



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

Síntese e caracterização de cerâmicas nanométricas para produção de gás de síntese

Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antônio de Freitas Melo
Co-orientadora: Profa. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo

Tese n.º 86 /PPGCEM

Outubro de 2010
Natal, RN

ROSANE MARIA PESSOA BETÂNIO OLIVEIRA

Síntese e caracterização de cerâmicas nanométricas para produção de gás de síntese

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação, do Centro de Ciências Exatas e da Terra, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Materiais cerâmicos.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antonio de Freitas Melo
Co-orientadora: Prof^a. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo

Natal
2010

DECLARAÇÃO

Declaramos, para os devidos fins, que o aluno **ROSANE MARIA PESSOA BETANIO OLIVEIRA** foi aprovado(a) na DEFESA de TESE em PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS do Curso de DOUTORADO, no dia 04/10/2010, no(a) AUDITORIO DE CCET, UFRN, cuja banca examinadora fora constituída pelos professores:

Doutor (a) MARCUS ANTONIO DE FREITAS MELO
(Presidente)

DULCE MARIA DE ARAUJO MELO
(Interno)

Doutor (a) JOSÉ HUMBERTO DE ARAUJO
(Externo ao Programa)

Doutor (a) ALFREDO ISMAEL CURBELO GARNICA
(Externo à Instituição)

Doutor (a) FABIOLA DIAS DA SILVA CURBELO
(Externo à Instituição)

Doutor (a) PATRICIA MENDONCA PIMENTEL
(Externo à Instituição)

A sua TESE intitulou-se:

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS NANOMÉTRICAS PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

Esta declaração não exclui o aluno de efetuar as mudanças sugeridas pela banca nem vale como outorga de grau de DOUTORADO, de acordo com o definido na Resolução 072/2004-CONSEPE.

Natal, 7 de Outubro de 2010.


Carlos Alberto Raskocimas
Mat. Siape: 1300987
Vice-Coordenador do PPGCEM

WILSON ACCHAR
COORDENADOR(A) PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Dedico

Aos meus filhos,

Gabriel e Beatriz.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força e paciência para vencer mais esta etapa de minha vida.

Aos professores, Dr. Marcus Antonio de Freitas Melo e Dra. Dulce Maria de Araújo Melo não só pela orientação na realização desse trabalho, mas também pela amizade, compreensão, confiança e apoio dedicados durante toda a minha jornada de pós-graduação.

Aos professores, Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica, Dra. Patrícia Mendonça Pimentel e Dra. Sibebe Berenice Castelã Pergher pelas valiosas contribuições e sugestões no exame de qualificação.

Ao Dr. Juan Ruiz pelas análises de TPR e ao colega Cláudio Fernandes Silva pelos testes catalíticos conduzidos no CTGAS-ER, pela atenção e colaboração.

Ao professor Dr. José Humberto de Araújo, pela valiosa contribuição dada a este trabalho no que diz respeito ao Refinamento pelo método Rietveld.

Ao professor Dr. Roberto Luiz Moreira do Departamento de Física da UFMG, pelos ensinamentos e apoio dado nos trabalhos que realizamos juntos.

À professora Dra. Cheiko Yamagata pelas análises de BET conduzidas no IPEN.

Ao professor Dr. Wilson Acchar, coordenador do PPGCEM pelos ensinamentos e apoio dado em toda minha jornada do doutorado.

À professora Dra. Christine Leroux pelos ensinamentos e apoio no treinamento realizado no IM2NP (Institut Materiaux Microelectronique Nanosciences de Provence).

Aos professores do PPgCEM, Dr. Antonio Eduardo Martineli, Dr. Carlos Alberto Paskocimas, Dr. Carlson Pereira de Souza, Dr. Clodomiro Alves Júnior, Dr. George Santos Marinho, Dr. Rubens Maribondo do Nascimento e Dr. Uílame Umbelino Gomes, pelos ensinamentos e também pela minha formação na área de materiais.

Ao professor Dr. Ademir Oliveira da Silva, pelos ensinamentos e ajuda nos ensaios de análises térmicas.

Ao colega Filipe Silva Oliveira pela ajuda e colaboração.

Ao secretário do PPgCEM Ismael Torquato, pela atenção e disponibilidade.

A todos os colegas dos laboratórios de síntese, meio ambiente e cimentos da UFRN e em especial para Alexandre, Ana Karolina, Ana Paula, Andréa, Asenete, Auristela, Danilo, Daniele, Elizângela, João Ribeiro, Júlio Cezar, Renata, Rodrigo Melo, Rodrigo Santiago e Valdelice, pela colaboração, companheirismo e momentos de descontração.

Aos demais colegas da UFRN, Andreza, Charles, Bianca, Daniel, Gabriela, Janiara, José Roberto, Joca, Jaquelígia, Jussiara, Leiliane, Letícia, Maria Luíza, Núbia, Sheila e Vanusa pelos momentos compartilhados durante esse período.

Ao meu esposo Norberto, pelo apoio incondicional e paciência dispensada durante a elaboração desse trabalho.

Aos meus pais, João Betânio e Maria Leone e meus irmãos João Betânio Filho, Roseane e Jobel pelo apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES, pela bolsa concedida.

OLIVEIRA, R. M. P. B. – Síntese e caracterização de cerâmicas nanométricas para produção de gás de síntese. 2010. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

RESUMO

Neste trabalho, pós cerâmicos pertencentes ao sistema $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0; 0,4; 0,8; 1,2$ e $1,6$) foram sintetizados visando sua utilização como catalisadores para produção de gás de síntese. Foi utilizada uma rota de síntese, relativamente nova, na qual faz uso de gelatina como precursor orgânico. Os pós cerâmicos sintetizados foram calcinados a várias temperaturas visando à obtenção da fase perovskita e então caracterizados por várias técnicas, tais como: Análise térmogravimétrica, difração de raios X, refinamento Rietveld, área específica (método BET), microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por dispersão de energia de raios X e redução à temperatura programada. Os resultados obtidos através destas técnicas confirmaram a viabilidade do método de síntese empregado para obtenção de partículas nanométricas. Os pós foram submetidos a testes catalíticos em condições diferenciais para reação de reforma a seco (RSM) e oxidação parcial do metano (OPM), em seguida alguns sistemas foram escolhidos para testes catalíticos integrais de OPM indicando que o sistema $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ para $x = 0, 0,4$ e $1,2$ calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ apresentam atividade catalítica nas condições experimentais investigadas nesse trabalho sem mostrar sinais de desativação.

Palavras-Chave: síntese, cerâmicas, gás de síntese

OLIVEIRA, R. M. P. B. – Synthesis and characterization of nanometric ceramics to synthesis gas production. 2010. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

ABSTRACT

In this work, ceramic powders belonging to the system $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0, 0.4, 0.8, 1.2$ and 1.6) were synthesized for their use as catalysts to syngas production partial. It was used a synthesis route, relatively new, which makes use of gelatin as organic precursor. The powders were analyzed at several temperatures in order to obtain the perovskite phase and characterized by several techniques such as thermal analysis, X-rays diffraction, Rietveld refinement method, specific surface area, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy of X-rays and temperature programmed reduction. The results obtained using these techniques confirmed the feasibility of the synthesis method employed to obtain nanosized particles. The powders were tested in differential catalytic conditions for dry reforming of methane (DRM) and partial oxidation of methane (POM), then, some systems were chosen for catalytic integrals test for (POM) indicating that the system $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ for $x = 0, 0.4$ and 1.2 calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ exhibit catalytic activity on the investigated experimental conditions in this work without showing signs of deactivation.

Keywords: synthesis, ceramics, syngas

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT.....	viii
SUMÁRIO	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	15
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DE LITERATURA ..	Erro! Indicador não definido.
2.1 – Óxidos com estrutura perovskita	Erro! Indicador não definido.
2.1.1 - Análises de transições entre várias estruturas perovskitas	Erro!
Indicador não definido.	
2.1.2 – Função dos cátions nas posições A e B	Erro! Indicador não
definido.	
2.1.3 – Estruturas das perovskitas não estequiométricas	Erro! Indicador
não definido.	
2.1.4 – Estabilidade das perovskitas em atmosfera redutora	Erro!
Indicador não definido.	
2.1.5 – Perovskitas em camadas (Série Ruddlesden-Popper).....	Erro!
Indicador não definido.	
2.2 – Métodos de síntese de perovskitas.....	Erro! Indicador não definido.
2.2.1 – Síntese via Sol-gel	Erro! Indicador não definido.
2.2.3 – Precursores poliméricos (método Pechini)	Erro! Indicador não
definido.	
2.2.4 – Síntese via Gelatina	Erro! Indicador não definido.
2.3 – Reações para obtenção de gás de síntese ..	Erro! Indicador não definido.
2.3.1 – Reforma a vapor do metano.....	Erro! Indicador não definido.

2.3.1.1 – Mecanismo da reação de reforma a vapor do metano**Erro!**

Indicador não definido.

2.3.1.2 – Catalisadores empregados na reforma a vapor do metano**Erro!**

Indicador não definido.

2.3.2 – Reforma a seco do metano.....**Erro! Indicador não definido.**

2.3.2.1 – Mecanismo da reação de reforma a seco do metano**Erro!**

Indicador não definido.

2.3.2.2 – Catalisadores empregados na reforma a seco do metano**Erro!**

Indicador não definido.

2.3.3 – Oxidação parcial do metano**Erro! Indicador não definido.**

2.3.3.1 – Mecanismo da reação de oxidação parcial do metano.....**Erro!**

Indicador não definido.

2.3.3.2 – Catalisadores empregados na oxidação parcial do metano.....**Erro!**

Indicador não definido.

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL**Erro!** Indicador não definido.

3.1 – Reagentes utilizados.....**Erro!** Indicador não definido.

3.2 – Síntese dos pós $Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$ (x=0; 0,4; 0,8; 1,2 e 1,6)**Erro!** Indicador não definido.

3.3 – Caracterização**Erro!** Indicador não definido.

3.3.1 – Análise térmica**Erro! Indicador não definido.**

3.3.2 – Difração de raios X.....**Erro! Indicador não definido.**

3.3.3 – Método de Rietveld.....**Erro! Indicador não definido.**

3.3.4 – Área específica.....**Erro! Indicador não definido.**

3.3.5 – Microscopia eletrônica de varredura **Erro! Indicador não definido.**

3.3.6 – Redução à temperatura programada (RTP)**Erro!** **Indicador não definido.**

3.4 - Testes catalíticos**Erro!** Indicador não definido.

3.4.1 - Testes diferenciais em leito fixo.....**Erro!** Indicador não definido.

3.4.1.2 - Procedimento Experimental para os testes catalíticos diferenciais**Erro! Indicador não definido.**

3.4.2 - Testes de estabilidade catalítica para OPME Erro! Indicador não definido.

3.4.2.1 – Ensaio de estabilidade catalítica para OPME **Erro! Indicador não definido.**

3.4.2.2 – Oxidação Parcial do Metano (OPM) **Erro! Indicador não definido.**

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO Erro! Indicador não definido.

4.1 – Caracterização Erro! Indicador não definido.

4.1.1 – Análise térmica **Erro! Indicador não definido.**

4.1.2 – Difração de raios X **Erro! Indicador não definido.**

4.1.3 – Refinamento pelo método Rietveld .. **Erro! Indicador não definido.**

4.1.4 - Área específica **Erro! Indicador não definido.**

4.1.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura **Erro! Indicador não definido.**

4.1.6 - Redução à temperatura programada (RTP) **Erro! Indicador não definido.**

4.2 - Testes catalíticos Erro! Indicador não definido.

4.2.1 – Teste catalítico sob condições diferenciais **Erro! Indicador não definido.**

4.2.2 - Teste de estabilidade catalítica para OPM Erro! Indicador não definido.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES Erro! Indicador não definido.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS Erro! Indicador não definido.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2. 1 - Duas diferentes representações para a estrutura cúbica ideal de Perovskita **Erro! Indicador não definido.**

Figura 2 2 - (a) Estrutura perovskita ideal (cúbica Pm3), (b) Distorção romboédrica (R3c), e (c) Distorção ortorrômbica (Pbnm). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 2. 3 - Série de Ruddlesden-Popper. (a) Para $n=1$ e b) Para $n=2$. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 2. 4 - Reações envolvidas no método Pechini (SANTOS, 2002). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 2. 5 - Estrutura química de uma proteína (caso geral). **Erro! Indicador não definido.**

CAPÍTULO 3

Figura 3 1 – Fluxograma ilustrando a síntese dos pós cerâmicos. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 3.2 – Esquema ilustrativo da unidade catalítica para os testes em condições diferenciais..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 3. 3 – Esquema da linha reacional para oxidação parcial do metano..... **Erro! Indicador não definido.**

CAPÍTULO 4

Figura 4. 1 – Curva termogravimétrica da gelatina. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4. 2 – Curvas TG, DTA e DTG em atmosfera de oxigênio para o sistema Nd-Ni-O tratado termicamente a 350 °C. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4. 3 – Curvas TG, DTA e DTG em atmosfera de oxigênio para $Nd_{1,6}Sr_{0,4}NiO_4$ tratado termicamente a 350 °C. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4. 4 – Difratoogramas de raios-X do sistema Nd-Ni-O calcinados a 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. Em que: $\circ = NdNiO_3$; $\Delta = Nd_2O_3$; $\phi = NiO$ e $* = Nd_2NiO_4$ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4. 5 - Difratoogramas de raios-X para $Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($0 \leq x \leq 0,8$) calcinados a 700 °C. Em que: $\circ = Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$; $\Delta = Nd_2O_3$; $\phi = NiO$ e $\lambda = SrCO_3$. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4. 6 - Difratoogramas de raios-X dos sistemas $Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($0 \leq x \leq 0,8$) calcinados a 900 °C. Em que: $* = Nd_2NiO_4$; $\circ = Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$; $\Delta = Nd_2O_3$; $\phi = NiO$; $\eta = Nd(OH)_3$; $\nu = Sr(OH)_2 \cdot H_2O$; $\lambda = SrCO_3$ e $\alpha = SrNiO_3$. **Erro! Indicador não definido.**

- Figura 4. 7 - Refinamento pelo método Rietveld do sistema Nd-Ni-O calcinado a 700 °C.....**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4. 8 - Refinamento pelo método Rietveld do sistema Nd-Ni-O calcinado a 900 °C.....**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4. 9 - Refinamento pelo método Rietveld do sistema Nd_{1,6}Sr_{0,4}NiO₄ calcinado a 700 e 900 °C.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4 10 - Estrutura cristalina do Nd_{1,6}Sr_{0,4}NiO₄ gerada através do software Maud.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4 11 – Imagem MEV do sistema Nd-Ni-O calcinado a 700 °C com aumento de 30000x.....**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4 12 – Imagem MEV do sistema Nd_{1,6}Sr_{0,4}NiO₄ calcinado a 700 °C com aumento de 50000x.....**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4 13 – Imagem MEV do sistema Nd-Ni-O calcinado a 900 °C com aumento de 30000x.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4 14 – Imagem MEV do sistema Nd_{1,6}Sr_{0,4}NiO₄ calcinado a 900 °C com aumento de 50000x.....**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4 15 - Imagens MEV do sistema Nd-Ni-O calcinados a a) 700 °C e b) 900 °C com aumento de 10000x.....**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4 16 - (a) Imagen MEV do sistema Nd-Ni-O calcinado a 900 °C com aumento de 50000x e (b) EDS.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4 17 - (a) Imagens MEV do Nd_{1,6}Sr_{0,4}NiO₄ calcinado a 900 °C com aumento de 10000x e (b) EDS.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4 18 - Perfil de RTP do sistema Nd-Ni-O calcinado a 700 °C.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4 19 - Perfil de RTP do sistema Nd-Ni-O calcinado a 900 °C.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4 20 - Perfil de RTP do sistema Nd_{1,6}Sr_{0,4}NiO₄ calcinado a 700 °C.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4 21 - Perfil de RTP do sistema Nd_{1,6}Sr_{0,4}NiO₄ calcinado a 900 °C.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4 22 - Conversão do metano para os sistemas Nd-Ni-O e Nd_{0,8}Sr_{1,2}NiO₄ calcinados a 900 °C na OPM.....**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4 23 - Razão de H₂/CO para os sistemas Nd-Ni-O e Nd_{0,8}Sr_{1,2}NiO₄ calcinados a 900 °C na OPM.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 4 24 - Seletividade do sistema Nd-Ni-O calcinado a 900 °C para CO e CO₂ na OPM.**Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 3

Tabela 3. 1 - Reagentes utilizados na síntese dos óxidos. **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 3. 2 - Condições operacionais utilizadas na ativação dos materiais.**Erro!
Indicador não definido.**

Tabela 3. 3 - Condições operacionais utilizadas nos testes catalíticos diferenciais. .**Erro!
Indicador não definido.**

Tabela 3 4 - Condições operacionais utilizadas na ativação dos catalisadores**Erro!
Indicador não definido.**

Tabela 3. 5 – Condições operacionais utilizada na reação.**Erro! Indicador não
definido.**

CAPÍTULO 4

Tabela 4 1 – Parâmetros de cristalinidade para o sistema Nd-Ni-O.**Erro! Indicador não
definido.**

Tabela 4 2 - Parâmetros de cristalinidade do sistema $Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$ para $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$.
.....**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 4 3 - Parâmetros de cristalinidade do sistema $Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$ para $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$.
.....**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 4 4 - Parâmetros de refinamento no sistema Nd-Ni-O calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$**Erro!
Indicador não definido.**

Tabela 4 5 - Parâmetros de refinamento no sistema Nd-Ni-O calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$**Erro!
Indicador não definido.**

Tabela 4 6 - Parâmetros de refinamento no sistema $Nd_{1,6}Sr_{0,4}NiO_4$ calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$.
.....**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 4 7 - Parâmetros de refinamento no sistema $Nd_{1,6}Sr_{0,4}NiO_4$ calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$.
.....**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 4 8 - Posições atômicas dos elementos na estrutura $Nd_{1,6}Sr_{0,4}NiO_4$**Erro!
Indicador não definido.**

Tabela 4 9 - Área específica das amostras calcinadas a 700 e 900 °C.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 4 10 - Caracterização RTP dos sistemas Nd-Ni-O e Nd_{1,6}Sr_{0,4}NiO₄.....**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 4 11 - Resultados dos testes catalíticos em leito diferencial**Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
CG	Cromatografia a Gás
CTGAS-ER	Centro de Tecnologias do Gás & Energias Renováveis
DRX	Difratometria de Raios-X
DTA	Do inglês: Differential Thermal Analysis
DTG	Do inglês: Differential Thermal Gravimetry
EDS	Do inglês: Energy Dispersive Spectroscopy
GHSV	Do inglês: Gás hourly Space Velocity
GN	Gás natural
ICSD	Do inglês: Inorganic Crystal Structure Database
JCPDS	Do inglês: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LATMAT	Laboratório de Análise Térmica e Materiais
LPG	Laboratório de Processamento de Gás
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OPM	Oxidação parcial do metano
RSM	Reforma a seco do metano
RTP	Redução à Temperatura Programada
TG	Termogravimetria
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Atualmente a conversão do metano em produtos químicos de alto valor agregado e de grande aplicabilidade tem se tornado um dos mais importantes campos da catálise. O gás de síntese, mistura de gás hidrogênio e monóxido de carbono é utilizado na fabricação do metanol, de amônia e também em processos de Fischer-Tropsch, para a produção de combustíveis líquido, olefinas e compostos oxigenados (RUCKENSTEIN, 1999). Alguns processos podem levar a formação de gás de síntese a partir do gás metano tais como a reforma a vapor, reforma com CO₂, oxidação parcial, reforma autotérmica entre outros.

A oxidação parcial do metano é uma reação com alta atividade, seletividade e velocidade, curto tempo de residência e conduz a uma relação H₂:CO próxima de 2:1, a qual é desejável para síntese de metanol e Fischer-Tropsch (razão requerida = 2,0). Esta reação é levemente exotérmica, embora um pequeno decréscimo na seletividade para o CO pode levar a combustão completa do metano. Esta combustão é altamente exotérmica, resultando em grande aumento de temperatura de reação, o qual pode levar a formação de pontos quentes, com a consequente destruição do catalisador.

Existe um grande número de catalisadores que foram estudados para a reação de oxidação parcial do metano. Em geral, catalisadores baseados em metais nobres tais como: Pt, Rh, Ru, Pd suportados em alumina, sílica e óxido de magnésio ou Ni tem apresentado alta conversão e elevada seletividade para CO e H₂ (CHOUDHARY *et al.*, 1993; DISSANAYAKE *et al.*, 1991; HICKMAN e SCHMIDT, 1992).

Recentemente, grande atenção tem sido dada ao estudo de sistemas de óxidos com estrutura perovsquita e a sua aplicação como catalisadores para produção de

gás de síntese (BARROS *et al.*, 2010; VALDERRAMA *et al.*, 2010; FARAJI *et al.*, 2010). Representados pela fórmula geral ABO_3 , onde A e B são usualmente cátions metálicos de terras raras e metais de transição, respectivamente, as perovskitas não somente satisfazem as exigências de estabilidade, como também, através da redução dos cátions do sítio B que estão distribuídos na estrutura, resultam na formação de catalisadores com partículas metálicas estáveis e bem dispersas (GOLDWASSER *et al.*, 2003).

Vários materiais com estrutura tipo perovskita são formadas de células básicas de perovskita separadas por camadas intermediárias, tais como óxidos de metais alcalinos terrosos. Além da diversidade de composições resultantes dessas combinações, esses materiais podem tolerar a substituição parcial significativa (em quantidade) e não estequiométrica, mantendo ainda sua estrutura. Por exemplo, íons metálicos tendo diferentes valências podem substituir ambos íons A e B, gerando um número não-inteiro de átomos de oxigênio. Particularmente, a natureza e a quantidade do substituinte na posição A pode estabilizar os estados de oxidação para o cátion B e/ou gerar vacâncias aniônicas no sólido. Estes defeitos estruturais levam a modificações de algumas propriedades físico-químicas, favorecendo, por exemplo, o transporte dos íons na estrutura (SPINICCI *et al.*, 2001). Em catálise heterogênea, os sistemas mais estudados são os que tem com cátion na posição A um metal alcalino, alcalino terroso ou lantanídeo, e na posição B, um metal de transição da primeira série.

A síntese destes catalisadores requer métodos que proporcionem uma alta área superficial e grande homogeneidade. Existem vários métodos propostos para síntese de perovskitas, os quais afetam diretamente as propriedades destes sistemas, mais especificamente em sua textura e superfície específica, estados de oxidação dos cátions e a estequiometria do oxigênio. Os métodos tradicionais de preparação de

materiais tipo perovskita adotam, usualmente, misturas de constituintes óxidos, hidróxidos ou carbonatos. No entanto, como estes materiais geralmente têm grande tamanho de partícula, estas etapas freqüentemente requerem repetidas misturas e aquecimento prolongados a altas temperaturas para gerar um material homogêneo e constituído por uma única fase. Para superar as desvantagens de baixa área específica e de controle limitado da micro-estrutura inerente aos processos a alta temperatura, os precursores são obtidos geralmente por processos como sol-gel, ou co-precipitação de íons metálicos por agentes precipitantes, tais como hidróxidos, cianetos, oxalatos, íons citrato, entre outros. Dentre os métodos de síntese, o cerâmico é o mais utilizado devido sua simplicidade, mas apresenta a desvantagem de baixa área específica e de produzir material bastante heterogêneo (LI *et al.*, 2002; XIULAN e YUAN, 2000). O método da combustão é caracterizado por ser um processo mais simples e rápido, com significativa economia em tempo e consumo de energia (PIMENTEL *et al.*, 2005; BARROS *et al.*, 2010).

Recentemente, foi desenvolvida uma rota para obtenção de materiais nanométricos, que faz uso da gelatina como precursor orgânico, a qual apresenta a vantagem de produzir pós homogêneos e nanométricos (MEDEIROS *et al.*, 2004; NOGUEIRA *et al.*, 2007). Essa rota foi modificada pelo grupo de síntese do Laboratório de Catálise e Refino da UFRN, tornando-a mais rápida e menos onerosa (OLIVEIRA *et al.*, 2010; PIMENTEL *et al.*, 2010).

Diante do que foi exposto, o presente trabalho tem como objetivo principal, preparar cerâmicas nanométricas tipo perovskita ($\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$) através de um método que faz uso da gelatina como precursor orgânico visando utilizá-las como catalisadores para produção de gás de síntese. Foi também objetivo deste trabalho fazer

uma análise microestrutural desses materiais, dando ênfase ao refinamento pelo método Rietveld.