimento ( $\beta$ ). ..... | 52 |
| Figura 25: Gráficos da TGA-DTG versus Temperatura, $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ .....                                                      | 53 |
| Figura 26: Gráficos de TGA-DTA versus Temperatura, $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ .....                                                      | 54 |
| Figura 27: Gráfico conversão versus temperatura. ....                                                                                             | 54 |
| Figura 28: Logaritmo da razão de aquecimento versus $1000/T$ , Fynn-Wall. ....                                                                    | 55 |
| Figura 29: Logaritmo natural da razão de aquecimento dividido pela temperatura ao quadrado versus $1000/T$ , Model Free Kinetics.....             | 55 |
| Figura 30: Energia de ativação versus grau de conversão.....                                                                                      | 56 |
| Figura 31: Curvas termogravimétricas do $\text{LaNiO}_3$ com três diferentes razões de aquecimento ( $\beta$ ). .....                             | 58 |
| Figura 32: Gráficos da TGA-DTG versus Temperatura, $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ .....                                                      | 58 |
| Figura 33: Gráficos de TGA-DTA versus Temperatura, $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ .....                                                      | 59 |
| Figura 34: Gráfico conversão versus temperatura. ....                                                                                             | 60 |
| Figura 35: Logaritmo da razão de aquecimento versus $1000/T$ , Fynn-Wall. ....                                                                    | 60 |
| Figura 36: Logaritmo natural da razão de aquecimento dividido pela temperatura ao quadrado versus $1000/T$ , Model Free Kinetics.....             | 61 |
| Figura 37: Energia de ativação versus grau de conversão.....                                                                                      | 61 |
| Figura 38: Curvas termogravimétricas do $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ com três diferentes razões de aquecimento ( $\beta$ ). ..... | 63 |
| Figura 39: Gráficos da TGA-DrTGA versus Temperatura, $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ .....                                                    | 63 |
| Figura 40: Gráficos de TGA-DTA versus Temperatura, $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ .....                                                      | 64 |
| Figura 41: Gráfico conversão versus temperatura. ....                                                                                             | 65 |
| Figura 42: Logaritmo da razão de aquecimento versus $1000/T$ , Fynn-Wall. ....                                                                    | 65 |
| Figura 43: Logaritmo natural da razão de aquecimento dividido pela temperatura ao quadrado versus $1000/T$ , Model Free Kinetics.....             | 66 |
| Figura 44: Energia de ativação versus grau de conversão.....                                                                                      | 66 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Catalisadores de níquel.....                                                                                                      | 20 |
| Tabela 2: Catalisadores de níquel dopado com cobalto. ....                                                                                  | 21 |
| Tabela 3: Lista dos reagentes utilizados nos métodos de síntese em estudo.....                                                              | 36 |
| Tabela 4: Códigos das amostras. ....                                                                                                        | 39 |
| Tabela 5: Área específica dos catalisadores. ....                                                                                           | 46 |
| Tabela 6: Comportamento térmico do catalisador $\text{LaNiO}_3$ sintetizado pelo método da gelatina. ....                                   | 48 |
| Tabela 7: Energia de ativação aparente do catalisador $\text{LaNiO}_3$ sintetizado pelo método da gelatina.....                             | 51 |
| Tabela 8: Comportamento térmico do catalisador $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ sintetizado pelo método da gelatina.....        | 53 |
| Tabela 9: Energia de ativação aparente do catalisador $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ sintetizado pelo método da gelatina..... | 56 |
| Tabela 10: Comportamento térmico do catalisador $\text{LaNiO}_3$ sintetizado pelo método Pechini. ....                                      | 59 |
| Tabela 11: Energia de ativação do catalisador $\text{LaNiO}_3$ sintetizado pelo método Pechini. ....                                        | 62 |
| Tabela 12: Comportamento térmico do catalisador $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ sintetizado pelo método Pechini. ....          | 64 |
| Tabela 13: Energia de ativação do catalisador $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ sintetizado pelo método Pechini. ....            | 67 |

## **LISTA SIGLAS E ABREVIATURAS**

BET – Análise de área superficial por adsorção de nitrogênio.

DRX – Difração de raios X.

DTG – Análise Termogravimétrica derivada.

DTA – Análise térmica diferencial.

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

$\text{LaNiO}_3$  – Niquelato de lantânio.

$\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  – Niquelato de lantânio dopado com cobalto.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

TGA – Análise Termogravimétrica.

## SUMÁRIO

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO.....                                                                                   | 15 |
| 1.1 OBJETIVOS.....                                                                                   | 16 |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO.....                                                                          | 17 |
| 2.1 CATALISADOR.....                                                                                 | 17 |
| 2.2 CATALISADORES DE NÍQUEL .....                                                                    | 19 |
| 2.3 ESTRUTURA PEROVSKITA.....                                                                        | 21 |
| 2.4 MÉTODOS DE SÍNTESES PARA CATALISADORES.....                                                      | 24 |
| 2.4.1 MÉTODO PECHINI .....                                                                           | 24 |
| 2.4.2 MÉTODO DA GELATINA .....                                                                       | 25 |
| 2.5 FUNDAMENTOS DE CINÉTICA.....                                                                     | 26 |
| 2.5.1 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS PELO MÉTODO MODEL<br>FREE KINETICS POR ANÁLISE TÉRMICA ..... | 27 |
| 2.5.2 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS PELO MÉTODO FLYNN E<br>WALL POR ANÁLISE TÉRMICA.....         | 30 |
| 2.6 ANÁLISES TÉRMICAS.....                                                                           | 31 |
| 2.6.1 TERMOGRAVIMETRIA .....                                                                         | 32 |
| 2.6.2 TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) .....                                                          | 33 |
| 2.6.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....                                                         | 34 |
| 3. MATERIAL E MÉTODO.....                                                                            | 36 |
| 3.1 DESCRIÇÃO DA SÍNTESE.....                                                                        | 36 |
| 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....                                                               | 39 |
| 3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....                                                                      | 39 |
| 3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....                                                      | 40 |
| 3.2.3 ANÁLISE DE ÁREA ESPECÍFICA (BET) .....                                                         | 40 |
| 3.2.4 ANÁLISES TÉRMICAS.....                                                                         | 40 |
| 4. RESULTADOS .....                                                                                  | 42 |
| 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....                                                                        | 42 |
| 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....                                                        | 45 |
| 4.3 ANÁLISE DE ÁREA ESPECÍFICA .....                                                                 | 46 |
| 4.4 ANÁLISES TÉRMICAS.....                                                                           | 47 |
| 4.4.1 LaNiO <sub>3</sub> MÉTODO DA GELATINA.....                                                     | 47 |
| 4.4.2 LaNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub> MÉTODO DA GELATINA.....                   | 52 |

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.4.3 $\text{LaNiO}_3$ MÉTODO PECHINI.....                              | 57 |
| 4.4.4 $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ MÉTODO PECHINI ..... | 62 |
| 4.4.5 COMPARATIVO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO APARENTE .....               | 67 |
| 5. CONCLUSÕES .....                                                     | 69 |
| APÊNDICE A .....                                                        | 77 |
| APÊNDICE B.....                                                         | 89 |
| APÊNDICE C.....                                                         | 93 |

## 1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores tem significativa importância para a indústria moderna, pois permite associar economia com a diminuição da energia necessária para formar os compostos e a preocupação ambiental, onde durante as reações catalisadas, devido à seletividade dos catalisadores, não ocorrem à formação de produtos indesejáveis.

As novas rotas de síntese são estudadas com o intuito de desenvolver catalisadores que tenham boa estrutura e boa aplicabilidade a partir de reagentes mais simples e baratos (HAGEN, 2006).

Os catalisadores têm sido utilizados pela indústria química por mais de 100 anos, como exemplos temos as sínteses do ácido sulfúrico e a conversão da amônia em ácido nítrico como reações de grande importância. O desenvolvimento de novos materiais catalisadores, como os catalisadores óxidos, metálicos e zeólitas, e a introdução de complexos de metais de transição, possibilitou um aumento na performance de catálise das reações.

O desenvolvimento de catalisadores para obtenção de hidrogênio a partir das reações de reforma inicia-se com o conhecimento das características necessárias para que a reação de adsorção seletiva ocorra entre os reagentes e o catalisador. Para a obtenção de hidrogênio nas reações de reforma, o catalisador deve ter elevada área específica, grande porosidade e seletividade aos reagentes (ZHAO; HAN; WANG; ZHANG; LIU, 2016).

A estrutura cristalina desejada para os catalisadores das reações de reforma são estruturas do tipo perovskita (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015), pois esses compostos possuem alta atividade catalítica. É importante conhecer como se dá sua degradação térmica, uma vez que as reações de reforma são processadas em temperatura elevadas, por volta de 800 °C, sendo importante conhecer o comportamento do catalisador nestas condições.

O método de síntese será responsável pelas características do composto. O método Pechini é bastante utilizado quando se necessita produzir catalisadores cerâmicos de óxido sólido com estrutura perovskita, existem algumas variações nesta metodologia que foram adaptadas para facilitar e/ou otimizar o método desta síntese.

No método da gelatina ocorre a substituição do alpha-hidroxicarboxílicos (Ácido cítrico, por exemplo) e do polihidroxi-álcool (Etilenoglicol, por exemplo) por gelatina.

A partir dessas modificações foi possível sugerir uma nova rota de síntese que deriva do método Pechini, porém utiliza outro nome que é o método da gelatina (RIGOTI, 2013).

Neste trabalho, foi realizado um estudo da cinética de decomposição a partir do comparativo entre os métodos de síntese Pechini e método da gelatina, sintetizando os catalisadores  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ .

Os catalisadores em estudo podem ser aplicados em reação de reforma para obtenção de hidrogênio, sendo assim, esse hidrogênio tem aplicabilidade como combustível em células a combustível, que são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica (SOUZA, 2009).

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a preparação e o estudo cinético de decomposição térmica dos métodos de sínteses dos catalisadores de  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ .

Dentre os objetivos específicos estão:

- Comparar o método de síntese da gelatina com o método Pechini em termos de área superficial e microestrutura, através das técnicas de DRX, MEV e BET;
- Caracterizar os catalisadores pelas técnicas de análises térmicas: TGA/DTG e DTA;
- Utilizar os dados das curvas termogravimétricas empregando os modelos cinéticos não-isotérmicos de Flynn e Wall e o Model Free Kinetics para determinar a energia de ativação aparente;
- Estudar a cinética da decomposição da matéria orgânica que participa da síntese para a formação dos sistemas  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ .



## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 CATALISADOR

Na indústria química a catálise está presente em mais de 95% dos produtos, 70% de todos os produtos que são sintetizados no mundo utilizam catalisadores e aproximadamente 20% da economia mundial é influenciada diretamente ou indiretamente pela catálise (HAGEN, 2006).

Os catalisadores que possuem metais nobres como platina, paládio, rutênio e ródio na sua composição apresentam eficiência elevada quando empregados nas reações químicas para obtenção de hidrogênio. Porém, por terem um custo elevado e por serem difíceis de obter não são empregados em todas as reações que necessitam ser catalisada (MARINHO, 2016).

Diversas reações químicas de interesse industrial possuem alta energia de ativação para que a reação se processe por completo e isto não é desejável do ponto de vista econômico. Para mitigar esse problema utilizam-se catalisadores, pois eles atuam diminuindo a energia de ativação da reação e conseqüentemente diminuindo a energia total necessária para a conversão dos reagentes em produtos (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

A entalpia associada às reações químicas determinam as características da reação, como por exemplo, se a reação é endotérmica ou exotérmica e se a velocidade da reação é rápida ou lenta.

Para que os reagentes convertam-se em produtos é necessário alcançar o estado de transição, que é o ponto inicial de conversão. Nesta etapa ocorrem colisões entre as moléculas dos reagentes.

O processo de conversão de reagente em produtos só ocorrerá se as colisões forem efetivas, ou seja, aconteçam com energia suficientemente grande para que as ligações dos reagentes se rompam. Além do estado de transição outro importante parâmetro é a energia de ativação, sendo essa a diferença de energia entre a entalpia dos reagentes e o estado de transição, esse parâmetro informa a quantidade necessária de energia para que a reação ocorra (CIOLA, 1981).

Os catalisadores são compostos químicos que em pequena quantidade conseguem aumentar a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio entre reagente e produto, a ação do catalisador não interfere na composição final e também não altera a quantidade do produto formado (DANTAS, 2011).

O processo catalítico ocorre em ciclos, onde os reagentes são adsorvidos no catalisador formando o complexo ativado, a partir deste ponto são convertidos em produtos, deixando o reator onde ocorram as reações e o catalisador volta ao estado inicial (HAGEN, 2006).

A Figura 1 mostra a diferença entre a energia de ativação de uma mesma reação, onde a linha vermelha mostra o caminho da reação não catalisada e a linha azul mostra o caminho da reação catalisada. É perceptível que o catalisador diminui a energia de ativação para formar o complexo ativado.

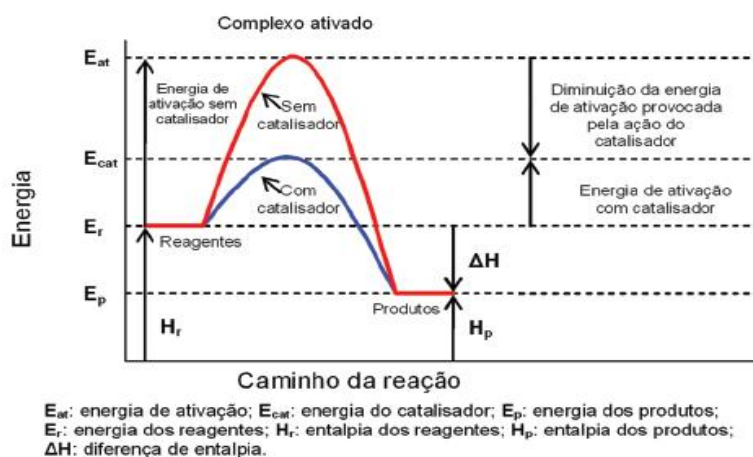


Figura 1: Reação não catalisada versus reação catalisada.

Fonte: CIOLA (1981)

Um catalisador deve ter como características: alta área superficial por unidade de volume, de modo que sua área superficial seja a maior possível para que tenha maior número de sítios ativos; elevada seletividade com os reagentes, de forma que o catalisador não seja seletivo para reações paralelas; elevada estabilidade térmica, possibilidade de regeneração para que o catalisador possa voltar a diminuir a energia de ativação da reação e elevadas resistência mecânica para que o catalisador suporte as reações que ocorrem na sua superfície (CIOLA, 1981).

## 2.2 CATALISADORES DE NÍQUEL

Catalisadores de níquel são vastamente utilizados em reações de reforma, são atrativos devido sua alta atividade catalítica e baixo custo, de acordo com PEREÑIGEUZ (2010) e PROVENDIER (1999) a substituição dos metais nobres pelo níquel na composição de catalisadores se mostrou promissor.

Para obter-se gás de síntese através da reação de reforma utilizam-se catalisadores que tenham alta atividade, seletividade e que demonstrem resistência à formação de coque. Os catalisadores de metais nobres têm as características desejáveis, porém seu alto custo e sua difícil obtenção tornam-se uma barreira a sua utilização (TSOUKALOU, 2016).

Em alternativa aos catalisadores de metais nobres, pesquisas mostraram que o níquel pode substituí-los em reações de reforma, com atividade catalítica e seletividade semelhante. Podendo ser aplicado de forma a suprir a necessidade da reação (LIMA; ASSAF, 2006).

De acordo com HU *et. al.* (2016) catalisadores com a composição química  $\text{LaNiO}_3$  são promissores devido a elevada porosidade e facilidade na mobilidade iônica, esse catalisador possui elevada seletividade nas reações de reforma.

Os resultados apresentados no trabalho de AMIRFAKHRI *et. al.* (2014), mostraram que as taxas de conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  em gás de síntese na reação de reforma seca do metano utilizando catalisador de níquel, apresentam-se como alternativa aos catalisadores compostos por metais nobres.

Os catalisadores de níquel sofrem diminuição da atividade catalítica conforme há um aumento na temperatura da reação. Quando se faz necessário o uso de catalisadores em temperaturas elevadas uma alternativa é dopar o níquel com cobalto, uma vez que a adição do cobalto a estrutura cristalina confere maior estabilidade térmica ao catalisador (SPECCHIA, 2011).

Os catalisadores de níquel sofrem com o processo de deposição do coque que está relacionado com a morfologia e distribuição das partículas de níquel distribuída na estrutura. A formação de coque diminui com a redução do tamanho da partícula sobre o suporte. Uma alternativa é a utilização de precursores à base de metal com estrutura bem definida, na forma de óxidos do tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) que produzem partículas metálicas na ordem dos nanômetros, diminuindo a formação de coque

(VALDERRAMA; NAVARRO; GOLDWASSER, 2013). A Tabela 1 apresenta os pesquisadores que sintetizaram o catalisador  $\text{LaNiO}_3$  e quais métodos de sínteses foram utilizadas.

Tabela 1: Catalisadores de níquel.

| COMPOSTO                             | MÉTODO DE SÍNTESE      | AUTOR, ANO                            |
|--------------------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| $\text{LaNiO}_3$                     | Hummer modificado      | HU; LIU; SHI;<br>ZANG; HUANG,<br>2016 |
| $\text{LaNiO}_3$                     | Co-precipitação        | ODEDAIRO, 2106                        |
| $\text{LaNiO}_3$                     | Pechini                | AMIRFAKHRI,<br>2014                   |
| $\text{LaBO}_3$ (B=Ni, Co, Fe ou Mn) | Micro-ondas assistidas | GALAL; ATTA;<br>ALI, 2011             |
| $\text{LaNiO}_3$                     | Pirolise em spray      | PEREÑIGUEZ,<br>2010                   |

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2017).

A desativação devido à formação e deposição de coque na superfície catalítica promove uma diminuição na eficiência catalítica na reação de reforma, uma alternativa viável para solucionar este problema é sugerido por Souza (2011), onde modifica-se a estrutura cristalina do catalisador fazendo-se uma dopagem com a finalidade de obter-se uma estrutura que possua maior resistência a tal desativação.

Os catalisadores de níquel quando dopados com cobalto mostraram um aumento significativo na resistência à deposição de carbono, desempenho semelhante aos catalisadores de níquel e de platina e aumento na seletividade para a produção de hidrogênio (SILVA, 2007).

De acordo com Tsoukalou (2016) esta é uma alternativa de baixo custo que além de aumentar a resistência térmica do composto aumenta também a atividade catalítica na reação de reforma. A adição de cobalto confere maior estabilidade térmica à estrutura, contribuindo com a dispersão do níquel metálico na superfície do catalisador, age também como catalisador paralelo onde tem boa seletividade para a reação de reforma.

A Tabela 2 apresenta alguns estudos do efeito da substituição parcial do níquel na estrutura com a finalidade de aumentar sua resistência à deposição de carbono.

Tabela 2: Catalisadores de níquel dopado com cobalto.

| <b>Composto</b>                                                                              | <b>Método de Síntese</b> | <b>Referência</b>                            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------|
| <b><math>\text{LaNi}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_3</math> (M = Ni, Co e Fe)</b>              | <b>Co-precipitação</b>   | <b>TSOUKALOU, 2016</b>                       |
| <b><math>\text{LaNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3</math></b>                               | <b>Sol-gel</b>           | <b>ZHAO; HAN; WANG; ZHANG; LIU, 2016</b>     |
| <b><math>\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3</math> (x=0 ;0,1; 0,3; 0,7; 1)</b>           | <b>Co-precipitação</b>   | <b>XIM; ZHONG; SUN; YANG; CHEN; LI, 2015</b> |
| <b><math>\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3</math> (x=0 ;0,25; 0,45; 1)</b>              | <b>Pechini</b>           | <b>SPECCHIA, 2011</b>                        |
| <b><math>\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3</math> (x=0 ;0,2; 0,4)</b>                   | <b>Combustão</b>         | <b>SILVA, 2007</b>                           |
| <b><math>\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3</math> (x=0 ;0,2; 0,3; 0,5; 0,6; 0,8; 1)</b> | <b>Pechini</b>           | <b>VALDERRAMA; NAVARRO; GOLDWASSER, 2008</b> |
| <b><math>\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3</math> (x=0 ;0,3; 0,7; 1)</b>                | <b>Co-precipitação</b>   | <b>SALKER; VAZ, 2007</b>                     |

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2017).

## 2.3 ESTRUTURA PEROVSKITA

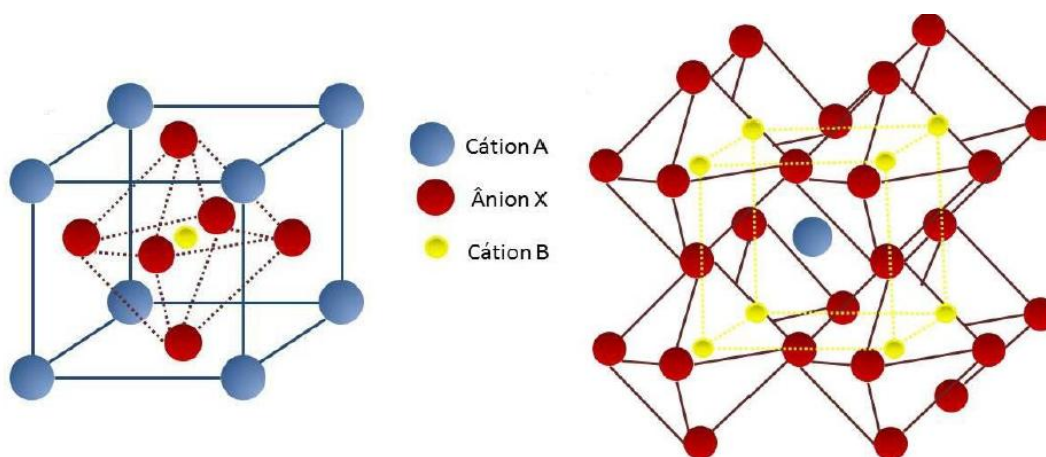
As perovskitas são uma classe de compostos com estruturas relacionadas com a do mineral  $\text{CaTiO}_3$ , são óxidos cerâmicos mistos com estruturas cristalinas e fórmula genérica do tipo  $\text{ABX}_3$ , onde A geralmente é um cátion de raio atômico grande como os elementos da serie dos lantanídeos, B é um cátion de raio atômico menor do que A, geralmente elementos metálicos, e X é um ânion, o mais comum é o oxigênio (LIMA; ASSAF, 2006).

Eles têm sido intensamente estudados desde meados do século XX por causa de suas propriedades características, inicialmente dielétrico, piezoelétrico e ferroelétrico, posteriormente esta gama de comportamentos foi expandida para áreas que incluem propriedades magnéticas, multiferroicas, condutividade eletrônica, supercondutividade e propriedades térmicas e ópticas. Muitas estruturas perovskita mostram um comportamento catalítico (TILLEY, 2016).

O empacotamento do oxigênio deixa espaços intersticiais para os cátions A e B. Os cátions A podem ser mono, di ou trivalente enquanto que B pode ser di, tri, tetra, penta ou hexavalente. As perovskitas podem apresentar-se com diferentes estruturas cristalinas. (MOURE; PEÑA, 2015).

Nas perovskitas utilizadas em catálise o sítio A é responsável pela estabilidade térmica e o sítio B pela atividade catalítica, nestas estruturas existe a possibilidade de fazer dopagens nos cátions A e B em diferentes proporções, estas dopagens geram uma infinidade de opções e cada nova estrutura tem características diferentes.

A estrutura ideal de uma perovskita é a cúbica, onde o cátion A está coordenado a doze ânions de oxigênio e o cátion B está coordenado a seis ânions de oxigênio e o oxigênio está coordenado a quatro cátions A e dois cátions B, desta forma há o contato entre os íons A, B e O (TONIOLO, 2010). A Figura 2 a) representa uma estrutura perovskita ideal, porém, outras estruturas também são aceitas como mostrado na Figura 2 b) e c).



a)

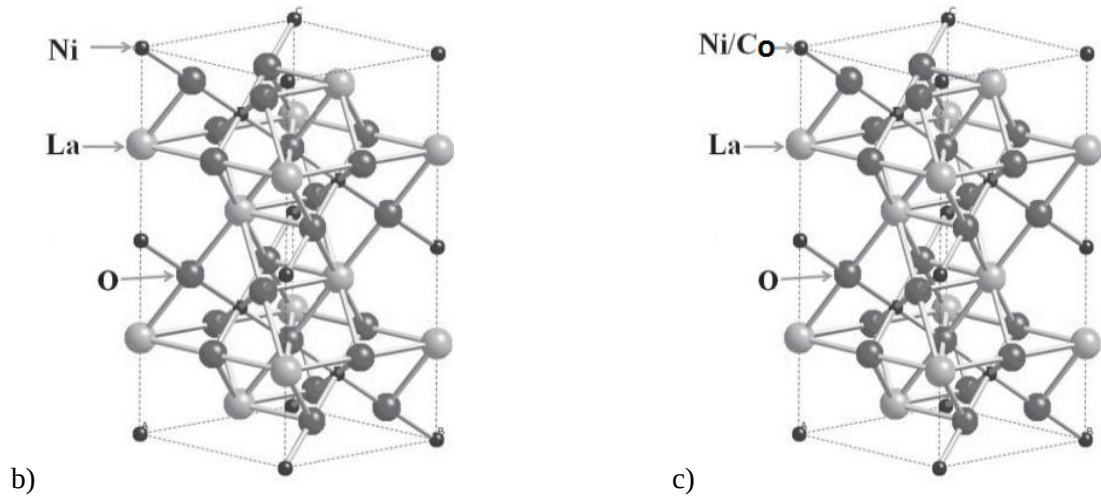


Figura 2: Estrutura cristalina da perovskita: a) cúbica do tipo ABO<sub>3</sub>, b) Romboédrica do tipo ABO<sub>3</sub> e c) Romboédrica do tipo AB'B''O<sub>3</sub>.

Fonte: a) Adaptado de SANTOS (2015) e b) e c) Adaptado de ODEDARIO (2016).

A estabilidade da perovskita é regida pelo fator de tolerância  $t$ , este parâmetro define a simetria do sistema. Este fator de tolerância varia de acordo com o tamanho dos cátions e determina o tipo de estrutura cristalina (TILLEY, 2016). A expressão para o fator de tolerância é mostrada abaixo:

$$t = \left[ \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \right] \quad (1)$$

Para perovskita complexas do tipo AB'B''O<sub>3</sub> a equação do fator de tolerância é modificada para atender a novo elemento que se apresenta no sítio B, em que:

$$t = \left\{ \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}[(1-x)R_{B'} + R_{B''} + R_O]} \right\} \quad (2)$$

Quando o fator de tolerância for menor que 1, o sistema terá baixa simetria e o cátion B terá raio atômico grande, quando  $t$  for maior que 1 tem-se que o cátion A é grande e o cátion B é pequeno, deste modo os cátions B tem grande espaços para mover-se. Estruturas cúbicas podem ocorrer com  $t$  entre 0,89 e 1, estruturas tetragonais surgem quando  $t$  é maior que 1, as estruturas romboédrica, ortorrômbica, monoclinica e triclinica surgem quando a estrutura cristalina tem baixa simetria (LIMA; ASSAF, 2006).

Os catalisadores que irão ser sintetizados deverão ter estrutura cristalina do tipo romboédrica devido ao tamanho dos cátions afetarem a simetria do composto, as

estruturas romboédricas são pseudo cúbicas como apresentado no trabalho de SANTOS (2015).

## **2.4 MÉTODOS DE SÍNTESES PARA CATALISADORES**

Os catalisadores podem ser preparados por diferentes métodos de síntese, as rotas podem ser química, mecânica ou por combustão por exemplos. A escolha do método de síntese irá definir as características finais do catalisador.

O método sol-gel vem sendo estudado desde o século 19, porém somente em 1939 foi utilizado em escala industrial, diversas pesquisas mostram sua aplicabilidade em sínteses de materiais cerâmicos. Esta técnica produz materiais cerâmicos com elevado grau de pureza em baixas temperaturas (NOGUEIRA, 2005).

O método sol-gel converte uma solução líquida (sol) em uma fase sólida (gel), a solução líquida pode ser obtida a partir dos sais inorgânicos, e a fase sólida pode ser obtida a partir das reações de hidrolização ou condensação. O processo sol-gel proteico iniciou-se com a utilização da água de coco, os resultados apresentados no trabalho de Nogueira (2005), mostraram a eficiência deste método de síntese.

Neste trabalho foram utilizados dois métodos de sínteses, o primeiro método foi o Pechini que deriva do método sol-gel, este método é amplamente estudado e os resultados são satisfatórios na confecção de catalisadores com estrutura perovskita, o segundo método foi o método da gelatina que apresentam resultados tão satisfatórios quanto os do método Pechini.

### **2.4.1 MÉTODO PECHINI**

Esta metodologia foi desenvolvida por Maggio Pechini (PECHINI, 1967), na qual utilizam-se compostos alpha-hidroxicarboxílicos (ácido cítrico, por exemplo) que são capazes de reagir com diversos sais metálicos formando citratos metálicos com estrutura de quelatos, estes quelatos quando reagido com um polihidroxi-álcool (etilenoglicol, por exemplo) em excesso sob agitação e aquecimento, sofrem uma reação de esterificação e posteriormente quando sob aquecimento formam um polímero com dispersão dos íons metálicos, como mostra a Figura 3.



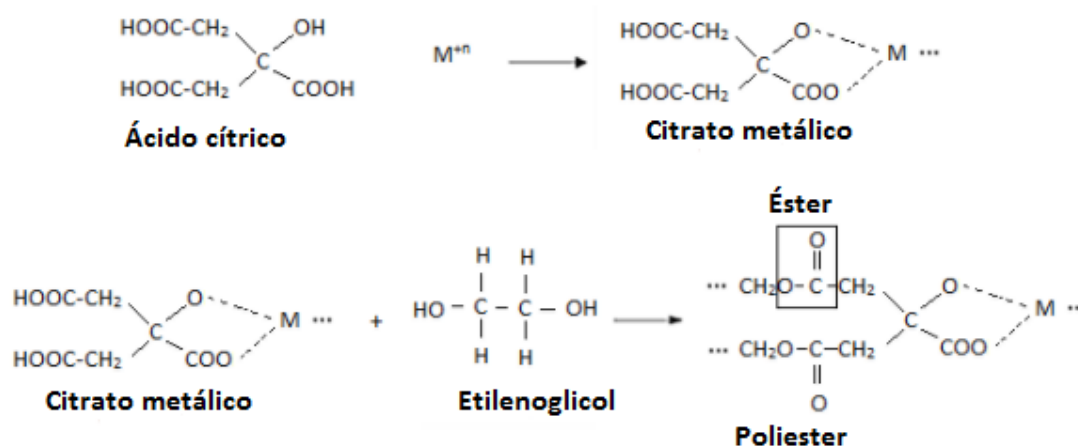


Figura 3: Reação de quelação e esterificação no método Pechini.

Fonte: Adaptado de LUTOSA (2015).

Este método tem como características a produção de compostos com elevada pureza e homogeneidade, é bastante empregado na síntese de compostos com estrutura cerâmica de óxidos misto do tipo perovskita.

Par obter-se compostos monofásicos é necessário utilizar elevadas temperaturas, além de controlar a atmosfera do forno/mufla. Caso não seja possível realizar o controle da temperatura e/ou da atmosfera, compostos polifásicos indesejáveis podem surgir. Durante o processo de secagem o composto pode sofrer contração e também é necessário um tempo elevado para a finalização do processo (BRAGA, 2014).

#### 2.4.2 MÉTODO DA GELATINA

O método da gelatina deriva do método Pechini e do método sol-gel, Medeiros *et. al.* (2004) utilizou a gelatina comestível na síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de cromo e Maia (2005) utilizou a gelatina comestível na síntese de nanopartículas de NiO, estes trabalhos mostram que a gelatina comestível pode ser utilizada como agente direcionador de reação para obtenção de materiais cerâmicos.

O método da gelatina utiliza a gelatina comercial (comestível, incolor e sem sabor) em substituição ao ácido carboxílico e o polihidroxi-álcool utilizado no método Pechini, sua ação é como agente polimerizante. Nesta metodologia há uma significativa diminuição do tempo final de execução quando comparado com o método Pechini e a elevada pureza e homogeneidade dos materiais são mantidos. Este método tem como

vantagens facilidade de execução, uso de agente direcionador de baixo custo e fácil obtenção além de baixas temperaturas de reação (AQUINO, 2012).

## 2.5 FUNDAMENTOS DE CINÉTICA

Devido à grande ênfase dada à cinética no estado gasoso ou mesmo no líquido, consideram-se as leis que envolvem a mudança de concentrações dos reagentes (líquidos ou gasosos) como expressa na equação a seguir:



que pode ser escrita da seguinte maneira (BROWN, 1988; OZAWA, 1965):

$$taxa = -\frac{d[D]}{dt} = \frac{d[E]}{dt} \quad (4)$$

onde [D] e [E] são as concentrações em função do tempo ou temperatura e *taxa* significa a velocidade de desaparecimento. Assim, se considerarmos que a reação é de primeira ordem (somente a molécula D desaparece para produzir a molécula E), a taxa de reação pode ser escrita como:

$$taxa = -\frac{d[D]}{dt} = k[D] \quad (5)$$

onde k é a constante de velocidade da reação. Assim, se consideramos que k varia com a temperatura, então, segue o comportamento de Arrhenius (que expressa a relação entre a velocidade de reação e a temperatura), tem-se assim:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (6)$$

onde A é o fator pré-exponencial ou fator de frequência, E é a energia de ativação, R constante universal dos gases e T é a temperatura.

Na literatura, inúmeros trabalhos propuseram e ainda propõem modelos cinéticos e isto gera muita controvérsia (BROWN, 1988). Contudo, o atual estado do conhecimento em cinética de reações complexas ainda não produziu alternativa claramente melhor, e a expressão de Arrhenius mantém-se largamente utilizada.

Svante Arrhenius estabeleceu que somente aquelas moléculas possuindo energia cinética maior que certa quantidade de energia de ativação irá reagir quimicamente. Define-se então, energia de ativação como sendo a energia necessária para que uma reação ocorra, isto é, a energia necessária para mover os reagentes através de uma “barreira energética” de forma que a reação possa iniciar (KUO, 1986).

Além da energia de ativação, outros parâmetros cinéticos são normalmente utilizados para se prever o comportamento térmico de um sistema reacional, tais como o fator pré-exponencial (A) que representa a frequência das colisões efetivas entre as moléculas e K, a constante da taxa a uma determinada temperatura.

A energia de ativação (E), fator pré-exponencial (A) e a constante específica de taxa de reação (K) podem ser obtidos a partir de ensaios experimentais, e a análise térmica apresenta-se como uma ferramenta útil possibilitando tais determinações.

Atualmente, muitos pesquisadores têm realizado estudos de reações de desidratação, decomposição ou cristalização no estado sólido utilizando o método não isotérmico, a partir de três ou mais curvas termogravimétricas (TGA), visto que há mais facilidade na operação do aparelho nesta condição do que no método isotérmico (BROWN; DOLIMORE; GALWEY, 1980).

### **2.5.1 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS PELO MÉTODO MODEL FREE KINETICS POR ANÁLISE TÉRMICA**

As reações estudadas na análise térmica são consideradas reações heterogêneas. Entre as reações que envolvem sólidos, as mais exploradas são as do tipo:



Estas reações são mais fáceis de serem estudadas experimentalmente, pois a fração decomposta ( $\alpha$ ) pode ser determinada em função da perda de massa do reagente e por expressões matemáticas.

Em vários processos, a determinação da taxa de reação específica depende da conversão ( $\alpha$ ), temperatura (T) e do tempo (t). A taxa de reação representada como

função da conversão  $f(\alpha)$  é diferente para cada processo e o modelo de reação deve ser determinado experimentalmente. Para reações simples, é possível o valor estimado de  $f(\alpha)$  com ordem de reação  $n$ . Para reações complexas a  $f(\alpha)$  é complicada e geralmente desconhecida, neste caso o algoritmo de ordem  $n$  causa dados cinéticos imprecisos.

O emprego do modelo Model Free Kinetics com base na teoria de Vyazovkin (VYAZOVKIN; DOLLIMORE, 1996; VYAZOVKIN; SBIRRAZZUOLI, 1997; VYAZOVKIN; WIGHT, 1999), permite obter informações cinéticas de reações complexas.

Este modelo é baseado em técnicas isoconversionais para o cálculo da energia de ativação efetiva ( $E$ ) como uma função da conversão ( $\alpha$ ) da reação química,  $E = f(\alpha)$ .

Assim, em sua aproximação seguem-se todas as conversões obtidas a partir de múltiplos experimentos. A teoria é baseada assumindo-se que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (8)$$

sendo  $t$  o tempo,  $T$  a temperatura e  $\alpha$  a extensão de conversão,  $f(\alpha)$  representa o modelo de reação e  $k(T)$  o coeficiente taxa de reação de Arrhenius, então:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (9)$$

sendo  $A$  o fator pré exponencial,  $E$  a energia de ativação e  $R$  a constante universal dos gases.

Tomando como base a Equação (8) e dividindo pela razão de aquecimento  $\beta = dT/dt$  obtêm-se,

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \Rightarrow \frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} f(\alpha) \quad (10)$$

sendo  $da/dt$  a taxa de reação,  $K$  a constante de velocidade. Substituindo a Equação (10) na Equação (10), têm-se:

$$\frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \quad (11)$$

integrando até a conversão,  $\alpha$  (na temperatura  $T$ ),

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \quad (12)$$

desde que  $E/2RT \gg 1$ , a integral da temperatura poderá ser aproximada por,

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E} \cdot T^2 \cdot e^{-E/RT} \quad (13)$$

substituindo a integral da temperatura e rearranjando na forma logarítmica,

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[ \frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{R_\alpha} \frac{1}{T_\alpha} \quad (14)$$

sendo,

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) \quad (15)$$

Uma das principais vantagens desse método é a possibilidade de isolar a função  $g(\alpha)$  do coeficiente linear. A determinação desta função em processos complexos é difícil de ser determinada.

A equação 13 é definida como equação dinâmica, que é usada para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão.

A equação 14 permite obter a energia de ativação  $E_a$  e o fator pré-exponencial  $A$ .

A Figura 4 ilustra a obtenção da energia de ativação e do fator pré-exponencial a partir da curva de Arrhenius (regressão linear). Sendo a equação da reta  $y = a_0 + a_1x$  temos que,

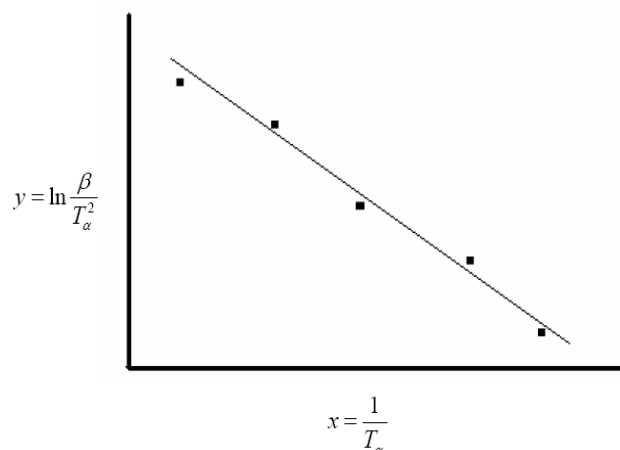


Figura 4: Curva de Arrhenius.

Fonte: VYAZOVKIN (2015).

Por regressão linear ajusta-se a melhor reta  $y = a_0 + a_1x$ . Tem-se que:

$$a_0 = \ln \left[ \frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)} \right] \text{ e } a_1 = \frac{-E_\alpha}{R} \quad (16)$$

Da equação 16 obtém-se que  $E = -R.a_1$ .

Em experimentos típicos é necessário obter pelo menos três razões de aquecimento ( $\beta$ ) diferentes e as respectivas curvas de conversão são avaliadas a partir da curva TGA.

Para cada conversão ( $\alpha$ ), plotando-se  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1000/T$  obtém-se uma reta cuja inclinação é  $(-E/R)$  e o fator pré-exponencial ( $A$ ) é obtido por meio de cálculos que dependem do intercepto da extrapolação da reta no eixo y, assim tanto  $E$  como  $A$  são obtidos em função da conversão.

## 2.5.2 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS PELO MÉTODO FLYNN E WALL POR ANÁLISE TÉRMICA

A norma ASTM E 1641 para determinação de parâmetros cinéticos por meio de termogravimetria utiliza como base o método proposto por Flynn e Wall (1996). Esse método permite a obtenção dos parâmetros cinéticos, como a energia de ativação, diretamente das curvas termogravimétricas em várias razões de aquecimento e tem como base a suposição de que a decomposição obedece à cinética de primeira ordem.

O método proposto por Flynn e Wall utiliza a Equação 16 para determinar a energia de ativação:

$$E = -(R/b) * \Delta \log(\beta) / \Delta(1/T) \quad (17)$$

sendo  $\beta$  a razão de aquecimento, E a energia de ativação estimada, b uma variável de interação, R a constante universal dos gases e T a temperatura.

Calcula-se a energia de ativação estimada, utilizando a Equação 16, empregando-se o valor da inclinação da reta,  $\Delta(\log\beta)/\Delta(1000/T)$  e fixando o valor de 0,457/K para b na primeira interação.

## 2.6 ANÁLISES TÉRMICAS

Estudos recentes mostram que, para a síntese de novos materiais, torna-se importante a utilização da análise térmica no estudo das propriedades térmicas, tais como: estabilidade e decomposição do material.

O termo análise térmica (thermal analysis/TA) é frequentemente usado para descrever um conjunto de técnicas analíticas que investigam o comportamento de uma amostra em função da temperatura (HATAKEYAMA e QUINN, 1994).

A análise térmica pode ser definida como “um grupo de técnicas na qual uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura” (WENDLANT, 1986).

Segundo Wendlant (1986), neste grupo de técnicas podem-se destacar as seguintes:

- ✓ *Termogravimetria* (TGA) mede o ganho ou perda de massa em função do tempo (com a temperatura constante) ou em função da temperatura, utilizando-se um programa controlado de temperatura;
- ✓ *Análise térmica diferencial* (DTA) fornece a diferença de temperatura de uma amostra ( $T_a$ ) comparada à de um material de referência ( $T_r$ ), termicamente inerte, quando se submete a amostra a um aquecimento ou resfriamento;

Algumas dessas técnicas, quando acopladas a outros sistemas, propiciam o melhoramento na caracterização dos produtos gasosos liberados (DOLLIMORE et al., 1984; FLYNN, 1992; MOTHÉ e AZEVEDO, 2002; FARIAS; AIROLDI; SCATENA, 2002). Pode-se citar entre eles: Termogravimetria-Cromatografia a Gás (TGA-CG);

Termogravimetria-Espectrometria de Massa (TGA-MS); Termogravimetria-Cromatografia a Gás-Espectrometria de Massa (TGA-CG-MS), entre outros.

Nos sistemas termoanalíticos a amostra é colocada em um ambiente cuja temperatura é controlada por um dispositivo programador e suas alterações são monitoradas através de um transdutor adequado que produz um sinal elétrico de saída análogo à transformação ocorrida. Este sinal de saída, após a amplificação adequada, é aplicado a um instrumento de leitura.

O programador de temperatura pode ser ajustado para manter constante a temperatura da amostra (operação isotérmica) ou pode ser ajustado para fazer com que a sua temperatura varie linearmente com o tempo; a razão de aquecimento pode e deve ser ajustada de acordo com as peculiaridades próprias das transformações que a amostra deverá sofrer.

Dentre as técnicas termoanalíticas pode-se destacar a análise termogravimétrica como uma das principais, visto que esta técnica tem sido amplamente utilizada nos setores da química, metalurgia, cerâmica, mineralogia, tecnologia dos alimentos, dentre outros (FARIAS, AIROLDI, SCATENA 2002).

### **2.6.1 TERMOGRAVIMETRIA**

A termogravimetria é uma técnica termoanalítica que fornece informações a respeito do comportamento térmico de uma substância que pode ganhar ou perder massa em função da temperatura ou do tempo. O resultado da alteração de massa da substância fornecerá informações relativas à sua estabilidade térmica e também dos compostos formados durante o aquecimento e resíduo final, quando houver (WENDLANT, 1986).

O registro obtido desta medida é chamado de curva termogravimétrica ou curva TGA. A massa deve ser colocada em ordenadas, com valores decrescentes de cima para baixo e o tempo (t) ou temperatura (T) em abscissas, com valores decrescentes da direita para a esquerda (IONASHIRO, 1980).

A termogravimetria pode ser utilizada como uma técnica para síntese de novas substâncias, uma vez que, durante a decomposição térmica da amostra, pode ocorrer a formação de produtos intermediários. Através do estudo da curva TGA pode-se determinar a termoestabilidade da substância, como também propor através de cálculos de variação de massa o provável mecanismo de reação (WENDLANDT, 1972).

Existem três tipos de termogravimetria que são comumente usados e que podem ser observados na Figura 5.



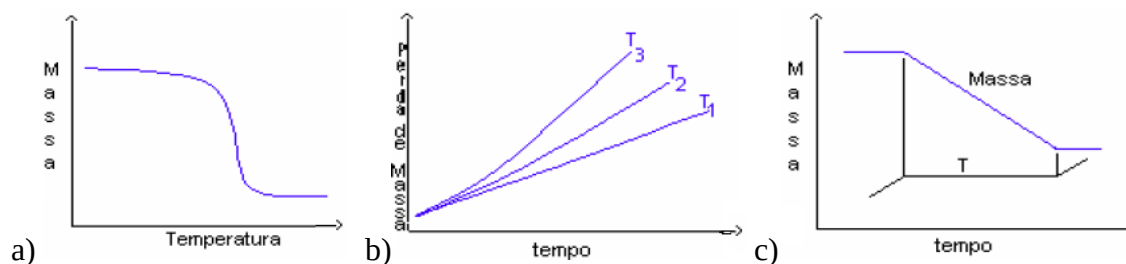


Figura 5: Curvas típicas dos métodos térmicos: (a) TGA dinâmica, (b) TGA isotérmica, (c) TGA quase isotérmica.

Fonte: <http://www.analisestermicas.com.br> (2017).

a) Termogravimetria não isotérmica ou dinâmica

Para essa a amostra é aquecida linearmente, registrando-se a curva de variação de massa em função da temperatura ou do tempo.

b) Termogravimetria isotérmica ou estática

Nesta são registradas as variações de massa em função do tempo sob temperatura constante.

c) Termogravimetria quase isotérmica

Neste caso, no momento em que a amostra começa a perder massa, a temperatura é mantida constante até que a massa estabilize; quando isto ocorre o aquecimento é retomado.

## 2.6.2 TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

A termogravimetria derivada (DTG) é a primeira derivada de uma eventual variação de massa da curva termogravimétrica. A curva DTG apresenta as informações de uma forma mais visualmente acessível, mostra com mais clareza o ponto de início e o final do processo de perda de massa.

Os picos obtidos são chamados de curva termogravimétrica derivada ou curva DTG e são proporcionais à perda de massa da amostra. A derivada deve ser colocada em ordenadas, com as perdas de massa voltadas para baixo ou para cima, dependendo do equipamento e o tempo (t) ou temperatura (T) em abscissas, com os valores crescentes da esquerda para a direita (WENDLANT, 1986; IONASHIRO, 1980).

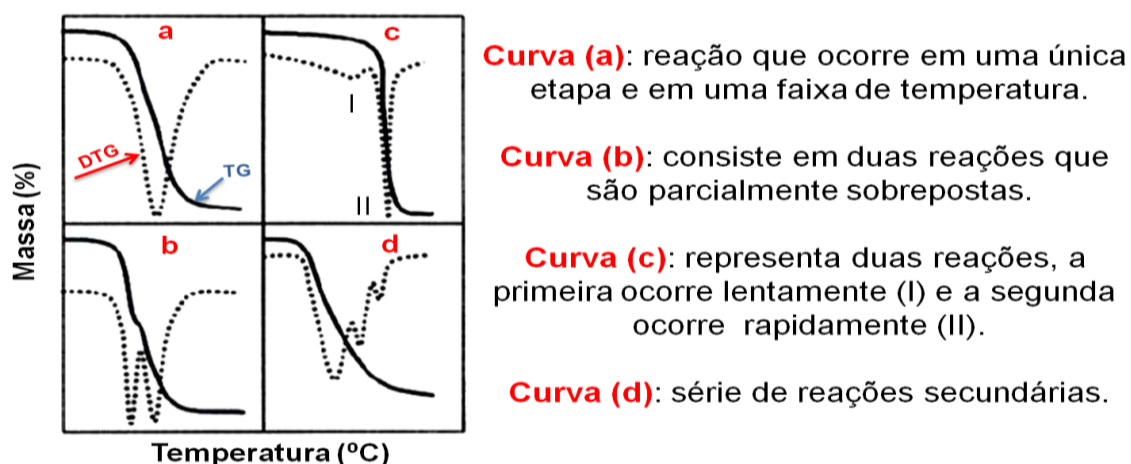


Figura 6: Exemplos de DTG.

Fonte: <http://www.analisestermicas.com.br> (2017).

### 2.6.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica na qual a temperatura de uma substância é comparada com a temperatura de um material de referência termicamente inerte, enquanto que a amostra ( $T_a$ ) e o material de referência ( $T_r$ ) são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

As medições de temperatura são diferenciais, ou seja, ( $T_a - T_r = \Delta T$ ), em função da temperatura ou do tempo, considerando que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ( $dT/dt = \text{constante}$ ) (GIOLITO e IONASHIRO, 1988).

Através das curvas DTA, as mudanças na temperatura da amostra devido à decomposição da amostra, oxidação, fusão, sublimação, vaporização, modificação na estrutura cristalina da amostra, reações de desidratação e outras reações químicas são registradas como reações endotérmicas ou exotérmicas (WENDLANT, 1986).

A curva registrada em análise térmica diferencial (DTA) é chamada de curva de análise térmica diferencial ou curva DTA, e as diferenças de temperatura ( $\Delta T$ ) devem ser colocadas nas ordenadas, com as reações endotérmicas e exotérmicas voltadas para baixo ou para cima, dependendo do equipamento e tempo (t) ou temperatura (T) devem ser colocados em abscissas, com os valores crescentes da esquerda para a direita (IONASHIRO, 2004).

A Figura 7 apresenta um esquema genérico dos possíveis eventos térmicos que podem ocorrer durante aquecimento ou resfriamento em uma amostra durante um ensaio feito por DTA.

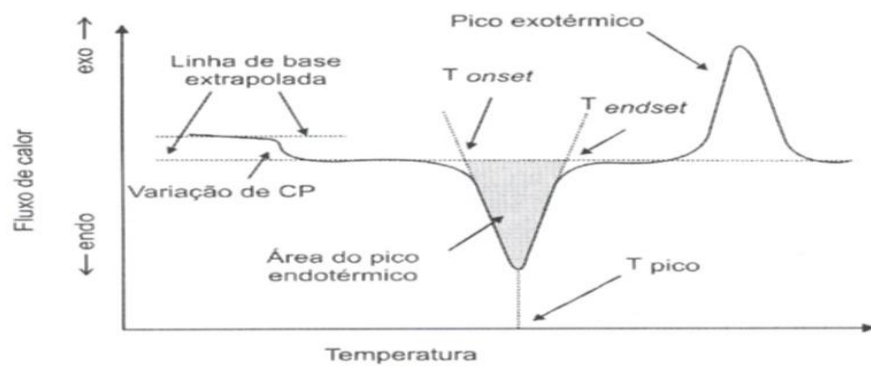


Figura 7: Representação de uma curva DTA com possíveis reações durante o aquecimento.

Fonte: <http://www.analisestermicas.com.br> (2017).

### 3. MATERIAL E MÉTODO

A pesquisa foi desenvolvida nos laboratórios: laboratório de tecnologia de novos materiais – TECNOMAT, onde foi possível realizar as sínteses dos compostos e análises de difração de raios –X; no laboratório de solidificação rápida – LSR da UFPB, foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura; no laboratório de carvão ativado – LAC da UFPB, foram feitas as análises de área específica; no laboratório de cimentos – NTCPP da UFRN foram feitas as análises termogravimétricas.

As metodologias para sintetizar os catalisadores  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  utilizadas neste trabalho foram os métodos Pechini e da gelatina. Na Tabela 3 está disponível a lista dos reagentes utilizados na confecção dos catalisadores.

Tabela 3: Lista dos reagentes utilizados nos métodos de síntese em estudo.

| REAGENTES                                                                                         | FABRICANTE       | PUREZA (%) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------|
| <b>Nitrato de Lantânio Hexa Hidratado</b><br>$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | <b>Cromoline</b> | <b>99</b>  |
| <b>Nitrato de Níquel Hexa Hidratado</b> $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$      | <b>Dinâmica</b>  | <b>99</b>  |
| <b>Nitrato de Cobalto Hexa Hidratado</b> $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$     | <b>Vetec</b>     | <b>99</b>  |
| <b>Ácido Cítrico</b>                                                                              | <b>Dinâmica</b>  | <b>99</b>  |
| <b>Etilenoglicol</b>                                                                              | <b>Cromoline</b> | <b>99</b>  |
| <b>Gelatina*</b>                                                                                  | <b>Comercial</b> | <b>--</b>  |

\*Comestível, incolor e sem sabor.

#### 3.1 DESCRIÇÃO DA SÍNTESE

No método da gelatina (AQUINO, 2010) utilizou-se 3 gramas de gelatina para poder calcular as massas necessárias dos nitratos de lantânio, de níquel e cobalto (para maiores detalhes consultar apêndice A). Primeiramente, a gelatina foi dissolvida em aproximadamente 30 ml de água sob aquecimento de 70 °C e agitação constante por 10 minutos. Após esse período de tempo adicionaram-se os nitratos com intervalo de 10

minutos entre eles sob agitação, elevou-se a temperatura para aproximadamente 90 °C até a formação de uma resina, como apresentado na figura 8. Este método foi aplicado na síntese do  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ .

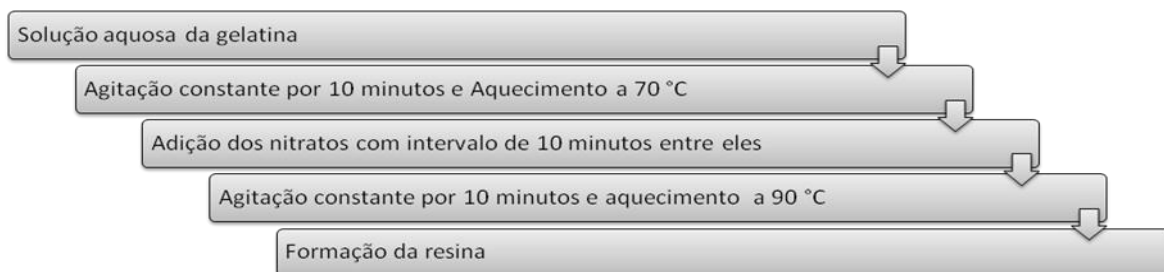


Figura 8: Fluxograma das etapas da síntese do  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  método da gelatina.

No método Pechini, foram feitos os cálculos para 5 gramas de ácido cítrico, para assim ter como referência das massas dos nitratos de lantânio, de níquel e de cobalto e o volume do etilenoglicol (para maiores detalhes consultar apêndice A). Primeiramente, diluiu-se o ácido cítrico em aproximadamente 30 ml de água sob aquecimento de 70 °C e agitação constante por 10 minutos. Após esse período de tempo adicionou-se o nitrato de lantânio e de níquel sob agitação e por 10 minutos para cada intervalo entre eles. Por fim, adicionou-se o etilenoglicol e elevou-se a temperatura para próximo de 90 °C até a formação de uma resina, como apresentado na figura 9. Esse mesmo método foi aplicado na síntese do  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ .

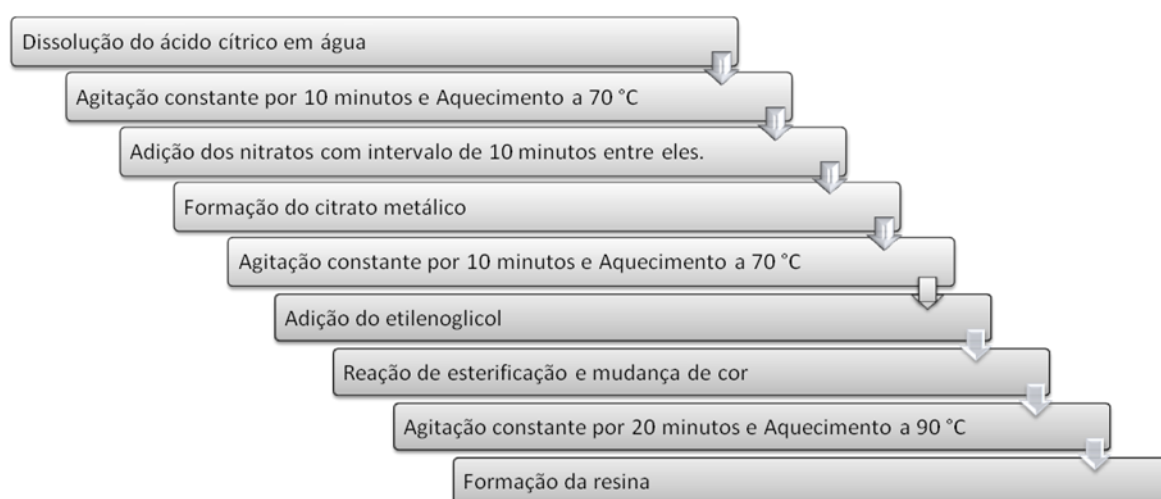


Figura 9: Fluxograma das etapas da síntese do  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  método Pechini.

Após a síntese de cada composto pelos métodos Pechini e da gelatina obtiveram-se quatro amostras, duas de niquelato de lantânio ( $\text{LaNiO}_3$ ) e duas de niquelato de lantânio dopado com cobalto ( $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ). Estas amostras foram calcinadas a 350 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>, por 120 minutos para efeito da remoção da água presente na amostra. Após a primeira calcinação, foi realizada uma segunda calcinação a 700 °C, com taxa de aquecimento 5 °C.min<sup>-1</sup> e tempo de 240 minutos para formação da estrutura cristalina desejada.

Os materiais foram processados e caracterizados, as etapas de processamento foram: calcinações, maceração e moagem; as etapas de caracterização foram: análises térmicas, análises cristalográfica e análises morfológicas. As etapas de processamento condicionaram as amostras para que as mesmas fossem submetidas às etapas de caracterização. A Figura 10 mostra um fluxograma geral do processamento e caracterização.

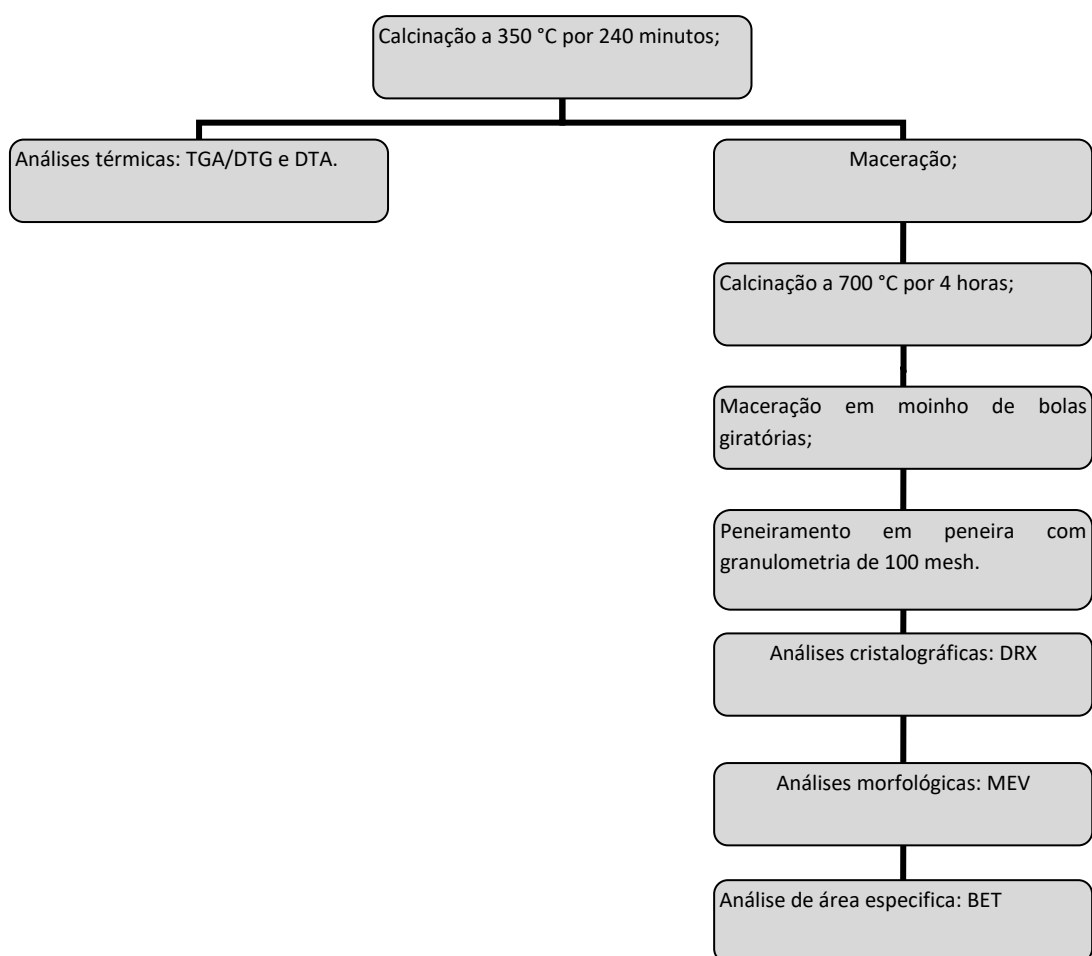


Figura 10: Fluxograma das etapas de processamento e caracterização.

Após as calcinações foram obtidos quatro amostras que ficaram na forma de pós. Para facilitar o estudo cada amostra recebeu um código composto pela composição química e sigla do método pelo qual foi sintetizado, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Códigos das amostras.

| <b>CÓDIGO DA AMOSTRA</b>                                  | <b>COMPOSTO</b>                                 | <b>MÉTODO DE SÍNTESE</b> |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------|
| <b>LaNiO<sub>3</sub> MP</b>                               | <b>Niquelato de lantânio</b>                    | <b>Pechini</b>           |
| <b>LaNiO<sub>3</sub> MG</b>                               | <b>Niquelato de lantânio</b>                    | <b>Gelatina</b>          |
| <b>LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> MP</b> | <b>Niquelato de lantânio dopado com cobalto</b> | <b>Pechini</b>           |
| <b>LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> MG</b> | <b>Niquelato de lantânio dopado com cobalto</b> | <b>Gelatina</b>          |

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para a determinação das fases cristalinas e os parâmetros de rede dos catalisadores sintetizados, foi utilizada a difração de raios X (DRX). Cada amostra foi colocada em um porta amostra e analisada no difratômetro da marca *BRUKER* modelo *D2 PHASER* com tubo de cobre e monocromador, que opera com radiação  $\text{CuK}\alpha$  a 30 kV e 10 mA, com grau de passo de  $0,02^\circ \text{min}^{-1}$ , tempo de passo 0,5 s e variação do ângulo  $2\theta$  de 20 a  $80^\circ$ . Os dados foram tratados no programa *X'Pert Highscore Plus* onde foi possível identificar os picos característicos das amostras e compara-las com o banco de dados *JCPDS* (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Neste banco de dados há os padrões para cada composto e através da comparação entre os picos da amostra e os picos da carta selecionada verifica-se qual carta cristalográfica é a mais apropriada para a amostra.

### **3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

As amostras foram depositadas sob uma fita autocolante de dupla face composta por carbono e foram submetidas a um processo de metalização com uma camada de ouro para aumentar sua condutividade elétrica. Após a metalização as amostras seguiram para a câmara de vácuo por 10 minutos e depois de gerado esse vácuo por tempo determinado iniciaram-se as análises. As imagens foram geradas no microscópio eletrônico da marca ZEISS, modelo LEO 1430, através do sinal de elétrons secundários, com tensão de 10 KV e magnitude de resolução de 10.000 vezes.

### **3.2.3 ANÁLISE DE ÁREA ESPECÍFICA (BET)**

A área específica foi analisada de acordo com a metodologia de adsorção de nitrogênio a 196 °C em equipamento da Micromeritics ASAP 2020, onde determinou-se porosidade do catalisador. Cada amostra teve 250 mg de massa analisada, onde na primeira etapa acondicionou-se cada amostra em um porta amostra, aqueceu-se até a temperatura de 250 °C onde removeu-se a água e todos os compostos gasoso criando um condição de vácuo. Na segunda etapa pressurizam-se as amostras com nitrogênio até atingir o ponto de equilíbrio até que não seja mais possível injetar nitrogênio na amostra. A partir deste ponto faz-se a leitura da diferença entre a pressão inicial e a pressão final e a conversão para área específica superficial.

### **3.2.4 ANÁLISES TÉRMICAS**

O conjunto de técnicas para análise térmica empregados neste trabalho foram a TGA (análise termogravimétrica), DTGA (análise termogravimétrica derivada) e DTA (Análise térmica diferencial). Estas técnicas foram utilizadas para avaliar o comportamento térmico dos catalisadores e também para determinar a energia de ativação aparente como função do grau de conversão ( $\alpha$ ), a partir dos dados cinéticos não isotérmicos utilizando os métodos de Flynn-Wall e Model Free Kinetics.

As amostras foram analisadas termicamente, onde foram coletados dados termogravimétricos, seus dados derivados e diferenciais (TGA, DTGA e DTA), estes dados foram convertidos em gráficos e a partir destes gráficos foi possível fazer a estimativa da energia de ativação pelos métodos de Flynn-Wall (FLYNN, 1992; FLYNN; WALL, 1996) e Model Free Kinetics (VYAZOVKIN, 2015) avaliando o grau



de conversão e o coeficiente de correlação  $R^2$  como parâmetro de validação para os métodos cinéticos.

Os modelos cinéticos para determinar a energia de ativação pelos métodos de Flynn-Wall e o Model Free Kinetics necessitam de no mínimo três curvas termogravimétricas com diferentes taxas de aquecimento, utilizou-se as taxas de 5, 10 e 15 °C.min<sup>-1</sup>.

Os parâmetros utilizados nas análises térmicas foram:

- Balança termogravimétrica DTG 60, marca Shimadzu;
- Temperatura de análise: temperatura ambiente até 800 °C;
- Atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 ml.min<sup>-1</sup>;
- Cadinho de alumina.

Foram estudadas as regiões que apresentaram maior perda de massa e picos exotérmicos, com base nos dados da TGA e DTA. O objetivo do estudo nessa região é determinar a energia de ativação aparente envolvida no processo de decomposição do direcionador da síntese, que são a gelatina (comestível, sem sabor e incolor) no método da gelatina e o ácido cítrico e o etilenoglicol no método Pechini.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os catalisadores foram analisados e as amostras que foram sintetizadas pelos métodos Pechini e gelatina com mesma composição química e que foram calcinadas a 700 °C tiveram seus difratogramas comparados.

Após a síntese, os materiais  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  foram analisados por difração de raios-X e apresentaram como resultado estruturas do tipo perovskita, mais especificamente perovskitas com sistema cristalino romboédrico (TSOUKALOU, 2011).

Os difratogramas apresentados nas Figuras 11 e 12 são referentes ao catalisador  $\text{LaNiO}_3$  sintetizado pelo método da gelatina e Pechini, respectivamente. Da mesma forma os difratogramas apresentados nas Figuras 13 e 14 são referentes ao catalisador  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sintetizado pelo método da gelatina e Pechini, respectivamente. Observou-se que os picos de maior intensidade surgem entre os ângulos de 32° e 33°, este picos são característicos de estruturas cristalinas de óxidos misto do tipo perovskita e estão presentes em todas as amostras.

A carta utilizada para comparar com as amostras sintetizadas pelo método Pechini e pelo método da gelatina foi a JCPDS 00-033-0711 – niquelato de lantânio ( $\text{LaNiO}_3$ ) e 00-047-1049 – óxido de níquel, que mostraram grande similaridade na posição dos picos e com mesma intensidade, as fases cristalinas mostraram estruturas homogêneas.

Os resultados confirmam a formação de uma estrutura perovskita romboédrica através dos métodos de síntese Pechini e gelatina, onde os cátions de níquel e cobalto foram incorporados na estrutura.

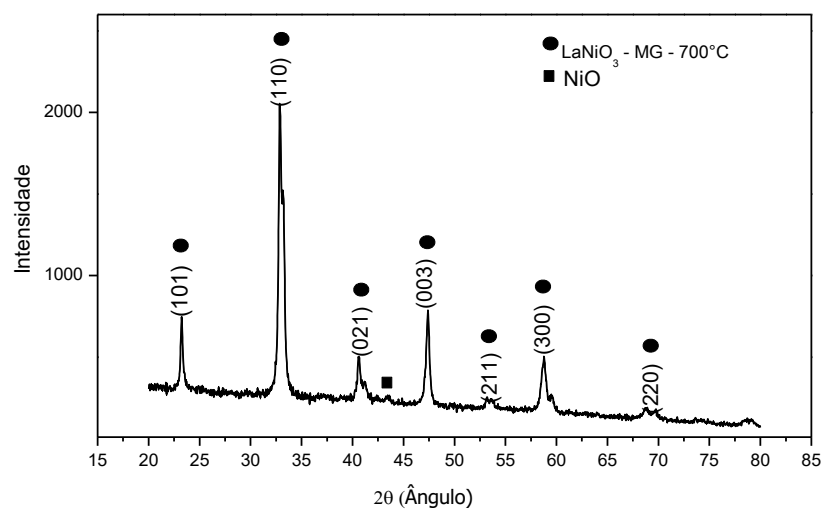


Figura 11: Difratoograma do  $\text{LaNiO}_3$  sintetizado pelo método da gelatina.

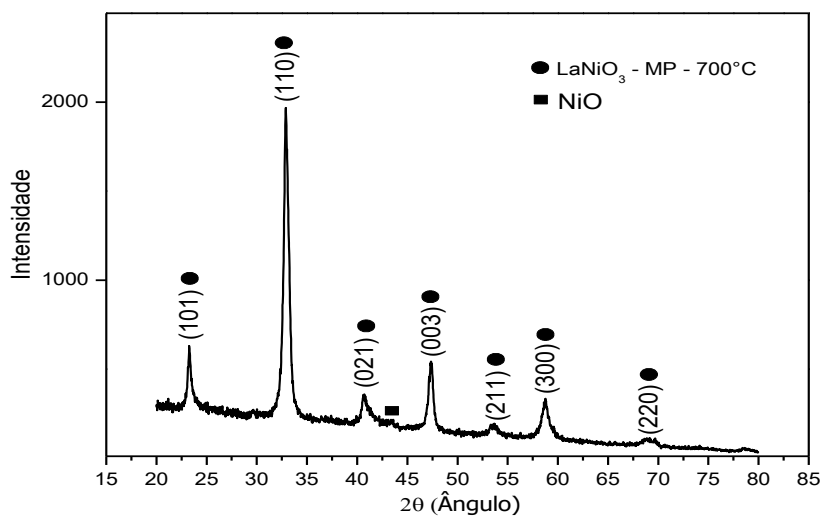


Figura 12: Difratoograma do  $\text{LaNiO}_3$  sintetizado pelo método Pechini.

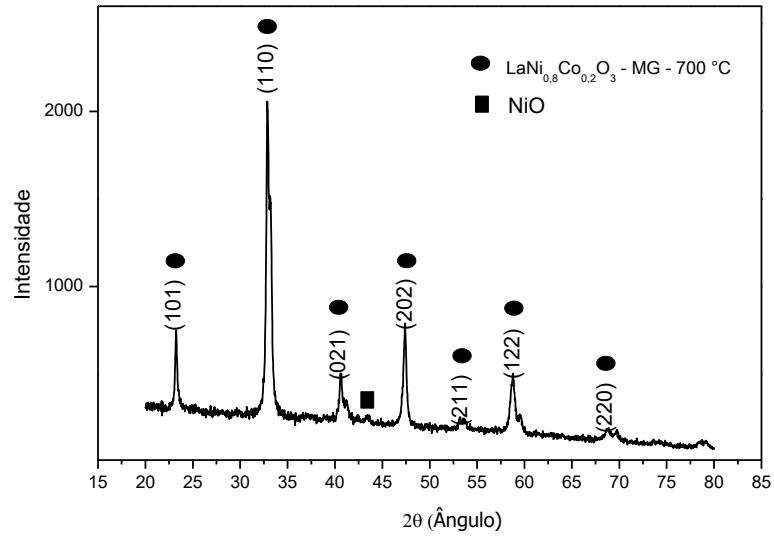


Figura 13: Difratoograma do  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  sintetizado pelo método da gelatina.

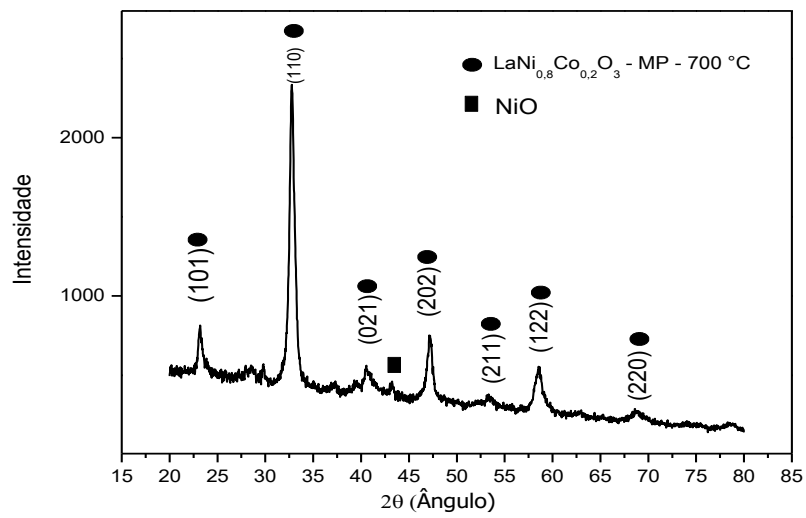


Figura 14: Difratoograma do  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  sintetizado pelo método Pechini.

## 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias nas Figuras 15 e 16 mostram as amostras de  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sintetizados pelos métodos da gelatina e Pechini, respectivamente, como mesma magnitude de ampliação.

As amostras sintetizadas pelo método da gelatina apresentaram elevada porosidade, morfologia esférica, distribuição uniforme com poucas partículas aglomeradas. Este método de síntese produz resultados satisfatórios na confecção de catalisadores onde é necessário elevada porosidade, devido a gelatina possuir grande quantidade de matéria orgânica que é evaporado do composto, deixando espaços livres para o formação dos poros (VALDERRAMA; NAVARRO; GOLDWASSER, 2013; AMIRFAKHRI; MEUNIER; BERK, 2014).

As amostras sintetizadas pelo método Pechini apresentaram partículas com morfologia laminar, a porosidade não está tão evidenciada quanto no método da gelatina, porém foi possível visualizar a porosidade neste material (SPECCHIA, 2011). As imagens geradas mostraram fraturas ao longo da sua superfície, tais fraturas foram aumentando conforme a inserção do elemento dopante neste método de síntese.

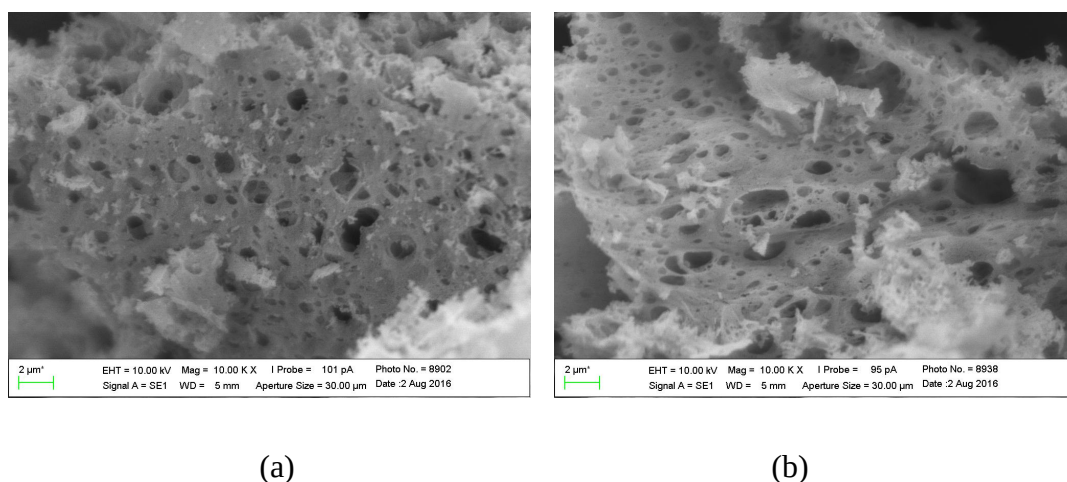
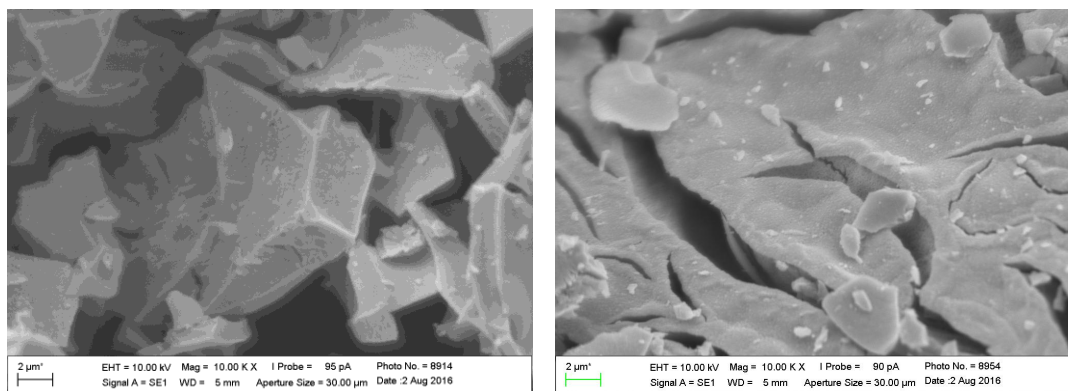


Figura 15: Micrografia dos compostos (a)  $\text{LaNiO}_3$  e (b)  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  pelo método da gelatina.



(a)

(b)

Figura 16: Micrografia dos compostos (a)  $\text{LaNiO}_3$  e (b)  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  pelo método Pechini.

### 4.3 ANÁLISE DE ÁREA ESPECÍFICA

As análise de área específica mostraram valores coerentes com os obtidos na literatura entre  $3$  e  $15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (AMIRFAKHRI; MEUNIER; BERK, 2014), mostrando assim que a área superficial e a microporosidade dos compostos são suficientemente bons para catálise. Na Tabela 5 temos os valores obtidos no equipamento. A diferença entre os valores se deve ao direcionador orgânico das reações, no método da gelatina o direcionador é removido mais facilmente deixando o espaço para o surgimento dos poros, fato este que não ocorre no método Pechini.

Tabela 5: Área específica dos catalisadores.

| CÓDIGO DA AMOSTRA                                                 | ÁREA ESPECÍFICA – BET ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| <b><math>\text{LaNiO}_3</math> MG</b>                             | <b>15.3220</b>                                       |
| <b><math>\text{LaNiO}_3</math> MP</b>                             | <b>5.2726</b>                                        |
| <b><math>\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3</math> MG</b> | <b>6.2382</b>                                        |
| <b><math>\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3</math> MP</b> | <b>4.1234</b>                                        |

## 4.4 ANÁLISES TÉRMICAS

As análises térmicas foram divididas por composto e método de síntese, devido a grande quantidade de informação foram suprimido os gráfico de TGA, DTG e DTA para as razões de aquecimento de 5 e 15 °C.min<sup>-1</sup>, para leitura completa dos gráficos ver apêndices B e C.

### 4.4.1 LaNiO<sub>3</sub> MÉTODO DA GELATINA

As curvas termogravimétricas do LaNiO<sub>3</sub> sintetizado pelo método da gelatina apresentaram as regiões onde ocorreram os eventos de perda de massa em função do aumento da temperatura. A Figura 17 mostra as regiões por faixa de temperatura, a primeira região inicia-se em 20 e vai até próximo de 250 °C pode ser atribuído a liberação da água de hidratação, a segunda etapa inicia-se em 250 °C e vai ate próximo de 400 °C, a terceira etapa inicia-se em 420 e vai até 490 °C. A região escolhida para estudo foi aquela que apresentou maior perda de massa.

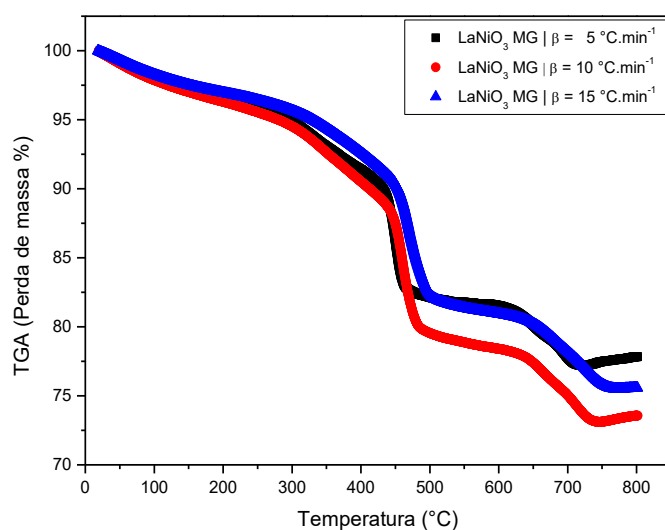


Figura 17: Curvas termogravimétricas do LaNiO<sub>3</sub> com três diferentes razões de aquecimento ( $\beta$ ).

A região de maior perda de massa coincide com o pico da variação de massa da DTG, mostrando que ocorre a maior porcentagem de degradação da matéria que participa da reação como mostra a Figura 18.

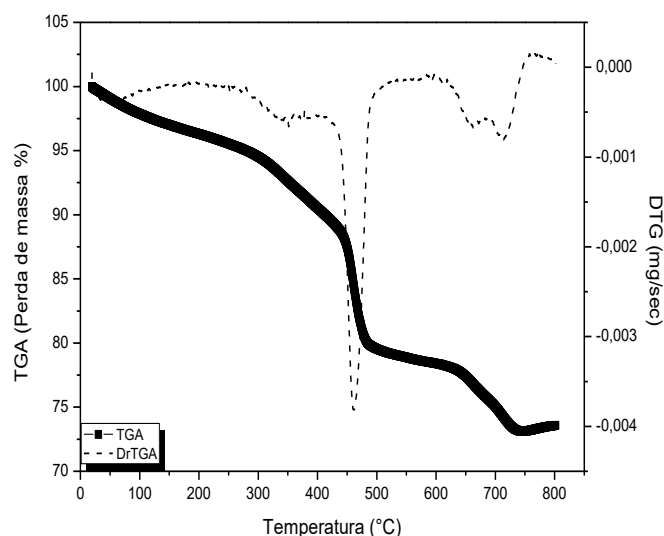


Figura 18: Gráficos da TGA-DTG versus Temperatura,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

A Tabela 6 mostra o comportamento da amostra em função da taxa de aquecimento, faixa de temperatura e porcentagem de perda massa na região estudada e perda de massa total. Na região estudada as perdas de massas correspondem a 8,33 %, 10,08 % e 10,8 % em  $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  e  $15\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  respectivamente.

Tabela 6: Comportamento térmico do catalisador  $\text{LaNiO}_3$  sintetizado pelo método da gelatina.

| Amostra          | $\beta\text{ (}^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}\text{)}$ | Faixa de temperatura<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | Perda de massa<br>(%) | Perda de massa total<br>(%) |
|------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| $\text{LaNiO}_3$ | 5                                                        | 20 – 800                                       | -                     | 14,66                       |
|                  |                                                          | 420 – 490                                      | 8,33                  | -                           |
|                  | 10                                                       | 20 – 800                                       | -                     | 16,95                       |
|                  |                                                          | 420 – 490                                      | 10,08                 | -                           |
|                  | 15                                                       | 20 – 800                                       | -                     | 17,9                        |
|                  |                                                          | 420 – 490                                      | 10,8                  | -                           |

A Figura 19 mostra o comportamento da amostra para a taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  onde, faz-se a comparação entre a TGA e a DTA para observar os pontos onde ocorrem as reações químicas, observando a faixa de temperatura que inicia-se em 150 e vai até 400  $^{\circ}\text{C}$  a curva DTA mostra uma parábola com concavidade para baixo, tal



fato ocorre devido a reações de desidratação, uma das possíveis reações que se comportam dessa maneira é a liberação da água do composto. Observando a faixa de temperatura que vai de 420 a 490 °C verifica-se um pico voltado para cima representando uma reação com características exotérmica, conforme a configuração do equipamento.

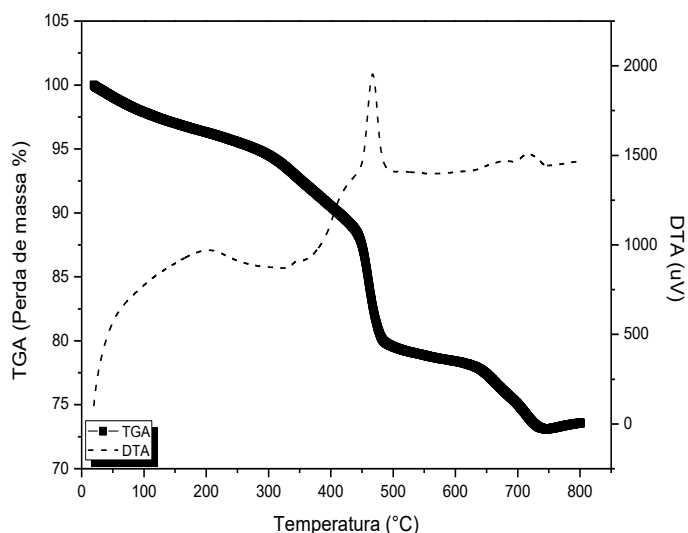


Figura 19: Gráficos de TGA-DTA versus Temperatura, 10 °C.min<sup>-1</sup>.

A partir gráfico da conversão mostrado na Figura 20, foi possível obter os parâmetros cinéticos não isotérmicos de Flynn-Wall e Model Free Kinetics, analisando as faixas de temperaturas que correspondem a maior perda de massa e os diferentes graus de conversão foi possível plotar os gráficos mostrados nas Figuras 21 e 22.

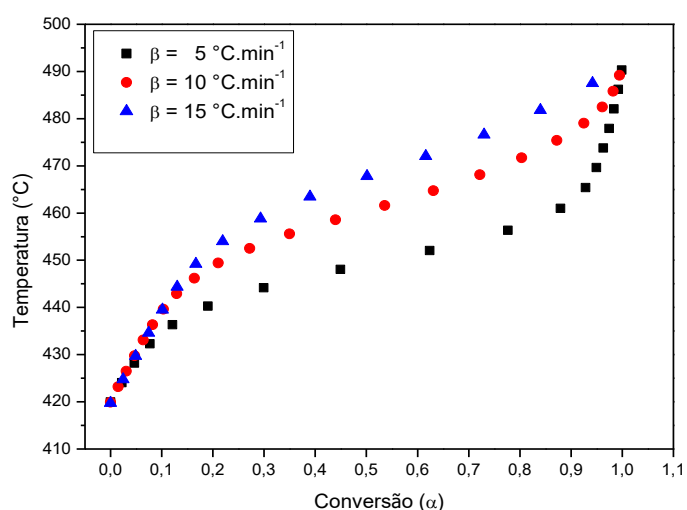


Figura 20: Gráfico de conversão versus temperatura.

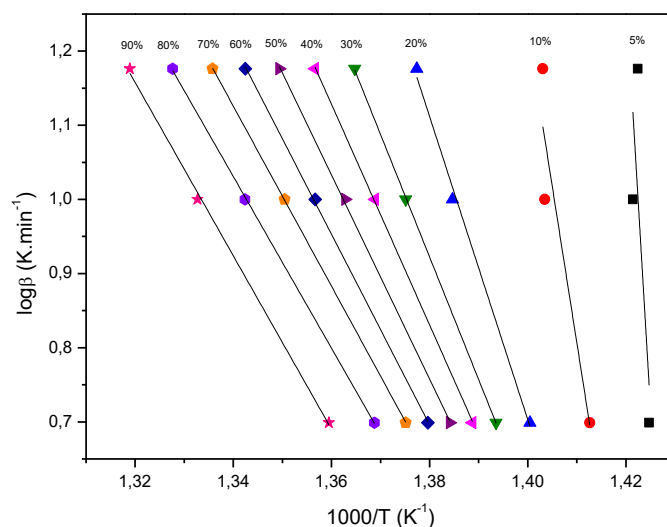


Figura 21: Logaritmo da razão de aquecimento versus  $1000/T$ , Fynn-Wall.

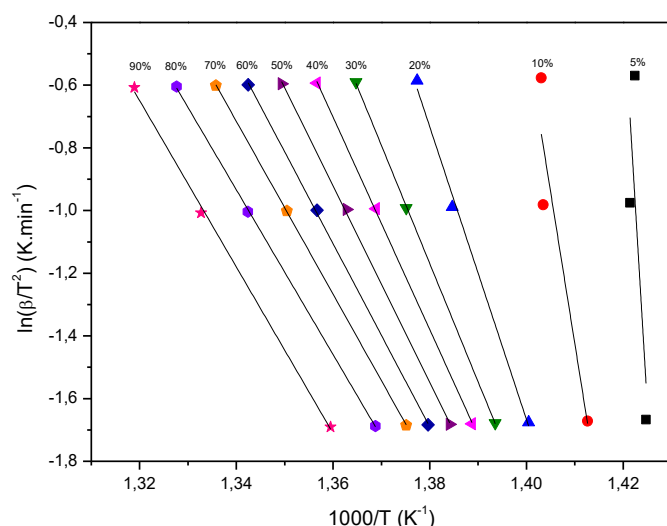


Figura 22: Logaritmo natural da razão de aquecimento dividido pela temperatura ao quadrado versus  $1000/T$ , Model Free Kinetics.

A energia de ativação aparente foi obtida de acordo com os modelos cinéticos de Flynn-Wall e o Model Free Kinetics. Os coeficientes de correlação linear foram de  $R^2=0,99278$  para Flynn-Wall e  $R^2=0,99267$  para o Model Free Kinetics, este coeficiente indica que ambos os métodos estão adequados para determinar a energia de ativação aparente. A Figura 23 e a Tabela 7 mostram as energias de ativação aparente do catalisador  $\text{LaNiO}_3$  sintetizado pelo método da gelatina.

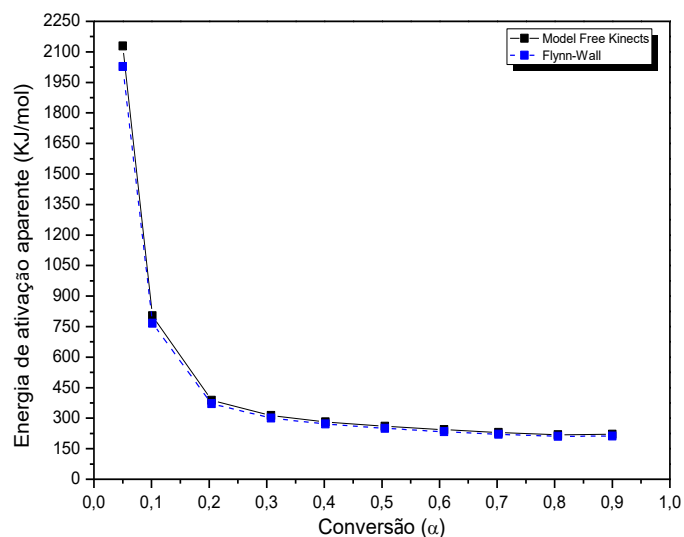


Figura 23: Energia de ativação aparente versus grau de conversão.

Tabela 7: Energia de ativação aparente do catalisador  $\text{LaNiO}_3$  sintetizado pelo método da gelatina.

| Conversão ( $\alpha$ ) | Energia de ativação aparente (KJ/mol) |            |
|------------------------|---------------------------------------|------------|
|                        | Model Free Kinetics                   | Flynn-Wall |
| 0,05                   | 2129,35                               | 2027,17    |
| 0,1                    | 803,24                                | 766,46     |
| 0,2                    | 388,07                                | 371,79     |
| 0,3                    | 313,56                                | 300,96     |
| 0,4                    | 281,97                                | 270,95     |
| 0,5                    | 260,25                                | 250,31     |
| 0,6                    | 243,11                                | 234,03     |
| 0,7                    | 229,22                                | 220,84     |
| 0,8                    | 218,46                                | 210,62     |
| 0,9                    | 220,63                                | 212,70     |

De acordo com a evolução do grau de conversão a energia de ativação foi decrescendo, mostrando que a energia necessária para formar o catalisador por este método de síntese necessita de alta energia de ativação nos primeiros graus de conversão e vai diminuindo até obter a conversão total. Os valores de energia de

ativação para o catalisador  $\text{LaNiO}_3$  sintetizado pelo método da gelatina apresentaram-se próximos pelos modelos do Model Free Kinetics e Flynn-Wall.

#### 4.4.2 $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ MÉTODO DA GELATINA

As curvas termogravimétricas do  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sintetizado pelo método da gelatina são apresentadas na Figura 24, mostram a evolução da perda de massa em função do aumento da temperatura, a primeira região inicia-se em 20 e vai até próximo de 340 °C, pode ser atribuído a liberação da água de hidratação, a segunda etapa inicia-se em 340 °C e vai até próximo de 480 °C, onde foi realizado o estudo cinético, a terceira etapa inicia-se em 480 e vai até 700 °C.

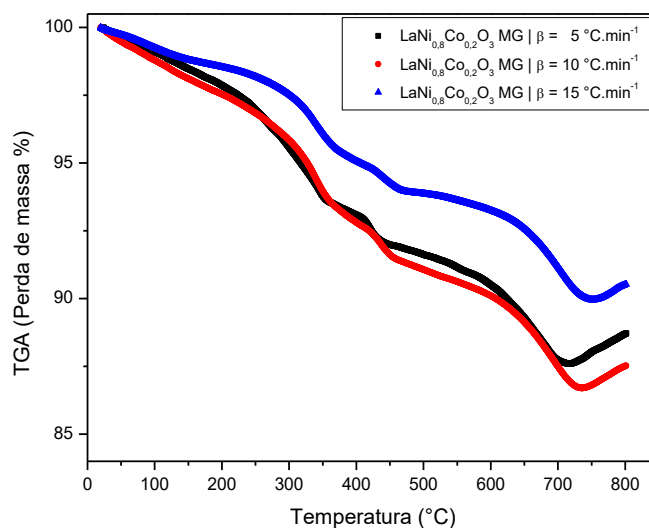


Figura 24: Curvas termogravimétricas do  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  com três diferentes razões de aquecimento ( $\beta$ ).

Na região estudada as perdas de massas correspondem a 4,16 %, 4,29 % e 4,32 % em 5 °C.min<sup>-1</sup>, 10 °C.min<sup>-1</sup> e 15 °C.min<sup>-1</sup> respectivamente, a região de maior perda de massa coincide com o pico da variação de massa da DTG, onde ocorre a maior porcentagem de degradação da matéria que participa da reação como mostra a Figura 25.

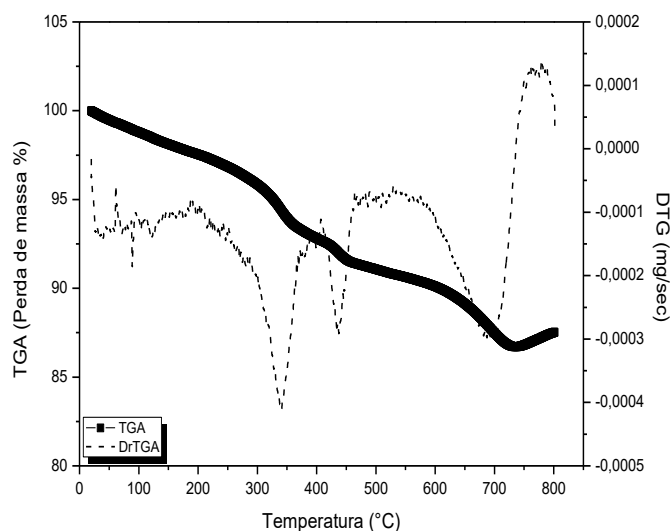


Figura 25: Gráficos da TGA-DTG versus Temperatura do  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ,  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A faixa de temperatura onde ocorreu a maior perda de massa foi de 340 a 480  $^\circ\text{C}$  como é mostrado na Tabela 8.

Tabela 8: Comportamento térmico do catalisador  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sintetizado pelo método da gelatina.

| Amostra                                      | $\beta$ ( $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) | Faixa de temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) | Perda de massa (%) | Perda de massa total (%) |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------|--------------------------|
| $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ | 5                                                | 20 – 800                                  | -                  | 6,3                      |
|                                              |                                                  | 340 - 480                                 | 2,14               | -                        |
|                                              | 10                                               | 20 – 800                                  | -                  | 7,15                     |
|                                              |                                                  | 340 - 480                                 | 2,86               | -                        |
|                                              | 15                                               | 20 – 800                                  | -                  | 7,25                     |
|                                              |                                                  | 340 - 480                                 | 2,93               | -                        |

A Figura 26 mostra o comportamento da amostra para a taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  onde, faz-se a comparação entre a TGA e a DTA para observar os pontos onde ocorrem as reações químicas, observando a faixa de temperatura que iniciou-se em 100 e vai até 250  $^\circ\text{C}$  o gráfico mostra uma parábola com concavidade para baixo, tal fato ocorre devido a reações de liberação, uma das possíveis reações que se comportam dessa maneira é a liberação da água do composto. Observando a faixa de temperatura

que vai de 340 a 480 °C vemos um pico voltado para cima representando uma reação com características exotérmica.

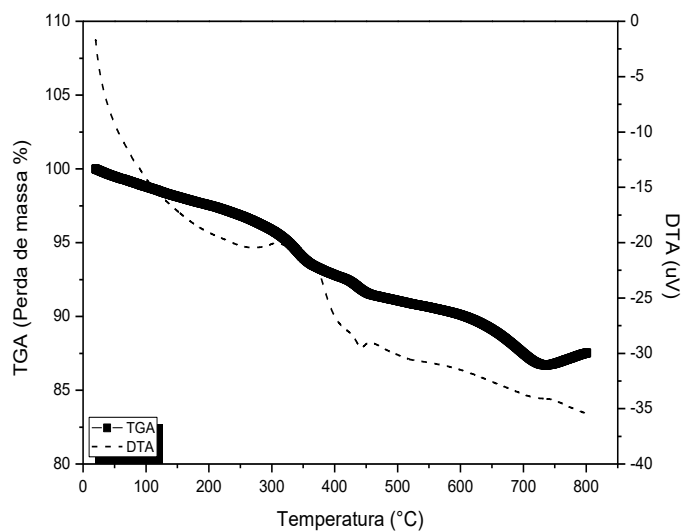


Figura 26: Gráficos de TGA-DTA versus Temperatura do  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

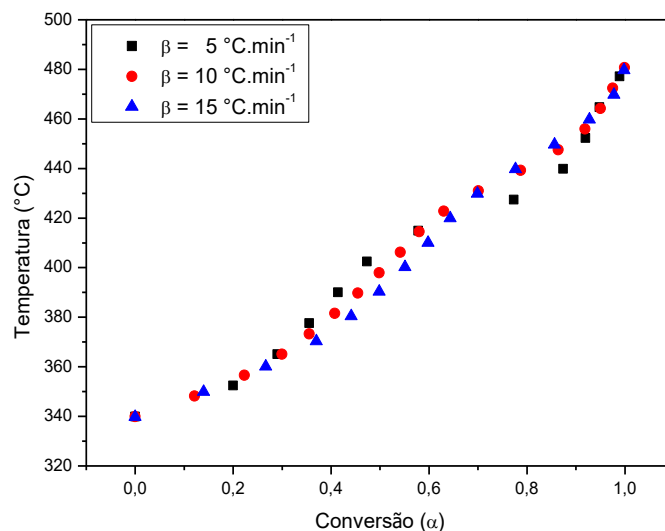


Figura 27: Gráfico de conversão versus temperatura.

A energia de ativação aparente foi determinada seguindo os modelos cinéticos não isotérmicos de Flynn-Wall e o Model Free Kinetics, analisando as faixas de temperaturas que correspondem a maior perda de massa e os diferentes graus de conversão foi possível plotar o gráfico de  $\ln(\beta)$  versus  $1000/T$ , o gráfico em mostrado abaixo nas Figuras 28 e 29.

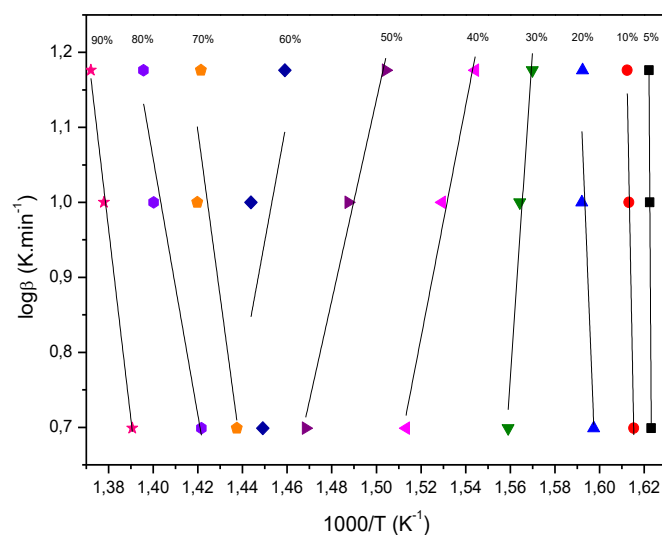


Figura 28: Logaritmo da razão de aquecimento versus  $1000/T$  do  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , Fynn-Wall.

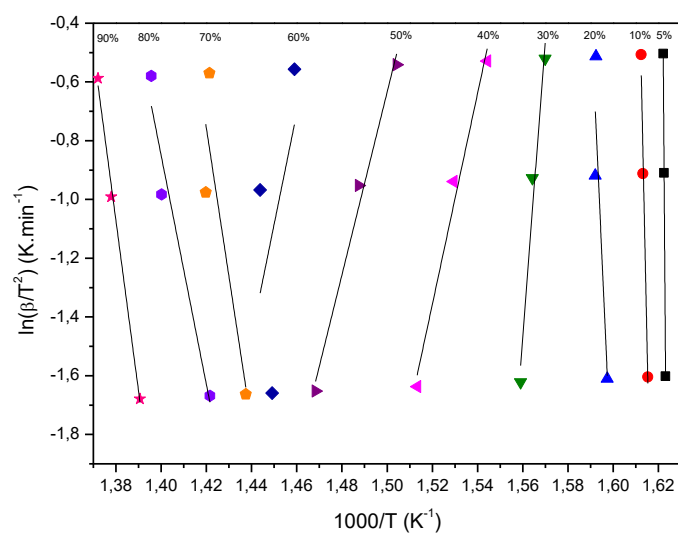


Figura 29: Logaritmo natural da razão de aquecimento dividido pela temperatura ao quadrado versus  $1000/T$  do  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ , Model Free Kinetics.

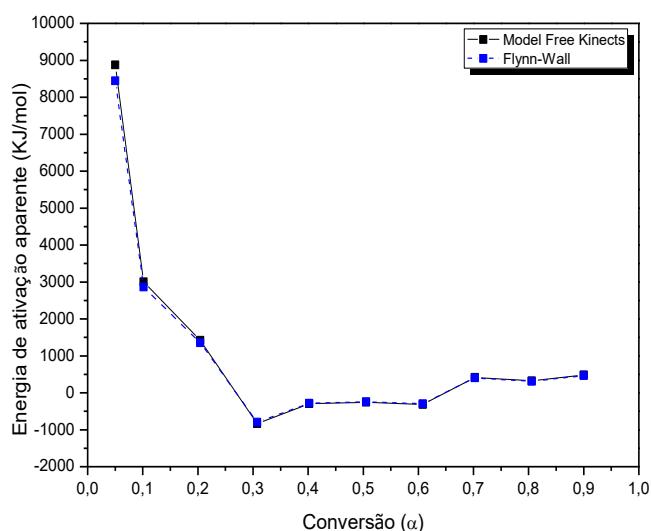


Figura 30: Energia de ativação aparente versus grau de conversão do  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ .

Os coeficientes de correlação linear foram de  $R^2 = 0,99977$  para Flynn-Wall e  $R^2 = 0,99977$  para o Model Free Kinetics, este coeficiente indica que ambos os métodos estão adequados para determinar a energia de ativação. A Tabela 9 mostra as energias de ativação do catalisador  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sintetizado pelo método da gelatina.

Tabela 9: Energia de ativação aparente do catalisador  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sintetizado pelo método da gelatina.

| Conversão (α) | Energia de ativação aparente (KJ/mol) |            |
|---------------|---------------------------------------|------------|
|               | Model Free Kinetics                   | Flynn-Wall |
| 0,05          | 8878,73                               | 8443,49    |
| 0,1           | 3004,83                               | 2859,15    |
| 0,2           | 1418,48                               | 1351,03    |
| 0,3           | -835,37                               | -791,66    |
| 0,4           | -298,36                               | -281,07    |
| 0,5           | -258,71                               | -243,29    |
| 0,6           | -314,78                               | -296,54    |
| 0,7           | 420,31                                | 402,36     |
| 0,8           | 323,97                                | 310,80     |
| 0,9           | 482,40                                | 461,48     |



O comportamento da energia de ativação para o catalisador  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sintetizado pelo método da gelatina apresentou valores próximos pelos modelos do Model Free Kinetics e Flynn-Wall. A energia necessária para formar o catalisador por este método de síntese necessita de alta energia de ativação nos primeiros graus de conversão e vai diminuindo até obter a conversão total dos reagentes em produto.

Pode-se notar pelos resultados apresentados, que os valores de energia de ativação pelos métodos Flynn-Wall e Model Free Kinetics para a amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  foi bem superior comparado ao  $\text{LaNiO}_3$ , havendo assim uma maior interação da estrutura desejada,  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ , com a matéria orgânica. Esse fato corrobora com a análise termogravimétrica que houve uma menor perda de massa ao longo da temperatura quando comparada as Tabelas 6 e 8. Com a introdução de mais um metal na estrutura cristalina, nesse caso o cobalto, a perda de massa caiu consideravelmente ao longo da temperatura em todas as taxas de aquecimento.

#### **4.4.3 $\text{LaNiO}_3$ MÉTODO PECHINI**

As curvas termogravimétricas do  $\text{LaNiO}_3$  sintetizado pelo método Pechini apresentaram 3 regiões de perda de massas distintas, a Figura 31 mostra como foi a evolução da perda de massa em função do aumento da temperatura, a primeira região inicia-se em 20 e vai até próximo de 250 °C, pode ser atribuído a liberação da água de hidratação, a segunda etapa inicia-se em 300 °C e vai até próximo de 450 °C, a terceira etapa inicia-se em 450 e vai até 700°C, a segunda etapa é faixa de temperatura ocorre a maior perda de massa como é mostrado na Tabela 10.

Na região estudada as perdas de massas correspondem a 17,4 %, 18,16 % e 17,04 % em 5 °C.min<sup>-1</sup>, 10 °C.min<sup>-1</sup> e 15 °C.min<sup>-1</sup> respectivamente, além disso a região de maior perda de massa coincide com o pico da variação de massa da DTG, mostrando que ocorre a maior porcentagem de degradação da matéria que participa da reação como mostra a Figura 32.

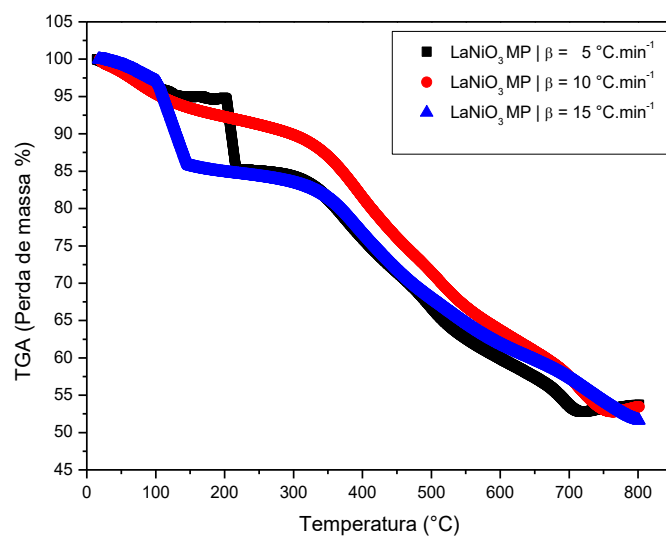


Figura 31: Curvas termogravimétricas do  $\text{LaNiO}_3$  com três diferentes razões de aquecimento ( $\beta$ ).

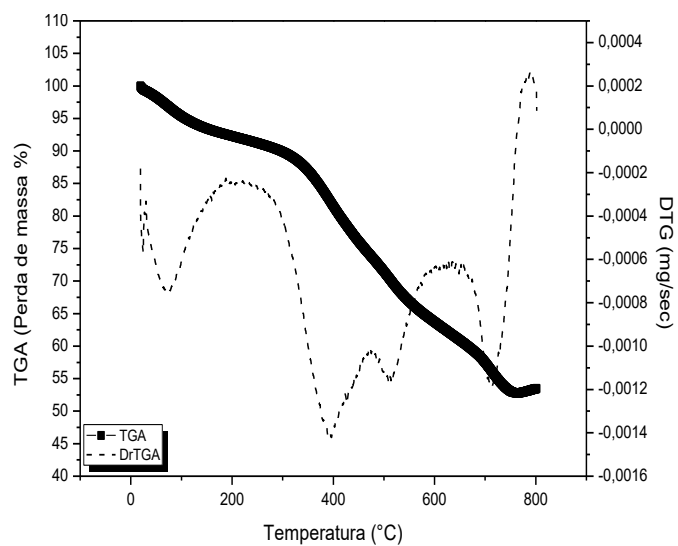


Figura 32: Gráficos da TGA-DTG versus Temperatura do  $\text{LaNiO}_3$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ .

Tabela 10: Comportamento térmico do catalisador  $\text{LaNiO}_3$  sintetizado pelo método Pechini.

| Amostra          | $\beta$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) | Faixa de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Perda de massa (%) | Perda de massa total (%) |
|------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------|--------------------------|
| $\text{LaNiO}_3$ | 5                                         | 20-800                                      | -                  | 29,76                    |
|                  |                                           | 300 - 450                                   | 17,4               | -                        |
|                  | 10                                        | 20-800                                      | -                  | 30,31                    |
|                  |                                           | 300 - 450                                   | 18,16              | -                        |
|                  | 15                                        | 20-800                                      | -                  | 30,42                    |
|                  |                                           | 300 - 450                                   | 17,04              | -                        |

O gráfico de TGA-DTA versus temperatura mostram pico positivos relativos às reações químicas, o primeiro pico tem a concavidade apontada para baixo iniciando-se em 25 até 250  $^{\circ}\text{C}$  é relativo a uma reação endotérmica, geralmente associado a liberação da água de hidratação dos compostos, o segundo pico tem concavidade apontada para cima com características exotérmicas referentes há formação do composto a partir de 300  $^{\circ}\text{C}$  com perda de 18,16 % para o  $\beta$  de 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  (RIDA; PEÑA; SASTRE; MARTÍNEZ-ARIAS, 2012).

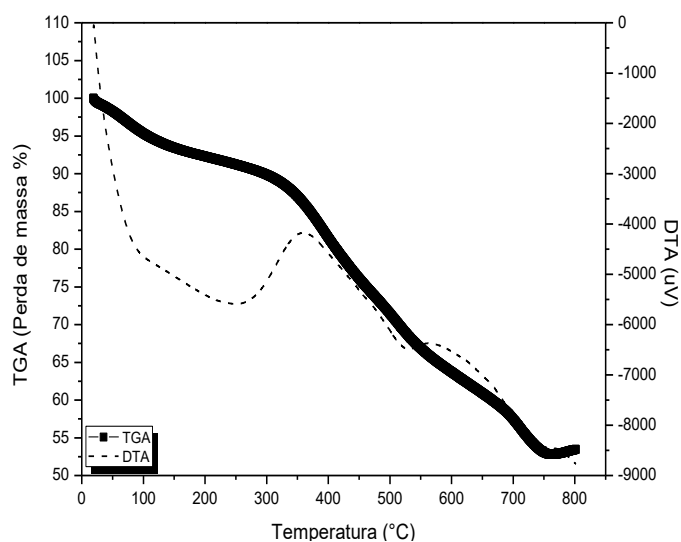


Figura 33: Gráficos de TGA-DTA versus Temperatura do  $\text{LaNiO}_3$ , 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

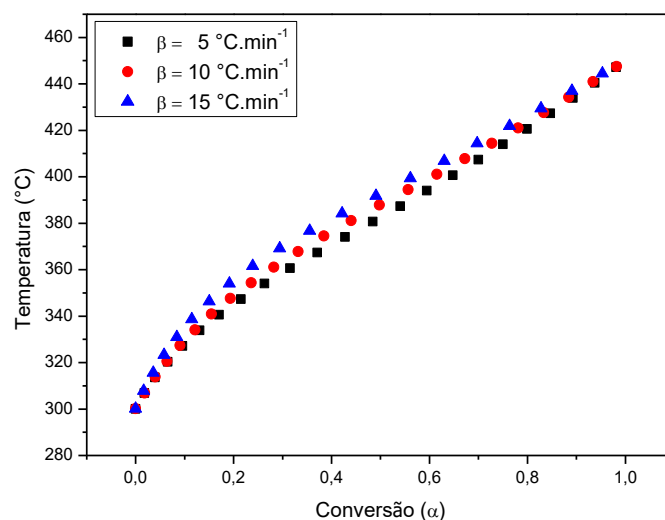


Figura 34: Gráfico conversão versus temperatura do  $\text{LaNiO}_3$ .

A energia de ativação foi determinada seguindo os modelos cinéticos não isotérmicos de Flynn-Wall e o Model Free Kinetics, analisando as faixas de temperaturas que correspondem a maior perda de massa e os diferentes graus de conversão foi possível plotar o gráfico de  $\ln(\beta)$  versus  $1000/T$ , o gráfico em mostrado abaixo nas Figuras 34 e 35.

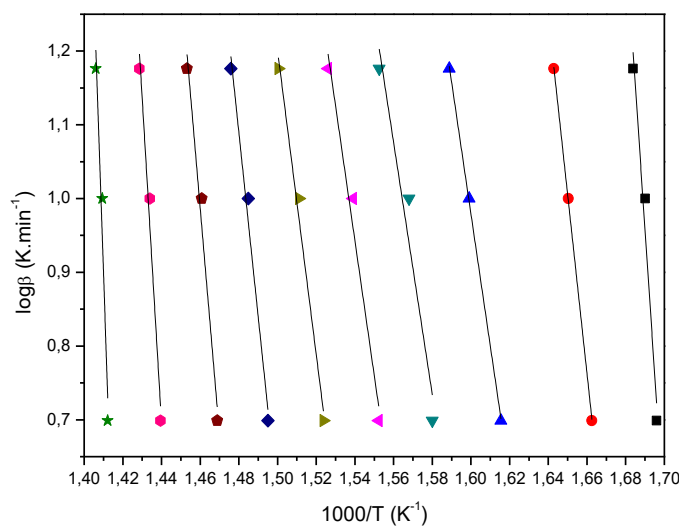


Figura 35: Logaritmo da razão de aquecimento versus  $1000/T$  do  $\text{LaNiO}_3$ , Flynn-Wall.

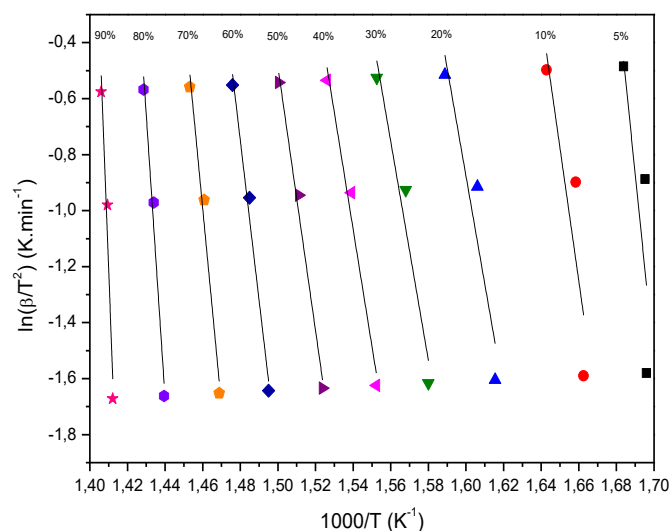


Figura 36: Logaritmo natural da razão de aquecimento dividido pela temperatura ao quadrado versus  $1000/T$  do  $\text{LaNiO}_3$ , Model Free Kinetics.

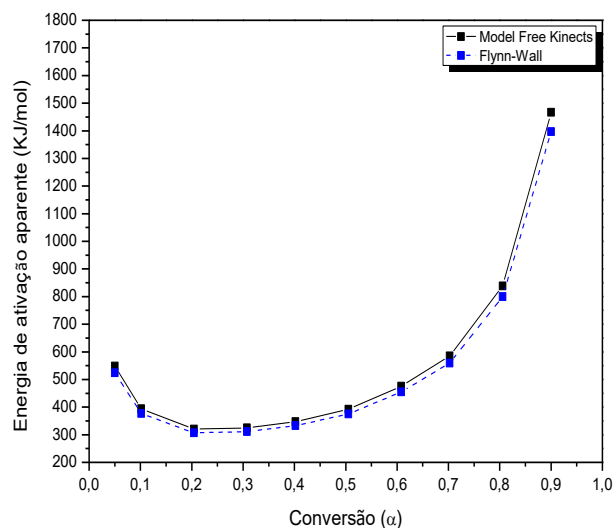


Figura 37: Energia de ativação aparente versus grau de conversão do  $\text{LaNiO}_3$ .

Os coeficientes de correlação linear foram de  $R^2 = 0,80162$  para Flynn-Wall e  $R^2 = 0,7987$  para o Model Free Kinetics, este coeficiente indica que ambos os métodos estão adequados para determinar a energia de ativação. A Tabela 11 mostra as energias de ativação do catalisador  $\text{LaNiO}_3$  sintetizado pelo método Pechini.

Tabela 11: Energia de ativação do catalisador  $\text{LaNiO}_3$  sintetizado pelo método Pechini.

| Conversão ( $\alpha$ ) | Energia de ativação aparente (KJ/mol) |            |
|------------------------|---------------------------------------|------------|
|                        | Model Free Kinetics                   | Flynn-Wall |
| 0,05                   | 548                                   | 523        |
| 0,1                    | 394                                   | 377        |
| 0,2                    | 320                                   | 307        |
| 0,3                    | 324                                   | 310        |
| 0,4                    | 347                                   | 332        |
| 0,5                    | 391                                   | 375        |
| 0,6                    | 475                                   | 454        |
| 0,7                    | 584                                   | 558        |
| 0,8                    | 838                                   | 799        |
| 0,9                    | 1466                                  | 1397       |

Analisando a evolução do grau de conversão a energia de ativação foi crescente, mostrando que a energia necessária para formar o catalisador por este método de síntese necessita de baixa energia de ativação nos primeiros graus de conversão e vai aumentando até obter a conversão total dos reagentes em produto. Os modelos do Model Free Kinetics e Flynn-Wall apresentaram grande de similaridade nos resultados para os valores de energia de ativação.

#### 4.4.4 $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ MÉTODO PECHINI

As curvas termogravimétricas do  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sintetizado pelo método Pechini apresentaram 3 regiões de perda de massas distintas, a Figura 38 mostra como foi a evolução da perda de massa em função do aumento da temperatura, a primeira região inicia-se em 20 e vai até próximo de 250 °C, pode ser atribuído a liberação da água de hidratação, a segunda etapa inicia-se em 380 e vai até próximo de 450 °C, a terceira etapa inicia-se em 450 °C e vai até 700 °C, a segunda etapa é faixa de temperatura ocorre a maior perda de massa como é mostrado na tabela 12.

Na região estudada as perdas de massas correspondem a 14,39 %, 18,33 % e 10,20 % em 5 °C.min<sup>-1</sup>, 10 °C.min<sup>-1</sup> e 15 °C.min<sup>-1</sup> respectivamente, além disso a

região de maior perda de massa coincide com o pico da variação de massa da DTG, mostrando que ocorre a maior porcentagem de degradação da matéria que participa da reação como mostra a Figura 39.

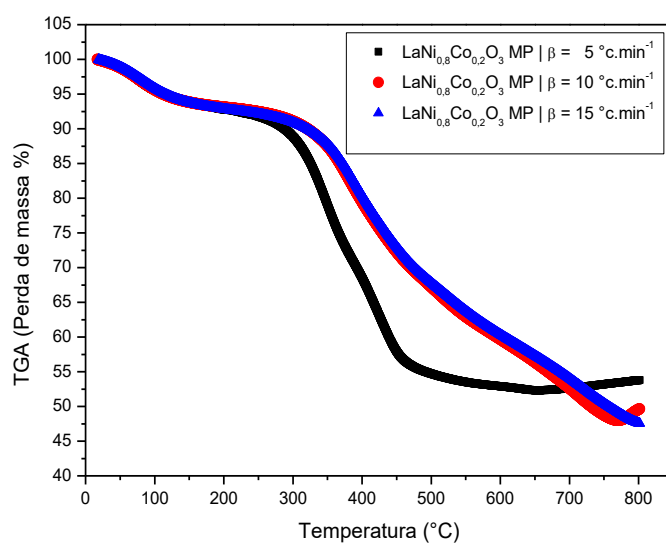


Figura 38: Curvas termogravimétricas do  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  com três diferentes razões de aquecimento ( $\beta$ ).

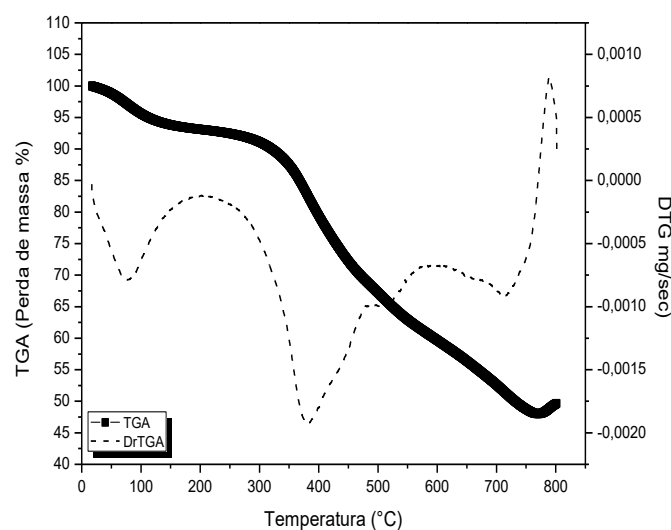


Figura 39: Gráficos da TGA-DTG versus Temperatura do  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

Tabela 12: Comportamento térmico do catalisador  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sintetizado pelo método Pechini.

| Amostra                                      | $\beta$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) | Faixa de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Perda de massa (%) | Perda de massa total (%) |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------|--------------------------|
| $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ | 5                                         | 20 – 800                                    | -                  | 34,03                    |
|                                              |                                           | 380 - 450                                   | 14,39              | -                        |
|                                              | 10                                        | 20 – 800                                    | -                  | 27,13                    |
|                                              |                                           | 380 - 450                                   | 18,33              | -                        |
|                                              | 15                                        | 20 – 800                                    | -                  | 18,67                    |
|                                              |                                           | 380 -450                                    | 10,20              | -                        |

O gráfico de TGA-DTA versus temperatura mostram pico positivos relativos as reações químicas, o primeiro pico tem a concavidade apontada para baixo iniciando-se em 25 até 250  $^{\circ}\text{C}$  é relativo a uma reação endotérmica, geralmente associado a liberação da água de hidratação dos compostos, o segundo pico tem concavidade apontada para cima com características exotérmicas referentes há formação do composto a partir de 300  $^{\circ}\text{C}$ , com perda de 18,33 % da massa para o  $\beta$  de 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

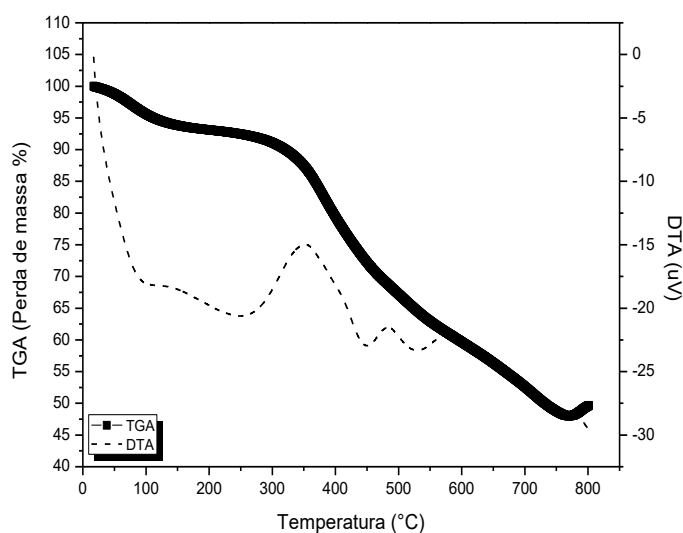


Figura 40: Gráficos de TGA-DTA versus Temperatura do  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ , 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .



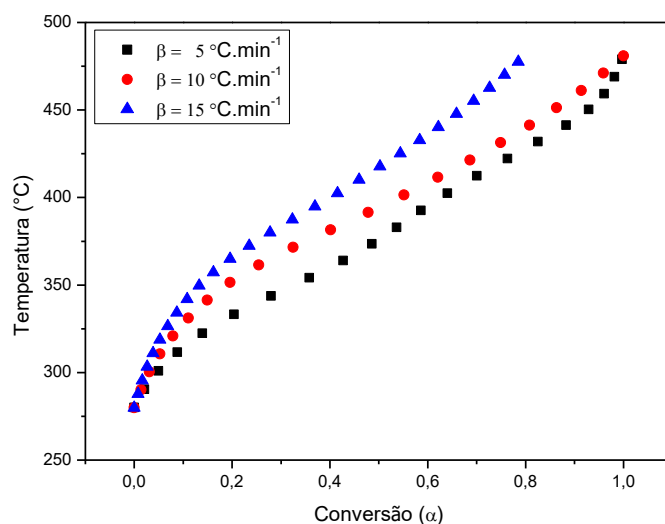


Figura 41: Gráfico conversão versus temperatura do  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ .

A energia de ativação foi determinada seguindo os modelos cinéticos não isotérmicos de Flynn-Wall e o Model Free Kinetics, analisando as faixas de temperaturas que correspondem a maior perda de massa e os diferentes graus de conversão foi possível plotar o gráfico de  $\ln(\beta)$  versus  $1000/T$ , o gráfico em mostrado abaixo nas Figuras 42 e 43.

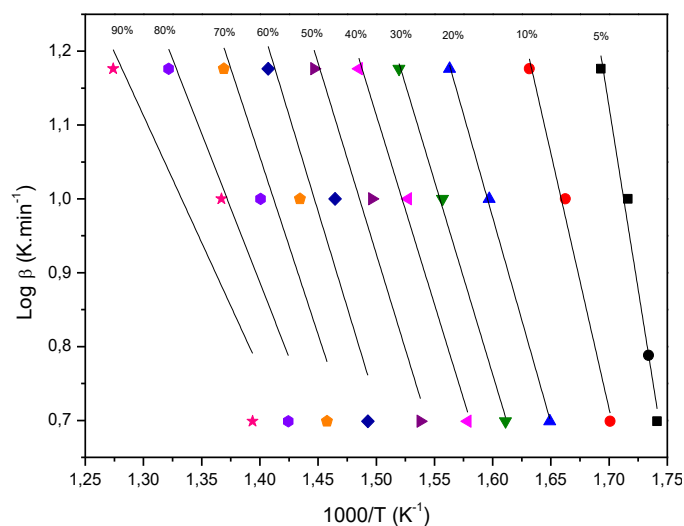


Figura 42: Logaritmo da razão de aquecimento versus  $1000/T$  do  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ , Flynn-Wall.

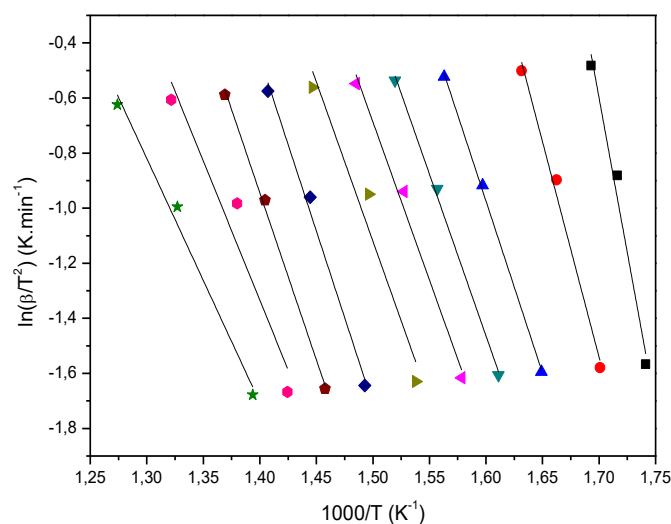


Figura 43: Logaritmo natural da razão de aquecimento dividido pela temperatura ao quadrado versus  $1000/T$  do  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ , Model Free Kinetics.

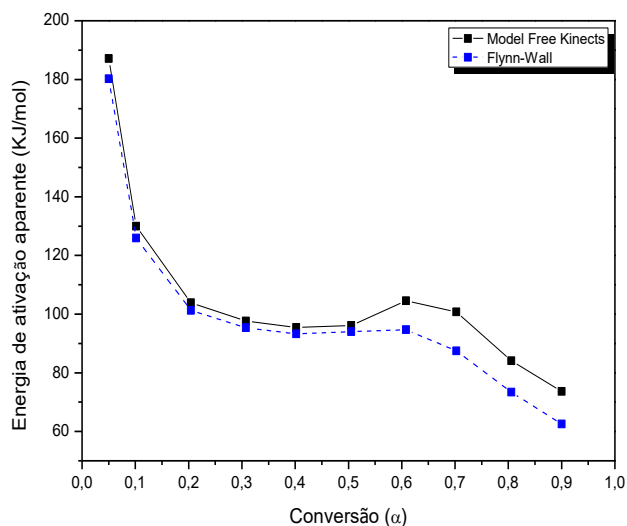


Figura 44: Energia de ativação aparente versus grau de conversão do  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ .

Os coeficientes de correlação linear foram de  $R^2 = 0,96893$  para Flynn-Wall e  $R^2 = 0,9681$  para o Model Free Kinetics, este coeficiente indica que ambos os métodos estão adequados para determinar a energia de ativação. A tabela 13 mostra as energias de ativação aparente do catalisador  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sintetizado pelo método Pechini.

Tabela 13: Energia de ativação do catalisador  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sintetizado pelo método Pechini.

| Conversão ( $\alpha$ ) | Energia de ativação aparente (KJ/mol) |            |
|------------------------|---------------------------------------|------------|
|                        | Model Free Kinetics                   | Flynn-Wall |
| 0,05                   | 187,12                                | 180,20     |
| 0,1                    | 129,97                                | 125,93     |
| 0,2                    | 103,89                                | 101,23     |
| 0,3                    | 97,61                                 | 95,32      |
| 0,4                    | 95,42                                 | 93,30      |
| 0,5                    | 96,14                                 | 94,05      |
| 0,6                    | 104,53                                | 94,73      |
| 0,7                    | 100,79                                | 87,42      |
| 0,8                    | 84,07                                 | 73,43      |
| 0,9                    | 73,68                                 | 62,56      |

A energia de ativação inicial foi elevada e foi diminuindo conforme o grau de conversão foi evoluindo. Os valores de energia de ativação para o catalisador  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sintetizado pelo método Pechini apresentaram-se próximos pelos modelos do Model Free Kinetics e Flynn-Wall.

#### 4.4.5 COMPARATIVO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO APARENTE

No método da gelatina as energias de ativação aparente demonstraram comportamento semelhante, onde foi necessário elevada energia de ativação nos graus de conversão iniciais e foi diminuindo conforme o grau de conversão foi aumentando. Foi verificado que com adição de mais um metal na estrutura do material na gelatina com os íons metálicos, formando os grupos de coordenação, a energia de ativação aparente foi bem superior. Ambos apresentaram comportamentos semelhantes para os modelos cinéticos do Model Free Kinetics e Flynn-Wall.

No método Pechini as energias de ativação aparente demonstraram comportamento diferentes, para o catalisador  $\text{LaNiO}_3$ , a energia de ativação aparente nos graus de conversão iniciais foram baixos e seguiu-se aumentando de acordo com o aumento do grau de conversão, de maneira oposta o catalisador  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ . Para

este, a energia de ativação aparente apresentou-se nos graus de conversão iniciais altos valores e seguiu-se diminuindo de acordo com o aumento do grau de conversão, tal comportamento assemelha-se com os catalisadores sintetizados pelo método da gelatina.

Não foi possível realizar um estudo comparativo entre os dois métodos de síntese e o estudo cinético. No entanto, o método Pechini tem uma perda de massa superior comparada ao método da gelatina .

Os compostos sintetizados pelo método Pechini tendem a perder elevada quantidade de massa devido a grande quantidade de matéria orgânica envolvida na síntese (álcool e ácidos) além da grande quantidade de água utilizada. Neste método a matéria orgânica não é liberada nas etapas iniciais de aquecimento. No método da gelatina os trabalhos de AQUINO (2010) e MACÊDO e SASAKI (2002) mostram que a perda de massa é menor, devido à matéria orgânica ser de fácil remoção e em baixas temperaturas uma parte é liberada no início dos processos térmicos.

## 5. CONCLUSÕES

As análises de difração de raios x mostraram a formação da estrutura perovskita desejada em todas as amostras com grande similaridade nas posições dos picos. As análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os compostos sintetizados pelo método da gelatina 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 (BET) mostraram valores interessantes para aplicação das amostras em catálise, os resultados estão próximos aos informados pela literatura.

Nas análises térmicas percebeu-se que o método da gelatina é eficiente para ser utilizado na síntese de pós cerâmicos, uma vez que a mesma possui grupos coordenantes e é um agente polimerizante dos íons metálicos. Para as duas amostras sintetizadas pelo método da gelatina, percebeu-se um comportamento semelhante para a degradação da matéria orgânica com o aumento da temperatura e para a formação da fase óxida desejada. Em comparação aos compostos estudados, foi verificado que com a adição de mais um metal na estrutura do material na gelatina com os íons metálicos, formando os grupos de coordenação, a energia de ativação aparente foi bem superior. No entanto, ambos apresentaram comportamentos semelhantes para os modelos cinéticos.

No método Pechini a amostra  $\text{LaNiO}_3$  comportou-se como apresentado na literatura, com degradação da sua estrutura e energia de ativação aparente esperadas, a amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  apresentou uma energia de ativação aparente extremamente baixa, esperava-se que o comportamento térmico desta amostra seguisse o mesmo padrão de degradação térmica e energia de ativação aparente da amostra  $\text{LaNiO}_3$  sintetizada pelo método Pechini.

De acordo com os resultados reportados neste trabalho, pode-se concluir que o método da gelatina possui uma metodologia mais simples, rápida e com menor custo de reagentes. Este método de síntese conseguiu produzir resultados que, quando comparado com um método Pechini de síntese de perovskitas mostrou-se satisfatório.

## REFERÊNCIAS

- AMIRFAKHRI, S. J.; MEUNIER, J. BERK, D. **Electrocatalytic activity of LaNiO<sub>3</sub> toward H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction reaction: Minimization of oxygen evolution**. Journal Of Power Sources, [s.l.], v. 272, p.248-258, dez. 2014. Elsevier BV.
- AQUINO, F. M. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS MATERIAIS CERÂMICOS PrMO<sub>3</sub> (M= Ni ou Co)**. 2010. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010. Cap. 5.
- AQUINO, F.M. **Characterization and thermal behavior of PrMO<sub>3</sub> (M=Co or Ni) ceramic materials obtained from gelatin**. Materials Research Bulletin, [s.l.], v. 47, n. 9, p.2605-2609, set. 2012.
- BRAGA, A. N. S. **Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Campina Grande, v. 9, n. 2, p.60-73, jul. 2014. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/431/309>>. Acesso em: 27 jul. 2016.
- BROWN, M. E; DOLIIMORE, D.; GALWEY, A. K. **Reaction in the solid state: comprehensive chemical kinetics**. Amsterdam: Elsevier, 1980. 596p.
- BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis**. London: Champam and Hall, 1988. 211p.
- CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**. São Paulo: Editora Moderna, 1981. 334 p.
- DANTAS, S. C. **Produção de hidrogênio a partir da reforma de metano e etanol em catalisadores de níquel a base de Co**. 2011. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011. Disponível em: <<http://penelope.dr.ufu.br/handle/123456789/3268>>. Acesso em: 28 jan. 2016.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, m**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. 60 p.

DOLLIMORE, D.; GAMLEM, G. A.; TAYLOR, T. J. **Mass spectrometric evolved gás analysis – na overview**. *Thermochimica Acta*, v.75, 1984.

DOYLE, C. D. **Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data**, *Journal of Applied Polymer Science*, v.5, p.285-292, 1961.

DOYLE, C. D. **Estimating Isothermal life from Thermogravimetric Data**, *Journal of Applied Polymer Science*, v.6, p.639-642, 1962.

FARIAS, R. F.; AIROLDI, C.; SCATENA JR. H. **Empirical correlations involving calorimetric, thermogravimetric and infrared data for zinc halides adducts**. *Polyhedron*, 2002.

FLYNN, J. H. **Thermal analysis kinetics – past, present and future**. *Thermochimica Acta*, v.203, p.519-526, 1992.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. **A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data**, *Polymer Letters*, v.4, p.323-328, 1966.

GALAL, A; ATTA, N. F.; ALI, S. M. **Investigation of the catalytic activity of LaBO<sub>3</sub> (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.

GALLEGO, G. S. **Dry reforming of methane over LaNi<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (B=Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor**. *Applied Catalysis A: General*, [s.l.], v. 334, n. 1-2, p.251-258, 1 jan. 2008. Elsevier BV.

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. **A nomenclatura em análise térmica – parte II**. *Cerâmica*, v.34, p.163-164, 1988.

GONÇALVES, J. F. **PEROVSKITAS A BASE DE NÍQUEL E NIÓBIO COMO CATALISADORES PARA REFORMA A VAPOR DE METANO**. 2014. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <<http://tpqb.eq.ufrrj.br/download/perovskitas-a-base-de-niquel-e-niobio-como-catalisadores-para-reform>>. Acesso em: 04 maio 2015.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and applications to polymer science**. New York: John Wiley and Sons, 1994.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach, Second Edition**. Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & Co, 2006.

<http://www.analisestermicas.com.br> , acessado em 13 de junho de 2017.

HU, J.; LIU, Q.; SHI, Z.; ZHANG, L.; HUANG, H. **LaNiO<sub>3</sub>-nanorod/graphene composite as an efficient bi-functional catalyst for zinc–air batteries**. Rsc Adv., [s.l.], v. 6, n. 89, p.86386-86394, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC).

IONASHIRO, M. GIOLITO, I. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica**. Revista Cerâmica, v.26, p.17-24, 1980.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. Araraquara: Giz, 2004. 96 p.

KUO, K. K. **Principles of Combustion**. New York: John Wiley&Sons, 1986. 809 p.

LIMA, S. M.; ASSAF, J. M. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS LaNi<sub>(1-x)</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> COMO PRECURSORES DE CATALISADORES**. Química Nova, São Carlos, v. 30, n. 2, p.298-303, 28 nov. 2006. Disponível em: <[www.scielo.br/pdf/qn/v30n2/10.pdf](http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n2/10.pdf)>. Acesso em: 18 out. 2015.

LUSTOSA, G. M.M.M.; JACOMACI, N.; COSTA, J. P. C.; GASPAROTO, G.; PERZAZOLLI, L. A.; ZAGHETE, M. A. **New Approaches to Preparation of SnO<sub>2</sub>-Based Varistors — Chemical Synthesis, Dopants, and Microwave Sintering**. Advanced Ceramic Processing, [s.l.], p.953-978, 11 nov. 2015. InTech.

MACÊDO, M.A.; SASAKI, J.M. **Processo de fabricação de pós nanoparticulados** – patente requerida nº PI0203876-5/BR, (2002).

MACÊDO, M.A. **Processo de fabricação de camadas finas óxidas utilizando a água-de-côco processada (ACP)** – patente requerida nº 9804719-1/BR, (1998).

MAIA, A.O.G. **Calcinação de nanopartículas de NiO por gelatina comestível**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.



MARINHO, A. L. A. **Steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts obtained from  $\text{LaNiO}_3$  and  $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$  perovskite-type oxides for the production of hydrogen.** Applied Catalysis A: General, [s.l.], v. 520, p.53-64, jun. 2016. Elsevier BV.

MEDEIROS, A.M.L.; MIRANDA, M.A.R.; MENEZES, A.S.; JARDIM, P.M.; SILVA, L.R.D.; GOUVEIA, S.T.; SASAKI, J.M. **Synthesis and characterization of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nanoparticles obtained by gelatin.** Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, v. 20-21, p. 399-406, 2004.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais.** São Paulo: IEditora, 2002.

MOURE, C.; PEÑA, O. **Recente advances in perovskite: Processing and properties.** Elsevier: Progress in Solid State Chemistry, Madrid, v. 43, n. 4, p.123-148, 08 out. 2015.

NOGUEIRA, N. A. S. **Sintetização de nanopartículas de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  por gelatina comestível.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

ODEDAIRO, T. **Cr-Doped La-Ni-O Catalysts Derived from Perovskite Precursors for  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  Reforming under Microwave Irradiation.** Chemical Engineering & Technology, [s.l.], v. 39, n. 8, p.1551-1560, 29 jun. 2016. Wiley-Blackwell.

OZAWA, T. **A new method of analyzing thermogravimetric data.** Bulletin of Chemical Society of Japan, v.38, n.11, p.1881-1886, 1965.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.** United State Patent Office – 3.330.697, July 1, 1967.

PEREÑÍGUEZ, R. **Synthesis and characterization of a  $\text{LaNiO}_3$  perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental, [s.l.], v. 93, n. 3-4, p.346-353, 12 jan. 2010. Elsevier BV.

PROVENDIER, H. **Stabilisation of active nickel catalysts in partial oxidation of methane to synthesis gas by iron addition.** Elsevier: Applied Catalysis A: General, Strasbourg, v. 180, n. 1-2, p.163-173, abr. 1999. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X98003433>>. Acesso em: 09 maio 2016.

RIDA, K; PEÑA, M. A; SASTRE, E; MARTÍNEZ-ARIAS, A. **Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of  $\text{LaNiO}_3$  perovskite prepared by Pechini method.** Elsevier: Journal of RARE EARTHS,[S.I.], v.30, n. 3, p. 210-217, 15 jul. 2012. Elsevier BV.

RIGOTI, E. **Caracterização microestrutural e elétrica de  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_3$  sintetizado pelo método da gelatina.** 2013. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013. Disponível em:

<<http://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12789>>. Acesso em: 26 abr. 2016.

SALKER, A. V.; VAZ, T. **Preparation, characterization and catalytic CO oxidation studies on  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  system.** ELSEVIER : MATERIAL SCIENCE & ENGINEERING B. v, 143, p. 81-84. Jul. 2007.

SANTOS, H; SILVA, L P C; PASSOS, F B. **Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão.** Revista Virtual de Química, Niterói, v. 4, n. 7, p.1441-1468, 29 mar. 2015. Mensal. Disponível em: <<http://www.uff.br/rvq>>. Acesso em: 17 mar. 2015.

SILVA, M. A. **Catalisadores para Produção de Hidrogênio por Reforma a Vapor do Etanol e seu uso em SOFC.** 2007. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007. Disponível em:

<[https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiT5aSxpYrNAhWBSj4KHbHeDswQFggdMAA&url=https://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/10005&usq=AFQjCNG09rNvzNtoL2qg32UIUfCz3\\_zR5g](https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiT5aSxpYrNAhWBSj4KHbHeDswQFggdMAA&url=https://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/10005&usq=AFQjCNG09rNvzNtoL2qg32UIUfCz3_zR5g)>. Acesso em: 05 abr. 2016.

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. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/catcom](http://www.elsevier.com/locate/catcom)>. Acesso em: 03 nov. 2015.

SOUZA, M. M. V. M. **Tecnologia do hidrogênio**. Rio de Janeiro. Sinergia Editora. 2009

SPECCHIA, S. **Catalytic partial oxidation of CH<sub>4</sub> with nickel–lanthanum-based catalysts**. Catalysis Today, [s.l.], v. 171, n. 1, p.84-96, ago. 2011. Elsevier BV.

TILLEY, R. J. D.. **Perovskites: Structure–Property Relationships**. Chichester: Wiley, 2016.

TONIOLO, F. S. **ÓXIDOS MISTOS DO TIPO PEROVSKITA PARA A GERAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE**. 2010. 209 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <[http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe\\_d/FabioSouzaToniolo.pdf](http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_d/FabioSouzaToniolo.pdf)>. Acesso em: 04 maio 2015.

TSOUKALOU, A. **Dry-reforming of methane over bimetallic Ni–M/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Co, Fe): The effect of the rate of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formation and phase stability on the catalytic activity and stability**. Journal Of Catalysis, [s.l.], p.1-7, abr. 2016. Elsevier BV.

VALDERRAMA, G; KIENNEMANN, A.; GOLDWASSER, M. **Dry reforming of CH<sub>4</sub> over solid solutions of LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>**. Catalysis Today, [s.l.], v. 133-135, p.142-148, abr. 2008. Elsevier BV.

VALDERRAMA, G; NAVARRO, C. U.; GOLDWASSER, M. R. **CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Co–La-based perovskite-type catalyst precursors**. Journal Of Power Sources, [s.l.], v. 234, p.31-37, jul. 2013. Elsevier BV.

VYAZOVKIN, S.; DOLLIMORE, D. **Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reaction on Solids**. Journal of Chemical Information and Computer Sciences, v.36, p.42-45, 1996.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZOULI, N. **Confidence intervals for the activation energy estimated by few experiments**. Analytica Chimica Acta, v.355, p.175-180, 1997.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. **Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data.** *Termochimica Acta*, v.340-341, p.53-68, 1999.

VYAZOVKIN, S. **Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes.** Birmingham: Springer, 2015. 247 p.

WENDLANDT, W. W.; **Chimia**, 26: 1, 1972.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis.** New York: 3<sup>th</sup> Edition. John Wiley and Sons, 1986.

XIN, H.; ZHONG, S.; SUN, Y.; YANG, C.; CHEN, L.; LI, X. **NO oxidation over Ni-Co perovskite catalysts.** *Chemical Engineering Journal*, v. 275, p.351-356, abril. 2015. Elsevier BV.

ZHAO, L.; HAN, T.; WANG, H.; ZHANG, L.; LIU, Y. **Ni-Co alloy catalyst from  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  perovskite supported on zirconia for steam reforming of ethanol.** *Applied Catalysis B: Environmental*, [s.l.], v. 187, p.19-29, jun. 2016. Elsevier BV.

## APÊNDICE A

### Cálculo estequiométrico para o método da gelatina



| Elemento | Número Atômico | Unidade      |
|----------|----------------|--------------|
| La       | 139            | g/mol        |
| Ni       | 59             | g/mol        |
| 3xO      | 48             | g/mol        |
| <hr/>    |                |              |
| <b>Σ</b> | <b>245,69</b>  | <b>g/mol</b> |

Massa da Gelatina 3 gramas

Massa Molecular do La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> \* 6H<sub>2</sub>O 433,02 g/mol

Massa Molecular do Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 6H<sub>2</sub>O 290,81 g/mol

#### 1. Cálculo da Massa Molecular do Composto LaNiO<sub>3</sub>

MM = (Coeficiente Atômico do elemento no composto X Número Atômico La) + (Coeficiente Atômico do elemento no composto X Número Atômico Ni) + (Coeficiente Atômico do elemento no composto X Número Atômico O)

$$MM = (1 * 139) + (1 * 58,69) + (3 * 16)$$

$$\mathbf{MM = 245,69 \text{ g/mol}}$$

2. Cálculo do número de mols dos reagentes para reagir estequiometricamente com 3 gramas de gelatina

$$n = m/MM$$

$$n = 3 \text{ g} / 245,69 \text{ g/mol} \rightarrow n = \mathbf{0,012210509 \text{ mol}}$$

## 2.1 Cálculo do número de mols para Lantânio

$$1 \text{ mol} \text{ ----- } 1 \text{ mol de LaNiO}_3$$

$$n_{\text{La}} \text{ ---- } 0,012210509 \text{ de LaNiO}_3$$

$$\mathbf{n_{\text{La}} = 0,012210509 \text{ mol}}$$

## 2.2 Cálculo do número de mols para Níquel

$$1 \text{ mol de Ni} \text{ ----- } 1 \text{ mol de LaNiO}_3$$

$$n_{\text{Ni}} \text{ ---- } 0,012210509 \text{ mol de LaNiO}_3$$

$$\mathbf{n_{\text{Ni}} = 0,012210509 \text{ mol}}$$

### 2.1.1 Cálculo da massa a ser pesada de Nitrato de Lantânio

$$m = n_{\text{La}} \times \text{Massa Molecular do La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$m = 0,0122 \text{ mol} \times 433,02 \text{ g/mol}$$

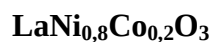
$$\mathbf{m = 5,287394684 \text{ gramas}}$$

### 2.2.1 Cálculo da massa a ser pesada de Nitrato de Níquel

$$m = n_{\text{Ni}} \times \text{Massa Molecular do Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$m = 0,00976 \text{ mol} \times 290,81 \text{ g/mol}$$

$$\mathbf{m = 3,550938174 \text{ gramas}}$$



| Elemento | Número Atômico | Unidade |
|----------|----------------|---------|
| La       | 139            | g/mol   |
| Ni       | 59             | g/mol   |
| Co       | 59             | g/mol   |
| 3xO      | 48             | g/mol   |
| <hr/>    |                |         |
| Σ        | 257            | g/mol   |

Massa da Gelatina 3 gramas

Massa Molecular do La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> \* 6H<sub>2</sub>O 433,02 g/mol

Massa Molecular do Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 6H<sub>2</sub>O 290,81 g/mol

Massa Molecular do Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 6H<sub>2</sub>O 291,03 g/mol

#### 1. Cálculo da Massa Molecular do Composto

MM = (Coeficiente Atômico do elemento no composto X Número Atômico La) + (Coeficiente Atômico do elemento no composto X Número Atômico Ni) + (Coeficiente Atômico do elemento no composto X Número Atômico Co) + (Coeficiente Atômico do elemento no composto X Número Atômico O)

$$MM = (1 * 139) + (0,8 * 58,69) + (0,2 * 58,93) + (3 * 16)$$

$$\mathbf{MM = 245,738 \text{ g/mol}}$$

#### 2. Cálculo do número de mols dos reagentes para reagir estequiometricamente com 3 gramas de gelatina

$$n = m/MM$$

$$n = 3 \text{ g}/245,738 \text{ g/mol}$$

$$n = 0,012208124 \text{ mol}$$

## 2.1 Cálculo do número de mols para Lantânio

$$1 \text{ mol La} \text{-----} 1 \text{ mol de LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$$

$$n\text{La} \text{----} 0,0122 \text{ mol LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$$

$$n\text{La} = 0,0122 \text{ mol}$$

## 2.2 Cálculo do número de mols para Níquel

$$0,8 \text{ mol de Ni} \text{-----} 1 \text{ mol de LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$$

$$n\text{Ni} \text{----} 0,0122 \text{ mol de LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$$

$$n\text{Ni} = 0,00976 \text{ mol}$$

## 2.3 Cálculo do número de mols para Cobalto

$$0,2 \text{ mol de Co} \text{-----} 1 \text{ mol de LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$$

$$n\text{Co} \text{----} 0,0122 \text{ mol de LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$$

$$n\text{Co} = 0,00244 \text{ mol}$$

### 2.1.1 Cálculo da massa a ser pesada de Nitrato de Lantânio

$$m = n\text{La} \times \text{Massa Molecular do La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$m = 0,0122 \text{ mol} \times 433,02 \text{ g/mol}$$

$$m = 5,282844 \text{ gramas}$$

### 2.2.1 Cálculo da massa a ser pesada de Nitrato de Níquel

$$m = n\text{Ni} \times \text{Massa Molecular do Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$m = 0,00976 \text{ mol} \times 290,81 \text{ g/mol}$$

$$m = 2,8383056 \text{ gramas}$$

### 2.3.1 Cálculo da massa a ser pesada de Nitrato de Cobalto



$$m = n \times \text{Massa Molecular do } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$m = 0,00244 \text{ mol} \times 291,03 \text{ g/mol}$$

$$\mathbf{m = 0,7101132 \text{ gramas}}$$

## Cálculo estequiométrico para o método Pechini

### LaNiO<sub>3</sub>

| Elemento | Número Atômico | Unidade |
|----------|----------------|---------|
| La       | 139            | g/mol   |
| Ni       | 59             | g/mol   |
| 3xO      | 48             | g/mol   |
| <hr/>    |                |         |
| Σ        | 245,69         | g/mol   |

Massa da Gelatina 3 gramas

Massa Molecular do La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> \* 6H<sub>2</sub>O 433,02 g/mol

Massa Molecular do Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 6H<sub>2</sub>O 290,81 g/mol

Massa Molecular do Ácido Cítrico 192,109 g/mol

Massa Molecular do Etileno Glicol

#### 1. Cálculo da Massa Molecular do Composto LaNiO<sub>3</sub>

$M = (\text{Coeficiente Atômico do elemento no composto} \times \text{Número Atômico La}) + (\text{Coeficiente Atômico do elemento no composto} \times \text{Número Atômico Ni}) + (\text{Coeficiente Atômico do elemento no composto} \times \text{Número Atômico O})$

$$MM = (1 \times 139) + (1 \times 58,69) + (3 \times 16)$$

$$MM = 245,69 \text{ g/mol}$$

2. Cálculo do número de mols dos reagentes para reagir estequiometricamente com 3 gramas de gelatina

$$n = m/MM$$

$$n = 3 \text{ g} / 245,69 \text{ g/mol}$$

$$n = 0,012210509 \text{ mol}$$

## 2.1 Cálculo do número de mols para Lantânio

$$1 \text{ mol} \text{ ----- } 1 \text{ mol de LaNiO}_3$$

$$n_{\text{La}} \text{ ---- } 0,012210509 \text{ de LaNiO}_3$$

$$n_{\text{La}} = 0,012210509 \text{ mol}$$

## 2.2 Cálculo do número de mols para Níquel

$$1 \text{ mol de Ni} \text{ ----- } 1 \text{ mol de LaNiO}_3$$

$$n_{\text{Ni}} \text{ ---- } 0,012210509 \text{ mol de LaNiO}_3$$

$$n_{\text{Ni}} = 0,012210509 \text{ mol}$$

### 2.1.1 Cálculo da massa a ser pesada de Nitrato de Lantânio

$$m = n_{\text{La}} \times \text{Massa Molecular do La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$m = 0,0122 \text{ mol} \times 433,02 \text{ g/mol}$$

$$m = 5,287394684 \text{ gramas}$$

### 2.2.1 Cálculo da massa a ser pesada de Nitrato de Níquel

$$m = n_{\text{Ni}} \times \text{Massa Molecular do Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$m = 0,00976 \text{ mol} \times 290,81 \text{ g/mol}$$

$$m = 3,550938174 \text{ gramas}$$

### 2.3.1 Cálculo da massa a ser pesada de Ácido Cítrico

$$n_x = 3,5 \times 0,012225786 \text{ mol}$$

$$n_x = 0,042790251 \text{ mol}$$

$$m = n_x \times \text{Massa Molecular do Ácido Cítrico}$$

$$m = 0,042790251 \text{ mol} \times 192,109 \text{ g/mol}$$

$$\mathbf{m = 8,220392329 \text{ gramas}}$$

2.4 Cálculo da massa a ser pesada de Etilenoglicol

$$8,22 \text{-----} 60$$

$$m_{EG} \text{-----} 40$$

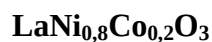
$$\mathbf{m_{EG} = 5,48 \text{ gramas}}$$

2.4.1 Conversão de massa para volume

$$V = m/d$$

$$V = 5,48 \text{ g} / 1,1197 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$V = 4,89 \text{ cm}^3 \rightarrow 1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ ml} \rightarrow \mathbf{V_{EG} = 4,89 \text{ ml}}$$



| Elemento | Número Atômico | Unidade |
|----------|----------------|---------|
| La       | 139            | g/mol   |
| Ni       | 59             | g/mol   |
| Co       | 59             | g/mol   |
| 3xO      | 48             | g/mol   |
| <hr/>    |                |         |
| Σ        | 257            | g/mol   |

Massa da Gelatina 3 gramas

Massa Molecular do La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> \* 6H<sub>2</sub>O 433,02 g/mol

Massa Molecular do Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 6H<sub>2</sub>O 290,81 g/mol

Massa Molecular do Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 6H<sub>2</sub>O 291,03 g/mol

Massa Molecular do Ácido Cítrico 192,109 g/mol

Massa Molecular do Etileno Glicol

#### 1. Cálculo da Massa Molecular do Composto

MM = (Coeficiente Atômico do elemento no composto X Número Atômico La) + (Coeficiente Atômico do elemento no composto X Número Atômico Ni) + (Coeficiente Atômico do elemento no composto X Número Atômico Co) + (Coeficiente Atômico do elemento no composto X Número Atômico O)

$$MM = (1 * 139) + (0,8 * 58,69) + (0,2 * 58,93) + (3 * 16)$$

$$\mathbf{MM = 245,738 \text{ g/mol}}$$

2. Cálculo do número de mols dos reagentes para reagir estequiometricamente com 3 gramas de gelatina

$$n = m/MM$$

$$n = 3 \text{ g}/245,738 \text{ g/mol}$$

$$\mathbf{n = 0,012208124 \text{ mol}}$$

## 2.1 Cálculo do número de mols para Lantânio

$$1 \text{ mol La} \text{-----} 1 \text{ mol de LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$$

$$n\text{La} \text{----} 0,0122 \text{ mol LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$$

$$\mathbf{n\text{La} = 0,0122 \text{ mol}}$$

## 2.2 Cálculo do número de mols para Níquel

$$0,8 \text{ mol de Ni} \text{-----} 1 \text{ mol de LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$$

$$n\text{Ni} \text{----} 0,0122 \text{ mol de LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$$

$$\mathbf{n\text{Ni} = 0,00976\text{mol}}$$

## 2.3 Cálculo do número de mols para Cobalto

$$0,2 \text{ mol de Co} \text{-----} 1 \text{ mol de LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$$

$$n\text{Co} \text{----} 0,0122 \text{ mol de LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$$

$$\mathbf{n\text{Co} = 0,00244 \text{ mol}}$$

### 2.1.1 Cálculo da massa a ser pesada de Nitrato de Lantânio

$$m = n\text{La} \times \text{Massa Molecular do La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$m = 0,0122 \text{ mol} \times 433,02 \text{ g/mol}$$

$$\mathbf{m = 5,282844 \text{ gramas}}$$

### 2.2.1 Cálculo da massa a ser pesada de Nitrato de Níquel

$$m = n\text{Ni} \times \text{Massa Molecular do Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$m = 0,00976\text{mol} \times 290,81 \text{ g/mol}$$

$$\mathbf{m = 2,8383056 \text{ gramas}}$$

#### 2.3.1 Cálculo da massa a ser pesada de Nitrato de Cobalto

$$m = n_{\text{Co}} \times \text{Massa Molecular do } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$m = 0,00244 \text{ mol} \times 291,03 \text{ g/mol}$$

$$\mathbf{m = 0,7101132 \text{ gramas}}$$

#### 2.4 Cálculo da massa a ser pesada de Nitrato de Cobalto

$$m = n_{\text{Co}} \times \text{Massa Molecular do } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$m = 0,00244 \text{ mol} \times 291,03 \text{ g/mol}$$

$$\mathbf{m = 0,7101132 \text{ gramas}}$$

#### 2.5 Cálculo da massa a ser pesada de Ácido Cítrico

$$n_x = 3,5 \times 0,012225786$$

$$\mathbf{n_x = 0,042790251 \text{ mol}}$$

$$m = n_x \times \text{Massa Molecular do Ácido Cítrico}$$

$$m = 0,042790251 \text{ mol} \times 192,109 \text{ g/mol}$$

$$\mathbf{m = 8,220392329 \text{ gramas}}$$

#### 2.6 Cálculo da massa a ser pesada de Etilenoglicol

$$8,22 \text{-----} 60$$

$$m_{\text{EG}} \text{-----} 40$$

$$\mathbf{m_{\text{EG}} = 5,48 \text{ gramas}}$$

##### 2.6.1 Conversão de massa para volume

$$V = m/d$$

$$V = 5,48 \text{ g} / 1,1197 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$V = 4,89 \text{ cm}^3 \rightarrow 1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ ml} \rightarrow V_{\text{EG}} = \mathbf{4,89 \text{ ml}}$$



## APÊNDICE B

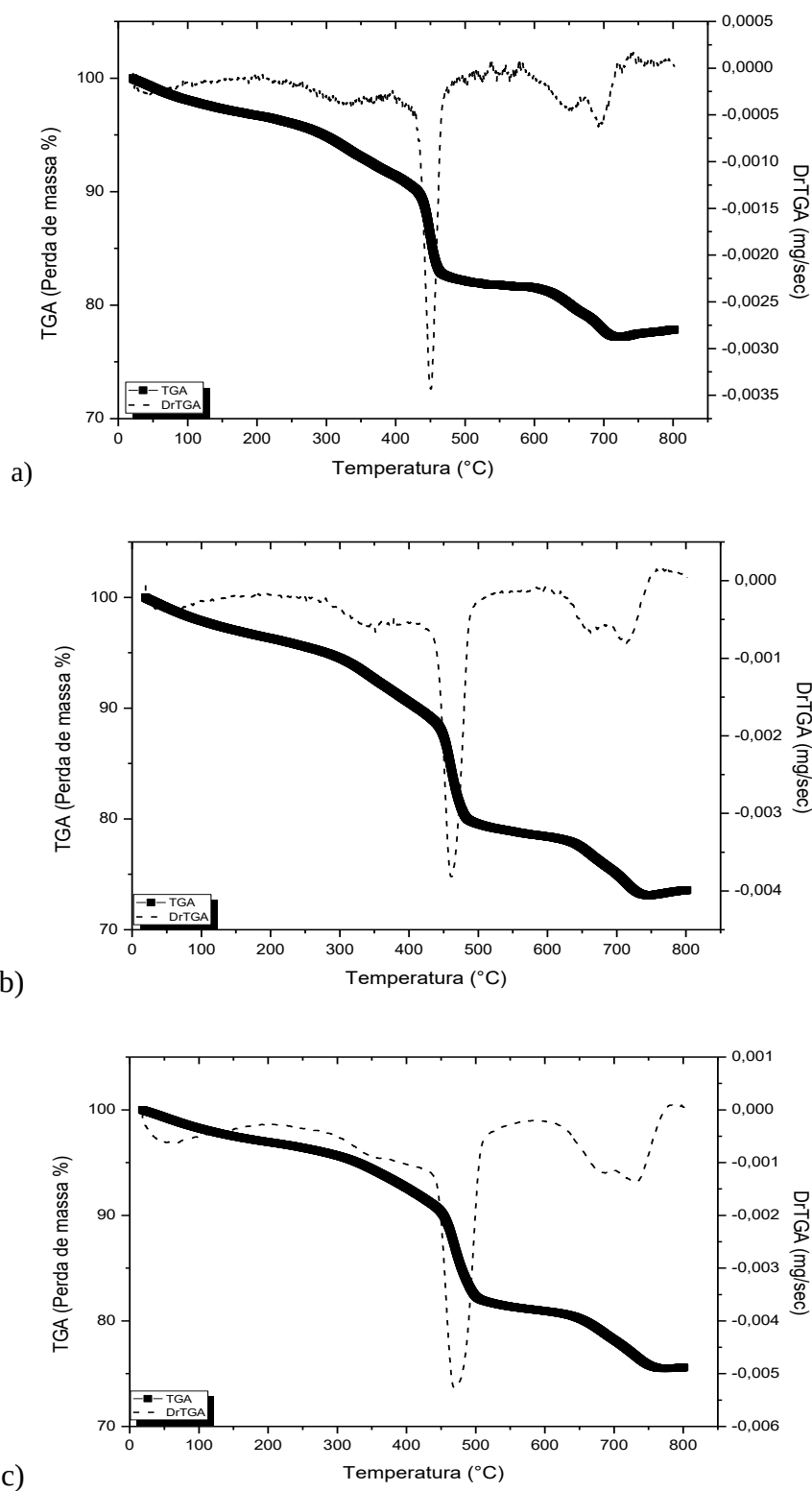


Figura 45: Gráficos da TGA-DrTGA versus Temperatura do  $\text{LaNiO}_3$  Método da gelatina, a) 05 °C.min<sup>-1</sup>, b) 10 °C.min<sup>-1</sup> e c) 15 °C.min<sup>-1</sup>.

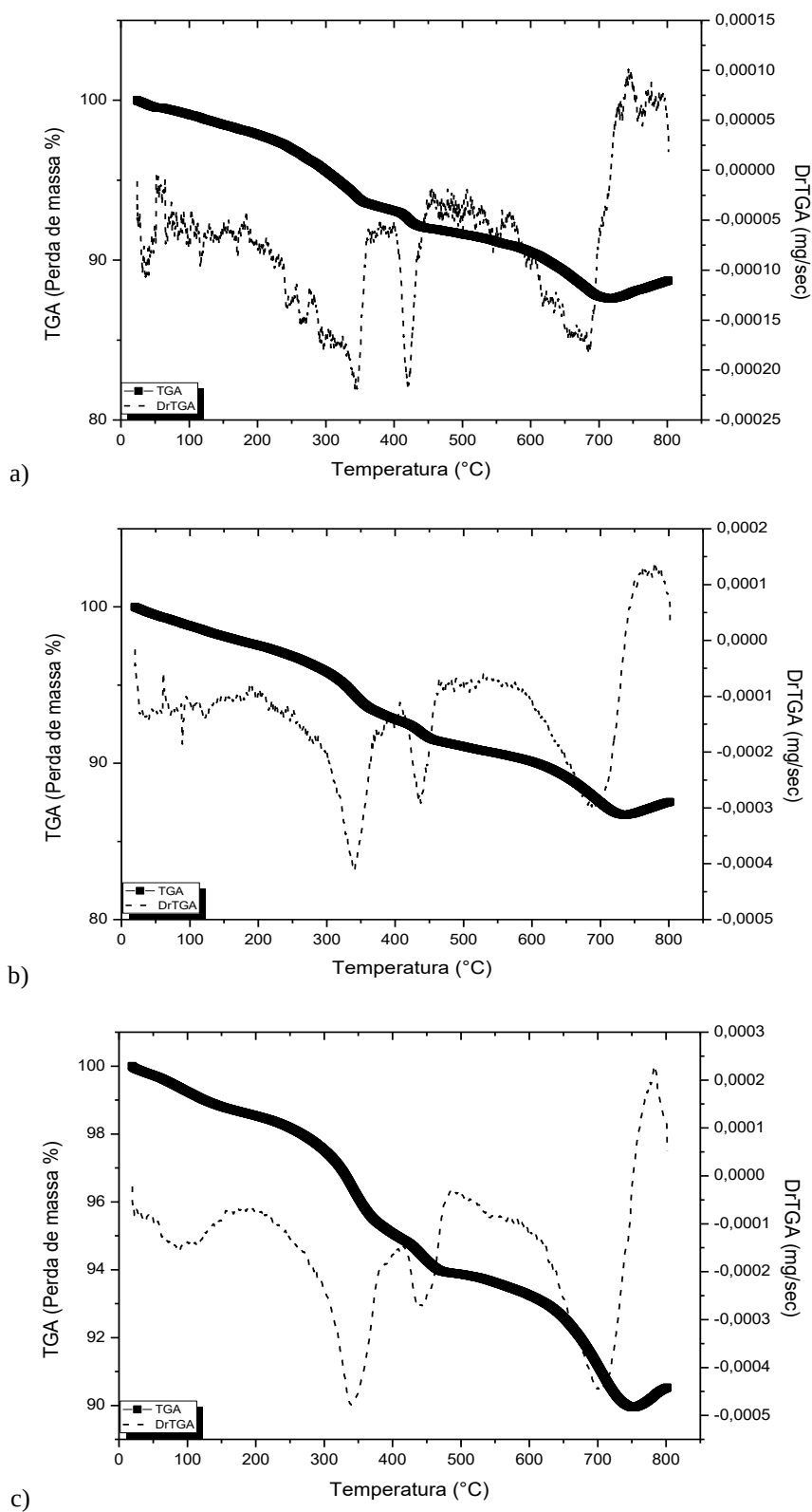


Figura 46: Gráficos da TGA-DrTGA versus Temperatura do  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  método da gelatina, a)  $05\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , b)  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e c)  $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

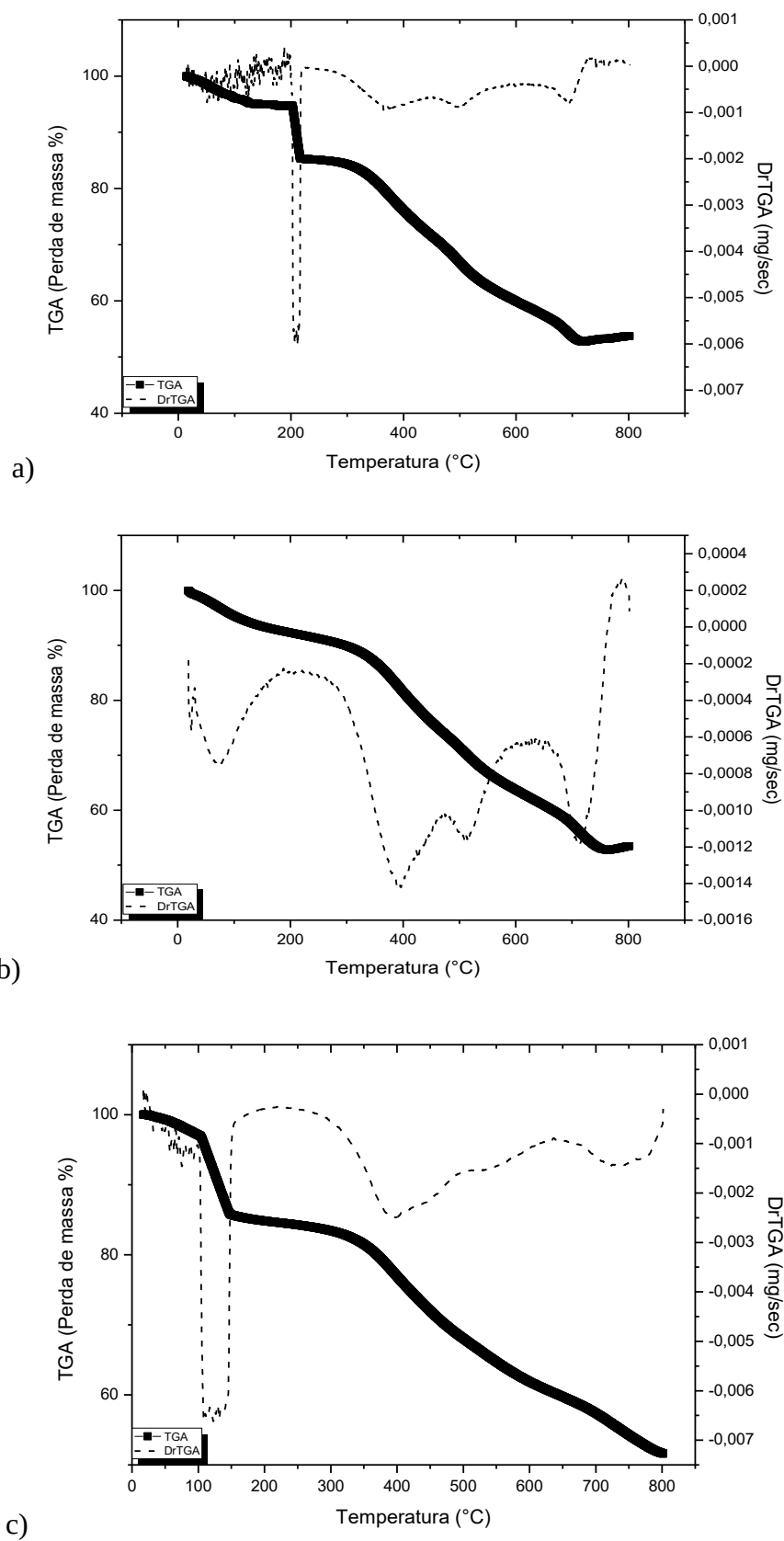


Figura 47: Gráficos da TGA-DrTGA versus Temperatura  $\text{LaNiO}_3$  Método Pechini, a) 05 °C.min<sup>-1</sup>, b) 10 °C.min<sup>-1</sup> e c) 15 °C.min<sup>-1</sup>.

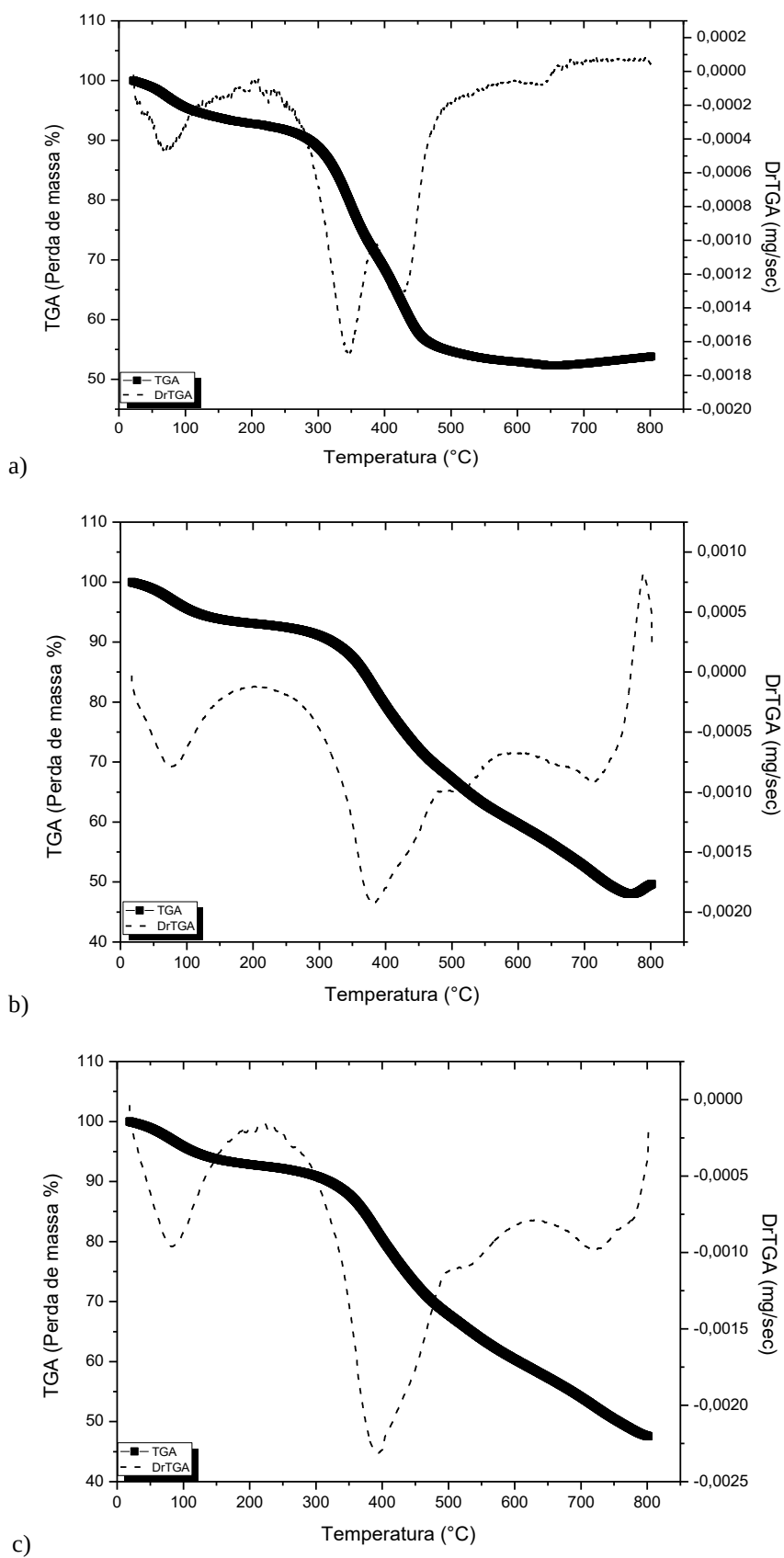


Figura 48: Gráficos da TGA-DrTGA versus Temperatura do  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  método Pechini, a) 05 °C.min<sup>-1</sup>, b) 10 °C.min<sup>-1</sup> e c) 15 °C.min<sup>-1</sup>.

## APÊNDICE C

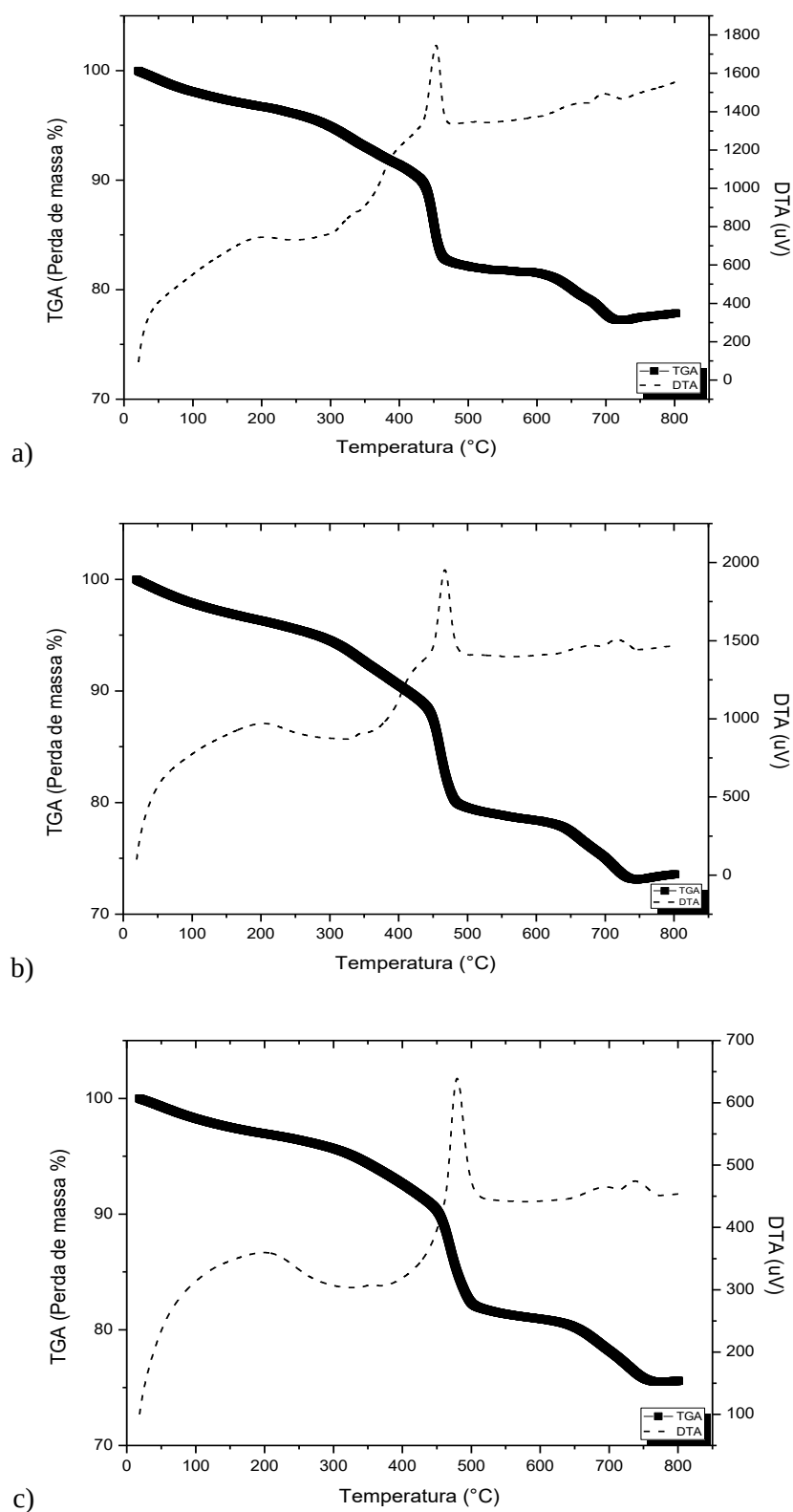


Figura 49: Gráficos de TGA-DTA versus Temperatura  $\text{LaNiO}_3$  método da gelatina, a)  $05\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , b)  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e c)  $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

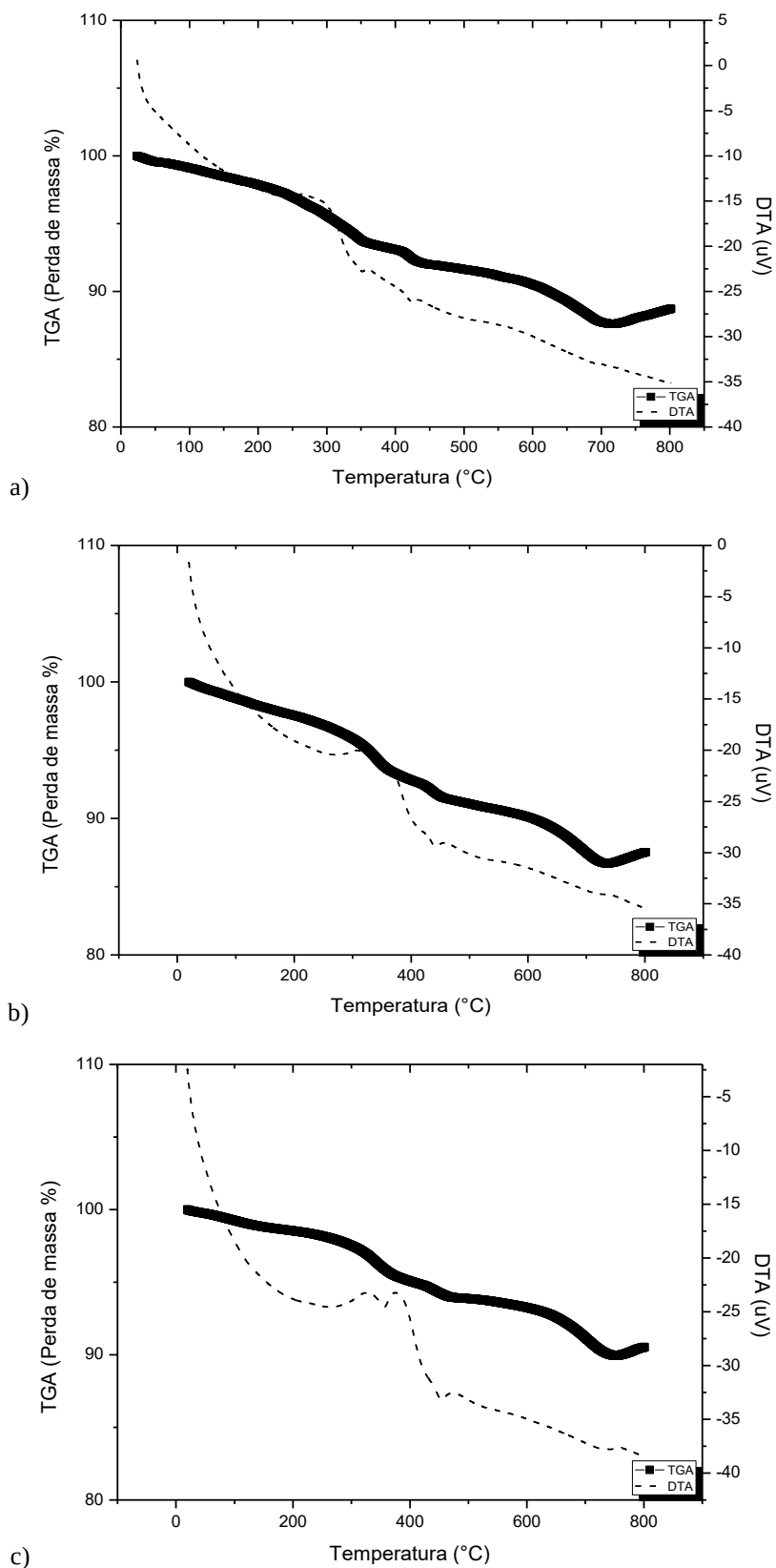


Figura 50: Gráficos de TGA-DTA versus Temperatura  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  método da gelatina, a) 05 °C.min<sup>-1</sup>, b) 10 °C.min<sup>-1</sup> e c) 15 °C.min<sup>-1</sup>.

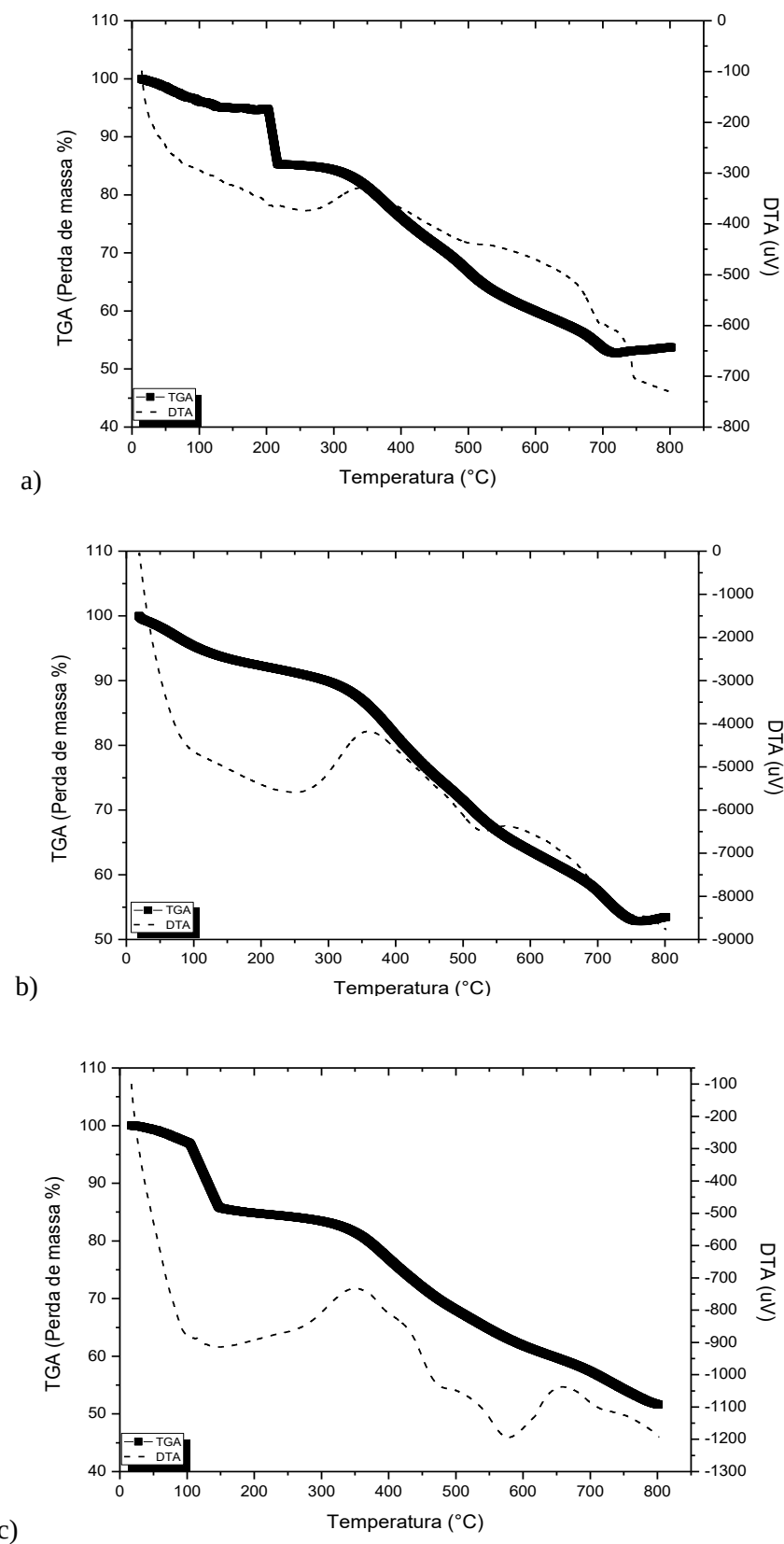


Figura 51: Gráficos de TGA-DTA versus Temperatura  $\text{LaNiO}_3$  método Pechini, a) 05 °C.min<sup>-1</sup>, b) 10 °C.min<sup>-1</sup> e c) 15 °C.min<sup>-1</sup>.

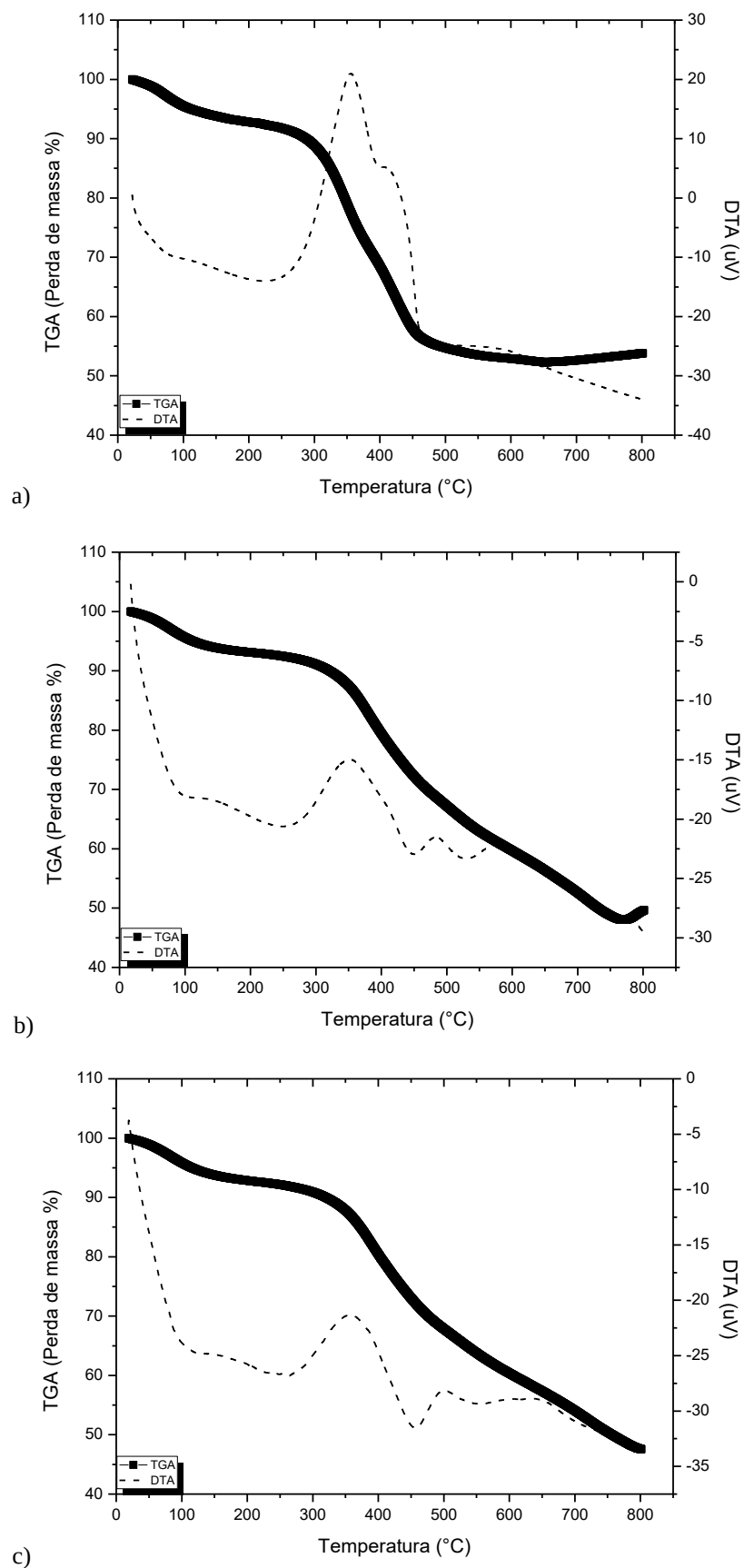


Figura 52: Gráficos de TGA-DTA versus Temperatura  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  método Pechini, a) 05 °C.min<sup>-1</sup>, b) 10 °C.min<sup>-1</sup> e c) 15 °C.min<sup>-1</sup>.



## APÊNDICE D

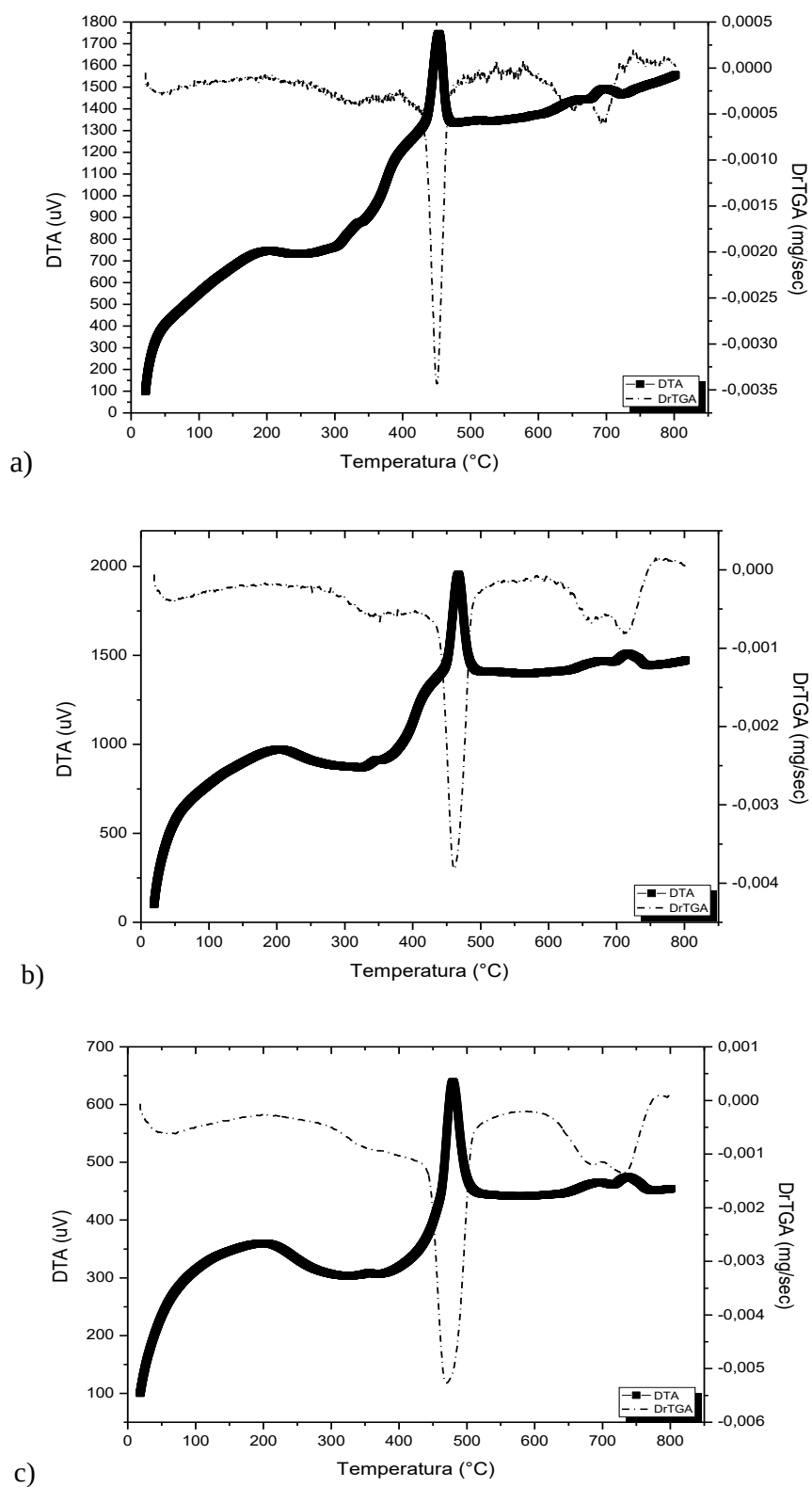


Figura 53: Gráficos de DTA-DrTGA versus Temperatura  $\text{LaNiO}_3$  método da gelatina, a)  $05\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ , b)  $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$  e c)  $15\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ .

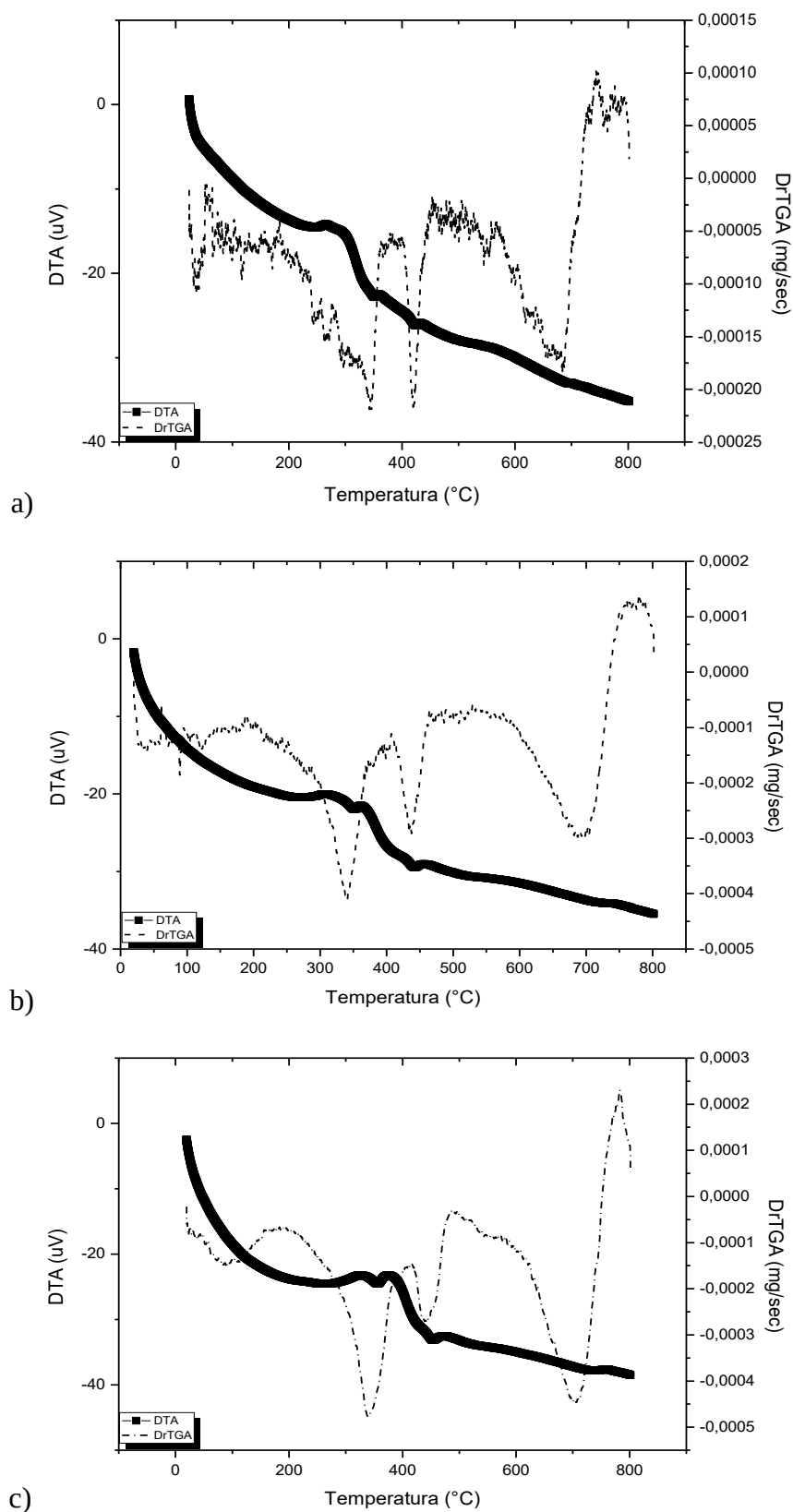


Figura 54: Gráficos de DTA-DrTGA versus Temperatura  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  método da gelatina, a) 05 °C.min<sup>-1</sup>, b) 10 °C.min<sup>-1</sup> e c) 15 °C.min<sup>-1</sup>.

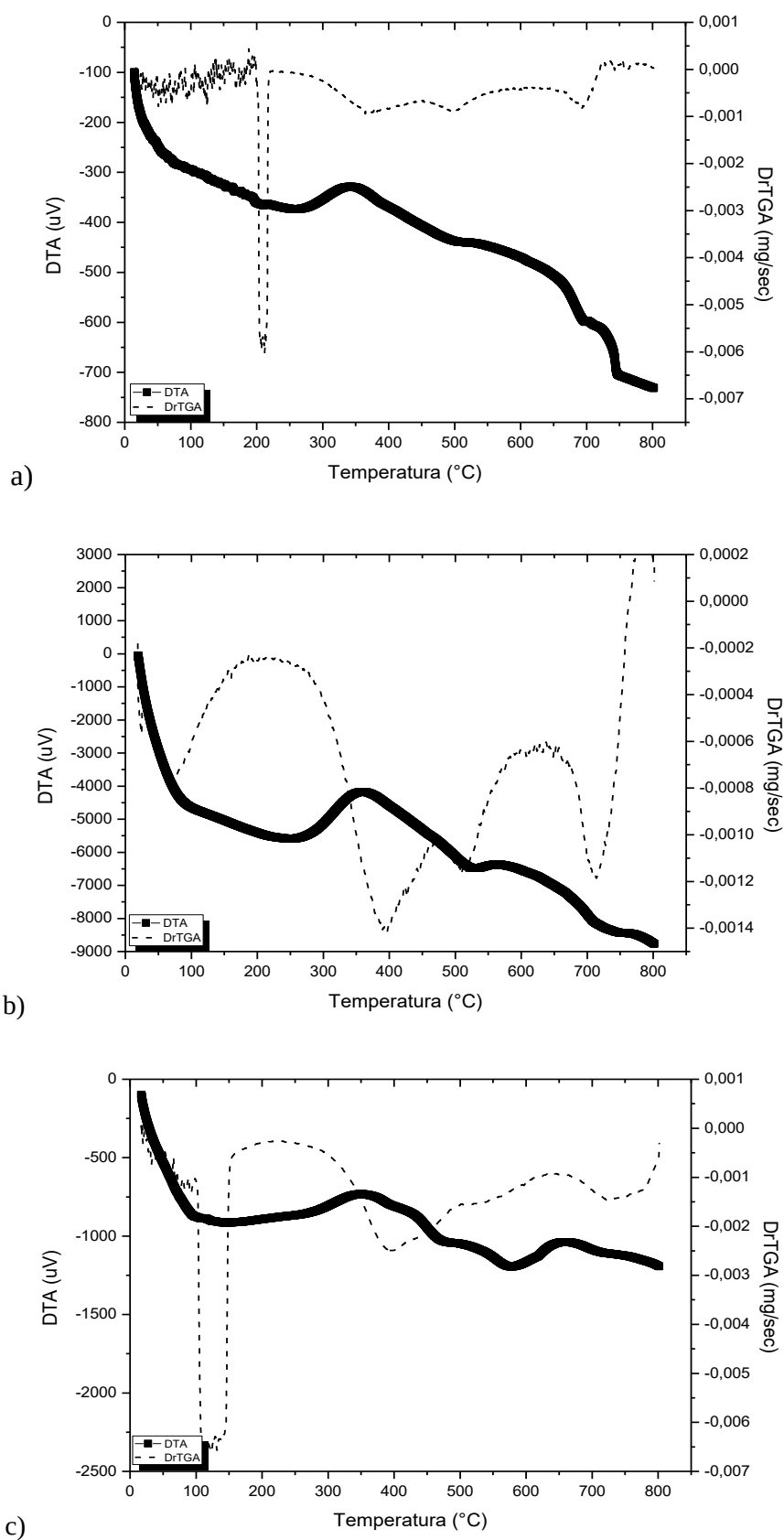


Figura 55: Gráficos de DTA-DrTGA versus Temperatura LaNiO<sub>3</sub> método Pechini , a) 05 °C.min<sup>-1</sup>, b) 10 °C.min<sup>-1</sup> e c) 15 °C.min<sup>-1</sup>.

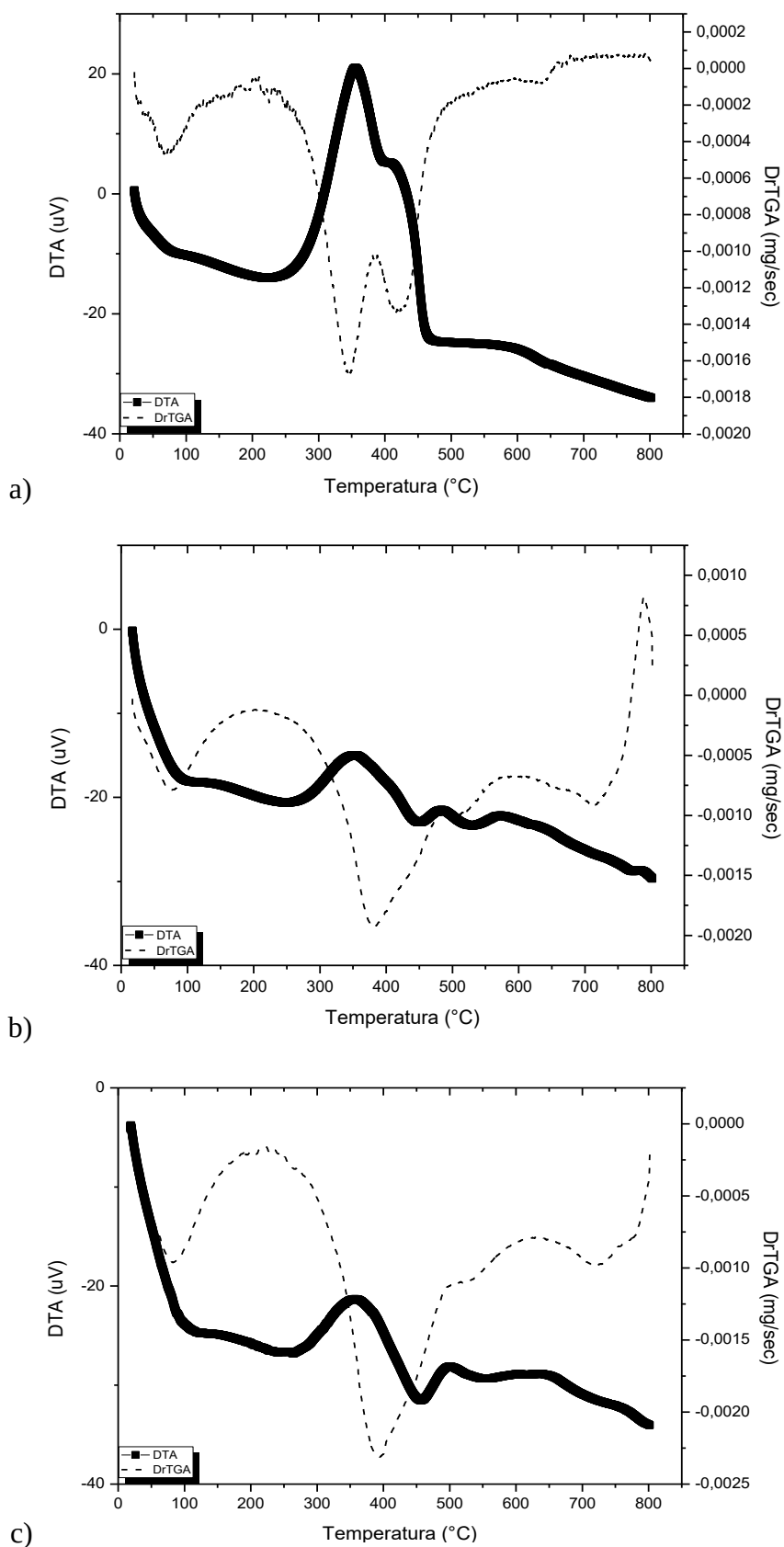


Figura 56: Gráficos de DTA-DrTGA versus Temperatura  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  método Pechini, a) 05 °C.min<sup>-1</sup>, b) 10 °C.min<sup>-1</sup> e c) 15 °C.min<sup>-1</sup>.