



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ÍCARO VINÍCIUS SANTANA GOMES

**ESTUDO DE CATALISADORES BASEADOS EM NÍQUEL E
LANTÂNIO, COM E SEM ADIÇÃO DE CARBONATO DE BÁRIO,
APLICADOS NA REFORMA SECA DO METANO**

Salvador
2020

ÍCARO VINÍCIUS SANTANA GOMES

**ESTUDO DE CATALISADORES BASEADOS EM NÍQUEL E
LANTÂNIO, COM E SEM ADIÇÃO DE CARBONATO DE BÁRIO,
APLICADOS NA REFORMA SECA DO METANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Inorgânica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Soraia Teixeira Brandão
Coorientador: Prof. Dr. Denilson Santos Costa

Salvador
2020

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Santana Gomes, Ícaro Vinícius
ESTUDO DE CATALISADORES BASEADOS EM NÍQUEL E
LANTÂNIO, COM E SEM ADIÇÃO DE CARBONATO DE BÁRIO,
APLICADOS NA REFORMA SECA DO METANO / Ícaro Vinícius
Santana Gomes. -- Salvador, 2020.
108 f. : il

Orientadora: Soraia Teixeira Brandão.
Coorientador: Denilson Santos Costa.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Química) -- Universidade Federal da Bahia, Instituto
de Química, 2020.

1. Reforma seca do metano. 2. Catalisadores de
níquel. 3. Carbonato de bário. 4. Coque. I. Teixeira
Brandão, Soraia. II. Santos Costa, Denilson. III.
Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

ÍCARO VINICIUS SANTANA GOMES

“ESTUDO DE CATALISADORES BASEADOS EM NÍQUEL E LANTÂNIO, COM E SEM ADIÇÃO DE CARBONATO DE BÁRIO, APLICADOS NA REFORMA SECA DO METANO”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Soraia Teixeira Brandão *Soraia Teixeira Brandão*
Doutorado em Engenharia Química, Università degli Studi di Milano
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Denilson Santos Costa *Denilson Santos Costa*
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Caio Luis Santos Silva *Caio Luis Santos Silva*
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Jaime Soares Boaventura Filho *Jaime Soares Boaventura Filho*
Doutorado em Engenharia Química, University of Delaware
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 08 de janeiro de 2020.

*Aos meus pais e irmãos,
por tudo que sempre fizeram por mim.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força e sabedoria para enfrentar as dificuldades encontradas ao longo do caminho.

Aos meus familiares, em especial minha mãe, pelo suporte irrestrito em todos os momentos da minha vida.

À professora Soraia, por ter me acolhido num momento tão complicado. Agradeço pela confiança e por todo suporte dado durante a realização deste trabalho.

Ao professor Denilson, pela ajuda fundamental para a realização deste trabalho. Agradeço pela orientação cuidadosa em todas as etapas, desde as discussões iniciais aos últimos ajustes da dissertação.

A Akácia, meu amor, por sempre estar ao meu lado. Caminhar de mãos dadas com você me deixa muito mais forte para enfrentar os desafios da vida. Obrigado por todo carinho, amor e companheirismo.

À professora Adelaide, por todo suporte, encorajamento e amizade. Agradeço também pela orientação no estágio docente. Você é uma grande inspiração para mim, como profissional e também como ser humano.

Aos membros do grupo de pesquisa GCP, em especial Breno e Talita, por toda ajuda em todos os momentos. Todos vocês foram fundamentais para a realização deste trabalho. Agradeço também por toda resenha e amizade, que ajudaram a tornar essa jornada mais leve e tranquila.

A Vilberto, por toda disponibilidade para ajudar nas análises e dúvidas relacionadas ao DRX.

Aos amigos que me acompanham desde a graduação e às novas amizades que fiz durante o mestrado. Obrigado por estarem sempre presentes!

*In your life you may choose desolation
And the shadows you build with your hands
If you turn to the light
That is burning in the night
Then the Journeyman's day has begun*

Iron Maiden – Journeyman

GOMES, Ícaro Vinícius Santana. **Estudo de catalisadores baseados em níquel e lantânio, com e sem adição de carbonato de bário, aplicados na reforma seca do metano.** 108 f. il. 2020. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2020.

RESUMO

Neste trabalho, foram investigados os efeitos da adição de carbonato de bário (BaCO_3) a catalisadores baseados em níquel e lantânio ($\text{Ni/La}_2\text{O}_3$) aplicados na reforma seca do metano (RSM). Os precursores dos catalisadores foram preparados pelo método da impregnação por via úmida, com e sem adição de 5% de BaCO_3 em massa ao suporte. Os precursores catalíticos foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (ATG), Difração de Raios X (DRX) e Redução com hidrogênio à Temperatura Programada (TPR- H_2). Após redução dos precursores catalíticos e ativação, os catalisadores também foram caracterizados por DRX. Análises de Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR) e testes catalíticos de longa duração (18 h a 700°C) foram utilizados para avaliar a atividade, a seletividade e a estabilidade dos catalisadores na RSM. Para avaliar comparativamente a deposição de coque nos catalisadores, análises de Oxidação com oxigênio à Temperatura Programada (TPO- O_2) foram realizadas após TPSR e testes catalíticos de longa duração. Os perfis de TPSR indicaram que os quatro catalisadores são ativos na RSM; a formação de água, provavelmente por meio da reação RWGS, foi observada para todos, porém com maior intensidade para os catalisadores contendo BaCO_3 . Os testes catalíticos de longa duração mostraram que o catalisador contendo BaCO_3 calcinado a 800°C apresentou conversões de CH_4 e CO_2 comparáveis às dos catalisadores sem esse promotor. Além disso, por meio de análises de TPO- O_2 após os testes catalíticos de longa duração, observou-se que os catalisadores contendo BaCO_3 apresentaram menor quantidade de carbono depositado. Com base nisso, inferiu-se que a adição de BaCO_3 a catalisadores $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ pode reduzir a deposição de coque na superfície desses sistemas catalíticos, tornando-os mais resistentes à desativação.

Palavras-chave: Reforma seca do metano. Catalisadores de níquel. Carbonato de bário. Coque.

GOMES, Ícaro Vinícius Santana. **Study of nickel-lanthanum-based catalysts, with and without addition of barium carbonate, applied in dry reforming of methane.** 108 pp. ill. 2020. Master Dissertation – Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2020.

ABSTRACT

In this work, the effects of the addition of barium carbonate to nickel-lanthanum-based ($\text{Ni/La}_2\text{O}_3$) catalysts applied to dry reforming of methane (DRM) were investigated. The catalyst precursors were prepared by the wet impregnation method, with and without addition of 5% BaCO_3 by mass of the support. The catalytic precursors were characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA), X-Ray Diffraction (XRD) and Temperature-Programmed Reduction with hydrogen (TPR- H_2). After reduction of catalytic precursors and activation, the catalysts were also characterized by XRD. Temperature-Programmed Surface Reaction (TPSR) analyzes and long-term catalytic tests (18 h at 700 °C) were used to evaluate catalyst activity, selectivity and stability in DRM. To compare coke deposition in catalysts, Temperature-Programmed Oxidation with oxygen (TPO- O_2) analyzes were performed after TPSR and long-term catalytic tests. TPSR profiles indicated that the four catalysts are active in DRM; water formation, probably through the RWGS reaction, was observed for all, but with greater intensity for BaCO_3 -containing catalysts. Long-term catalytic tests showed that the BaCO_3 -containing catalyst calcined at 800 °C showed CH_4 and CO_2 conversions comparable to catalysts without this promoter. In addition, by TPO- O_2 analysis after long-term catalytic tests, it was observed that BaCO_3 -containing catalysts had lower carbon deposition. Based on this, it was inferred that the addition of BaCO_3 to $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ catalysts can reduce coke deposition on the surface of these catalytic systems, making them more resistant to deactivation.

Keywords: Dry reforming of methane. Nickel catalysts. Barium carbonate. Coke.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Matriz energética mundial em 2019.....	21
Figura 2	Produção anual global de gás natural entre 2009 e 2018.....	23
Figura 3	Composição gasosa de um aterro sanitário ao longo do tempo.....	24
Figura 4	Esquema da produção de alguns produtos a partir de olefinas e gás de síntese.....	28
Figura 5	Evolução das pesquisas sobre a RSM.....	29
Figura 6	Composição do equilíbrio em função da temperatura para uma razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ e 1 atm de pressão.....	30
Figura 7	Mecanismo proposto por Aparicio e colaboradores para a RSM.....	33
Figura 8	Mecanismo proposto por Papadopolou e colaboradores para a RSM..	34
Figura 9	Formação, deposição e transformações do carbono em catalisadores de níquel.....	36
Figura 10	Avaliação dos catalisadores Ni/SiO ₂ , Ni/Al ₂ O ₃ , Ni/MgO, Ni/ZrO ₂ , Ni/TiO ₂ e Ni/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ aplicados na RSM.....	41
Figura 11	Avaliação dos catalisadores Ni/SiO ₂ , Ni/Al ₂ O ₃ , Ni/ZrO ₂ , Ni/TiO ₂ , Ni/La ₂ O ₃ e Ni/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ aplicados na RSM.....	42
Figura 12	Avaliação dos catalisadores Ni/Al ₂ O ₃ , Ni/CaO, Ni/La ₂ O ₃ e Ni/CaO-Al ₂ O ₃ aplicados na RSM.....	43
Figura 13	Avaliação dos catalisadores Ni/Al ₂ O ₃ , Ni-Mg/Al ₂ O ₃ , Ni-Ca/Al ₂ O ₃ e Ni-Ba/Al ₂ O ₃ aplicados na RSM.....	46
Figura 14	Difratogramas de raios X dos catalisadores Ni/La ₂ O ₃ calcinados a diferentes temperaturas.....	50
Figura 15	Fluxograma do procedimento de síntese dos precursores catalíticos...	54
Figura 16	Representação do reator utilizado nas análises de TPR-H ₂	57
Figura 17	Esquema simplificado da unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas.....	58
Figura 18	Representação do reator de quartzo utilizado nos testes catalíticos de longa duração.....	60
Figura 19	Termograma de ATG da amostra L.....	63
Figura 20	Termograma de ATG da amostra LB.....	64

Figura 21 Difractogramas dos precursores catalíticos de L500, L800, LB500 e LB800.....	66
Figura 22 Difractogramas do suporte La_2O_3 em diferentes situações.....	67
Figura 23 Difractogramas dos catalisadores L500, L800, LB500 e LB800.....	69
Figura 24 Perfis de redução dos precursores catalíticos.....	71
Figura 25 Perfil de TPSR na ausência de catalisadores.....	73
Figura 26 Perfil de TPSR do catalisador L500.....	74
Figura 27 Perfil de TPSR do catalisador L800.....	75
Figura 28 Perfil de TPSR do catalisador LB500.....	76
Figura 29 Perfil de TPSR do catalisador LB800.....	77
Figura 30 Perfis de TPO- O_2 dos catalisadores após TPSR.....	78
Figura 31 Resultados dos testes catalíticos de longa duração utilizando-se 10 mg de precursor.....	81
Figura 32 Resultados dos testes catalíticos de longa duração utilizando-se 30 mg de precursor.....	85
Figura 33 Perfis de TPO- O_2 dos catalisadores após testes catalíticos de longa duração (10 mg de precursor catalítico).....	87
Figura 34 Perfis de TPO- O_2 dos catalisadores após testes catalíticos de longa duração (30 mg de precursor catalítico).....	89
Figura 35 Reatores com os catalisadores L800 e LB800 após os testes catalíticos de longa duração utilizando-se 30 mg dos precursores.....	90
Figura 36 Perfil de TPO- O_2 completo do catalisador L800 após teste catalítico de longa duração (30 mg de precursor catalítico).....	107
Figura 37 Perfil de TPO- O_2 completo do catalisador LB800 após teste catalítico de longa duração (30 mg de precursor catalítico).....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Razões H/C e O/C nas reformas do metano.....	35
Tabela 2	Avaliação dos catalisadores Ni/MgO-ZrO ₂ , Co/MgO-ZrO ₂ e Ni-Co/MgO-ZrO ₂ na RSM.....	39
Tabela 3	Performance dos catalisadores Ni/Al ₂ O ₃ com e sem adição de promotores após 30 h de reação.....	44
Tabela 4	Deposição de coque nos catalisadores La _{1-x} Ba _x NiO ₃ (x = 0,0; 0,1; 0,2) após 20 h de reação.....	47
Tabela 5	Influência da temperatura de calcinação na performance catalítica...	49
Tabela 6	Reagentes utilizados nas sínteses, caracterizações e avaliação catalítica.....	52
Tabela 7	Tamanho médio dos cristais de níquel dos catalisadores.....	70
Tabela 8	Comparativo das áreas sob as curvas mostradas na Figura 30.....	79
Tabela 9	Comparativo das conversões de CH ₄ e CO ₂ nos testes catalíticos de longa duração utilizando-se 10 mg dos precursores.....	82
Tabela 10	Comparativo dos parâmetros dos testes catalíticos de longa duração utilizando-se 30 mg de precursor.....	86
Tabela 11	Comparativo das massas e áreas sob as curvas mostradas na Figura 33.....	88
Tabela 12	Comparativo das massas e áreas sob as curvas mostradas na Figura 34.....	89

LISTA DE ABREVIATÖES

GEE – Gases de Efeito Estufa

GWP – Potencial de Aquecimento Global

RVM – Reforma a vapor do metano

OPM – Oxidação parcial do metano

RSM – Reforma seca do metano

RWGS – Reação reversa de deslocamento gás-água

ATG – Análise Termogravimétrica

DRX – Difração de Raios X

TPR-H₂ – Redução com hidrogênio à Temperatura Programada

TPSR – Reação Superficial à Temperatura Programada

TPO-O₂ – Oxidação com oxigênio à Temperatura Programada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	OBJETIVO GERAL.....	19
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1	ASPECTOS GERAIS.....	21
2.2	GÁS DE SÍNTESE.....	25
2.2.1	Reforma a vapor do metano.....	25
2.2.2	Oxidação parcial do metano.....	26
2.3	REFORMA SECA DO METANO.....	27
2.3.1	Aspectos termodinâmicos da reforma seca do metano.....	29
2.3.2	Mecanismos propostos para a reforma seca do metano.....	31
2.3.3	Formação de coque.....	35
2.3.4	Catalisadores aplicados na reforma seca do metano.....	37
2.3.5	Influência de alguns parâmetros na performance catalítica.....	37
2.3.5.1	<i>Influência do sítio ativo na performance catalítica.....</i>	38
2.3.5.2	<i>Influência do suporte na performance catalítica.....</i>	40
2.3.5.3	<i>Influência de promotores na performance catalítica.....</i>	44
2.3.5.4	<i>Influência da temperatura de calcinação na performance catalítica.....</i>	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1	REAGENTES UTILIZADOS.....	52
3.2	SÍNTESE DOS PRECURSORES CATALÍTICOS.....	53
3.3	CARACTERIZAÇÕES.....	55
3.3.1	Análise Termogravimétrica (ATG).....	55
3.3.2	Difração de Raios X (DRX).....	55
3.3.3	Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (TPR-H₂).....	57
3.4	AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE CATALÍTICA.....	58
3.4.1	Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR).....	58
3.4.2	Testes catalíticos de longa duração (18 h).....	59
3.4.3	Oxidação com oxigênio à Temperatura Programada (TPO-O₂).....	61
4	RESULTADOS E DICUSSÃO.....	63

4.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG).....	63
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	65
4.3	REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H ₂).....	71
4.4	REAÇÃO SUPERFICIAL À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR).....	73
4.5	OXIDAÇÃO COM OXIGÊNIO À TEMPERATURA PROGRAMA (TPO-O ₂) PÓS-TPSR.....	78
4.6	TESTE CATALÍTICO DE LONGA DURAÇÃO.....	79
4.7	TPO PÓS-TESTE CATALÍTICO DE LONGA DURAÇÃO.....	86
5	CONCLUSÕES.....	94
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	97
	REFERÊNCIAS.....	98
	APÊNDICE.....	107

Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

As últimas décadas foram marcadas pela crescente preocupação humana por questões ambientais. Nesse contexto, o aquecimento global, causado pela intensificação do efeito estufa, sem dúvidas, é um dos fenômenos que mais se tem discutido.

O acordo de Paris, adotado por 195 países em dezembro de 2015, tem como objetivo assegurar que o aumento da temperatura média global, ao final do século, não ultrapasse 2 °C acima dos níveis pré-industriais, além de intensificar os esforços para que esse aumento, de preferência, não ultrapasse 1,5 °C. Para atingir esse objetivo, a convenção reconheceu que as emissões globais de Gases de Efeito Estufa (GEE) devem ser profundamente reduzidas nas próximas décadas (UN, 2015).

O metano e o dióxido de carbono são os constituintes majoritários dos GEE. A concentração desses gases na atmosfera, segundo boletim da *World Meteorological Organization* (WMO), publicado em 2018, vem crescendo ano após ano, pelo menos desde 1984 (WMO, 2018). As principais fontes antropogênicas de emissão de metano são decorrentes da mineração de carvão, processamento de petróleo e gás, atividades agrícolas e aterros sanitários. Com relação ao dióxido de carbono, as principais fontes estão relacionadas à utilização de combustíveis fósseis para geração de energia (IPCC, 2014).

Dados da *Internacional Energy Agency* (IEA), apresentados em 2019, relataram que o petróleo e o gás natural são os dois principais constituintes da matriz energética mundial, correspondendo a 31,8 e 27,1% do total, respectivamente. Além disso, a variação histórica da utilização desses dois combustíveis fósseis indica que o petróleo vem sendo substituído pelo gás natural em algumas aplicações (IEA, 2019). Entre os anos de 2009 e 2018 houve um aumento de 31,6% na produção anual global de gás natural; no mesmo período, constatou-se um acréscimo de 31,0% no consumo desse combustível fóssil (BP, 2019).

Apesar da crescente importância do gás natural, existem alguns aspectos econômicos e logísticos que limitam a utilização dessa matéria-prima como fonte de energia (LUNSFORD, 2000; ABDULRASHEED et al., 2019). Adicionalmente, a utilização direta do gás natural para obtenção de energia vai no caminho contrário ao objetivo proposto no acordo de Paris, pois acarreta na produção de mais GEE (IPCC,

2014). Diante desse cenário, existe um interesse crescente no desenvolvimento de tecnologias que permitam a utilização do gás natural de forma mais eficiente, aliando aspectos econômicos a ambientais (VISWANATHAN, 2017).

O metano é o principal componente do gás natural (VISWANATHAN, 2017). Diversos processos são relatados na literatura envolvendo a transformação desse hidrocarboneto em outros materiais, como a oxidação eletroquímica, a conversão não-oxidativa e as reações de reforma do metano (WANG et al., 2017).

O gás de síntese, mistura de hidrogênio e monóxido de carbono em proporções variáveis, é um produto de particular interesse, que pode ser obtido por meio das reações de reforma do metano (ASSENCIOS, ASSAF, 2013). Industrialmente, o gás de síntese é obtido majoritariamente a partir da reforma a vapor do metano, processo que utiliza vapor d'água e gás natural (PALMA et al., 2016; FAN et al., 2016). No entanto, rotas alternativas estão sendo exploradas, dentre elas a reforma seca do metano (GHONEIM; SALAMONY; TEMTAMY, 2015).

Na reforma seca do metano (RSM), metano e dióxido de carbono são convertidos em gás de síntese com proporção 1:1 de hidrogênio e monóxido de carbono (GHONEIM; SALAMONY; TEMTAMY, 2015). Gás de síntese com essa proporção tem a estequiometria adequada para servir como um dos reagentes de partida para a síntese de vários produtos de maior valor agregado, como aldeídos, aminas, álcoois e ácidos carboxílicos (CORNILS; HERRMANN, 2002). Além disso, a RSM consome os dois gases que mais contribuem para o aquecimento global (WMO, 2018), o que torna essa reação muito interessante também do ponto de vista ambiental.

Entretanto, apesar das vantagens, a RSM ainda não está bem estabelecida industrialmente (GHONEIM; SALAMONY; TEMTAMY, 2015). Um dos maiores obstáculos é a deposição de coque (carbono), que provoca uma rápida desativação dos sítios ativos dos catalisadores empregados na RSM (ARORA; PRASAD, 2016; ARAMOUNI et al., 2017).

Muitos estudos relatam que metais nobres (Pd, Pt, Ru, Rh etc.), quando utilizados como fase ativa de catalisadores aplicados na RSM, tendem a apresentar um bom desempenho e grande resistência à formação de coque (JANG et al., 2018). No entanto, a baixa disponibilidade e o alto custo desses metais ocasionaram a busca

por metais não-nobres que também fossem ativos na RSM; dentre esses, os mais estudados são ferro, cobalto e níquel, com maior destaque para esse último (ARAMOUNI et al., 2017; ABDULRASHEED et al., 2019).

Apesar das vantagens econômicas, catalisadores baseados em metais não-nobres são bastante propensos à deposição de coque, sendo esse um dos principais fatores que levam à desativação (ARORA; PRASAD, 2016). Para contornar esse problema, diversas pesquisas são conduzidas com o intuito de estudar vários parâmetros que podem afetar a deposição de carbono nesses catalisadores, como o efeito da adição de promotores, do método de síntese, da temperatura de calcinação, dentre outros (ARAMOUNI et al., 2017; JANG et al., 2018; ABDULRASHEED et al., 2019).

Diversos estudos mostram que catalisadores de níquel suportados em óxido de lantânio são ativos na RSM (ZHANG et al., 1996; STEINHEUER et al., 2009; GOMES et al., 2019). Ademais, estudos reportam que o carbonato de bário pode atuar como um catalisador e promover a gaseificação de espécies carbonáceas (PÉREZ-FLORINDO; CAZOZLA-AMORÓS; LINARES-SOLANDO, 1993; ERSOLMAZ; FALCONER, 1986). Com base nisso, justifica-se a investigação do efeito da adição de BaCO_3 na performance de catalisadores baseados em níquel e lantânio aplicados na RSM, sobretudo no que diz respeito à resistência à deposição de coque.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é investigar a performance de catalisadores baseados em níquel e lantânio, com e sem adição de carbonato de bário (BaCO_3), aplicados na reforma seca do metano.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar os sistemas $\text{NiO/La}_2\text{O}_3$ e $\text{NiO-BaCO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ calcinados a 500 e 800 °C;
- Avaliar o efeito da adição de BaCO_3 no desempenho dos catalisadores e na deposição de coque;
- Avaliar o efeito da temperatura de calcinação no desempenho dos catalisadores.

Capítulo 2

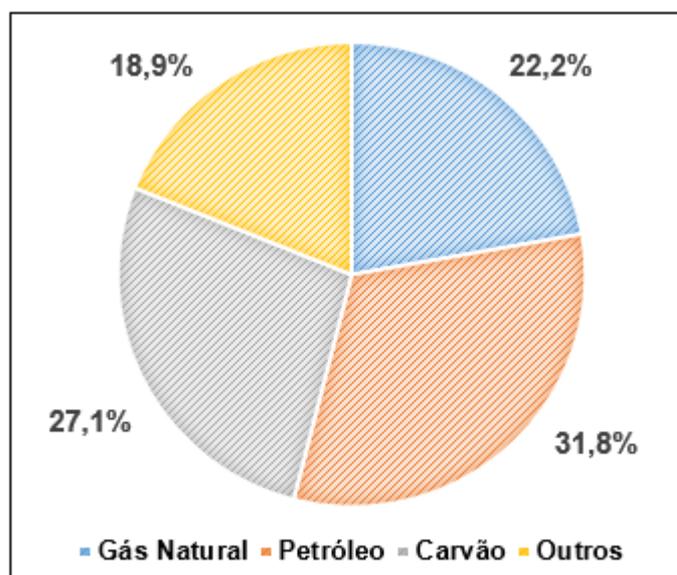
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL E PROBLEMAS AMBIENTAIS

Nos últimos 50 anos a população mundial cresceu bastante, passando de cerca de 3,6 bilhões de pessoas em 1969 para aproximadamente 7,7 bilhões em 2019. Estima-se que esse crescimento, embora num ritmo menos acelerado, perdure pelo menos até 2100, com a população mundial ultrapassando a marca de 11 bilhões de pessoas (UN, 2019). Devido a esse rápido crescimento populacional, houve um aumento substancial no consumo e na demanda por energia, acarretando numa mudança do cenário energético ao longo dos anos, motivada pela industrialização (LI, 2005; TANKSALE; BELTRAMINI; LU, 2010).

A Figura 1 mostra uma representação em termos percentuais da matriz energética mundial em 2019. Os valores apresentados não variaram significativamente pelo menos nos últimos 20 anos, embora tenha ocorrido um aumento da fração do gás natural e uma diminuição paralela do petróleo, o que é um indicativo de que o gás natural vem substituindo o petróleo em algumas aplicações (IEA, 2019).

Figura 1 – Matriz energética mundial em 2019.



Fonte: IEA, 2019.

Os dados da Figura 1 revelam que mais de 80% de toda demanda energética mundial é suprida por combustíveis fósseis (petróleo, carvão mineral e gás natural). O uso extensivo desses combustíveis para obtenção de energia nas últimas décadas gerou inúmeros problemas ambientais devido ao aumento significativo na produção de Gases de Efeito Estufa (GEE) (OLIVEIRA; FRANÇA, 2005).

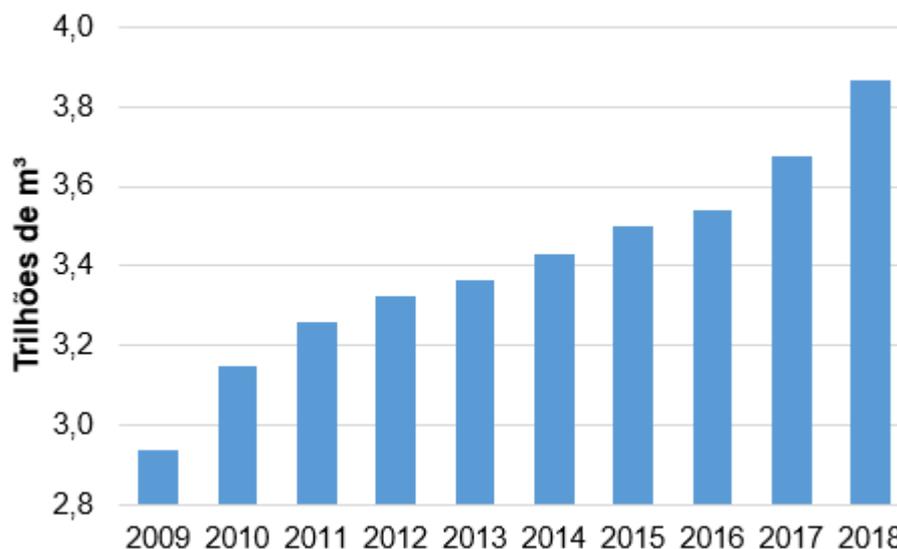
O metano e o dióxido de carbono são os constituintes majoritários dos GEE e também os que mais contribuem para as mudanças climáticas negativas relacionadas ao aquecimento global, evidenciadas pela maior incidência e magnitude de furacões, inundações e secas (MCCARTHY et al., 2001; NOOR et al., 2013).

O último boletim da *World Meteorological Organization* (WMO), publicado em 2018, relatou que desde 1984 as concentrações desses gases na atmosfera cresceram anualmente, sendo que as últimas variações (2016 – 2017) foram de 0,38 e 0,55% para metano e dióxido de carbono, respectivamente. Além disso, o boletim indicou que em 2017 a concentração média de CH₄ na atmosfera era de 1,86 ppm, enquanto que os níveis de CO₂ chegavam a 405 ppm (WMO, 2018).

Apesar da concentração de dióxido de carbono na atmosfera ser cerca de 200 vezes maior do que a de metano, esse último tem um Potencial de Aquecimento Global (GWP, do inglês *Global Warming Potential*) de 28 a 36 vezes maior do que o CO₂ (ELVIDGE et al., 2018; SONG et al., 2018), o que demonstra o potencial nocivo do hidrocarboneto.

Uma importante fonte de metano é o gás natural, que é uma mistura de hidrocarbonetos e pequenas quantidades de outros compostos (como CO₂ e N₂) existentes na fase gasosa ou solubilizados em petróleo em reservatórios subterrâneos naturais (UN, 1987). Embora a concentração dos gases constituintes do gás natural seja variável, o principal componente é sempre o metano, presente com 87–97% em mol na composição da mistura (VISWANATHAN, 2017).

A Figura 2 mostra a evolução da produção anual global de gás natural entre os anos de 2009 e 2018, período no qual houve um aumento de 31,6%. Esse aumento na produção foi acompanhado por um aumento de 31,0% no consumo global (BP, 2019). No Brasil, no mesmo período, houve um aumento de 93,2% na produção e de 63,2% no consumo (ANP, 2019). Esses números demonstram a crescente relevância do gás natural para a sociedade atual.

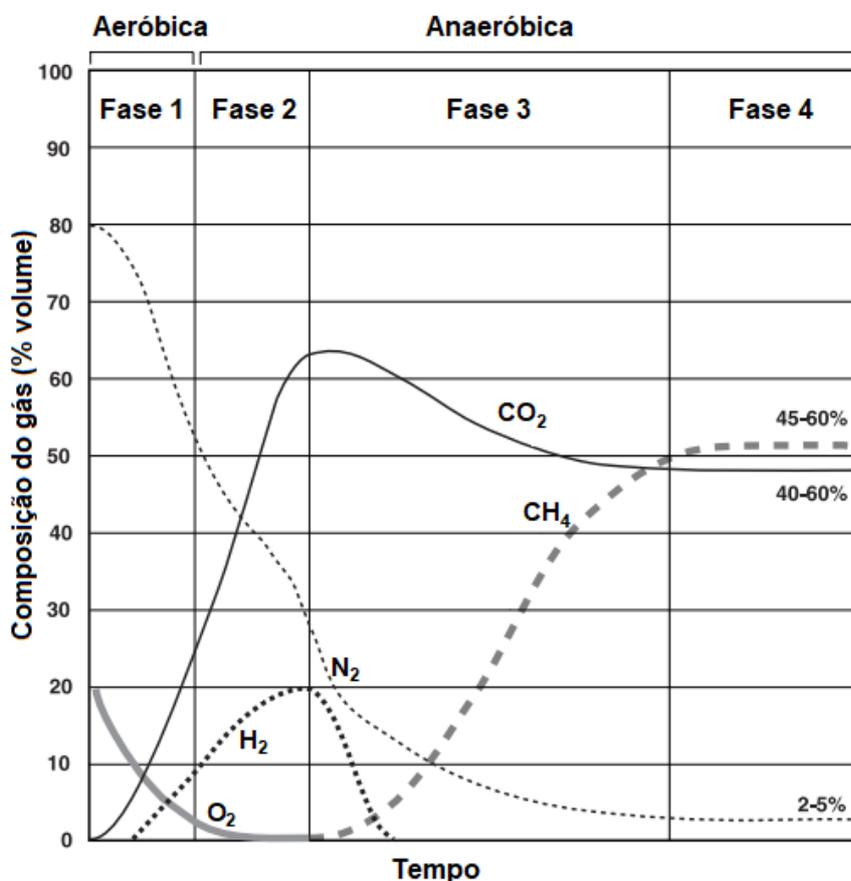
Figura 2 – Produção anual global de gás natural entre 2009 e 2018.

Fonte: BP, 2019.

Apesar da importância, atualmente existem algumas limitações relacionadas à utilização do gás natural como fonte de energia. A maioria dos reservatórios estão localizados a grandes distâncias de complexos industriais, tornando o transporte do gás natural muitas vezes dispendioso (LUNSFORD, 2000). Além disso, características como densidade de energia relativamente baixa e alto custo de armazenamento desfavorecem ainda mais a utilização do gás natural como fonte de energia, resultando em subutilização das reservas e na queima de grande volume de gás durante a exploração de petróleo bruto (ABDULRASHEED et al., 2019).

Outra fonte importante de metano são os aterros sanitários. Nos Estados Unidos, os aterros são responsáveis por de cerca de um terço da emissão antropogênica de metano (USEPA, 2017). Além do metano, outro gás produzido nos aterros em quantidades significativas é o dióxido de carbono, como ilustrado na Figura 3. Após um processo de quatro fases, bactérias decompõem a matéria orgânica e produzem metano e dióxido de carbono nas concentrações de 45–60% e 40–60% em volume, respectivamente; essas faixas mantêm-se constantes por cerca de 20 anos na fase 4 (ATSDR, 2001), o que torna os aterros potencialmente nocivos devido à emissão de grandes quantidades de dois GEE por um período relativamente longo de tempo.

Figura 3 – Composição gasosa de um aterro sanitário ao longo do tempo.



Fonte: Adaptado de ATSDR (2001).

Diante do exposto, torna-se evidente a necessidade de redução da quantidade de metano e dióxido de carbono na atmosfera, seja proveniente de aterros ou outras fontes. Além disso, também é necessário a busca de meios para utilização do gás natural (e, portanto, do metano) de uma forma mais eficiente e limpa.

A literatura relata diversos processos envolvendo o uso do metano como matéria-prima para obtenção de outros produtos. Alguns desses processos são a oxidação eletroquímica, a conversão não-oxidativa e as reações de reforma do metano (WANG et al., 2017).

Um produto de particular interesse obtido a partir do metano é o gás de síntese, que pode ser utilizado como reagente para síntese de muitos produtos valiosos, como metanol e amônia, além de combustíveis baseados em hidrocarbonetos sintéticos (PEÑA; GOMEZ; FIERRO, 1996).

2.2 GÁS DE SÍNTESE

O gás de síntese é definido como uma mistura gasosa constituída majoritariamente por hidrogênio e monóxido de carbono em diferentes proporções. Dentre as principais vias para obtenção de gás de síntese, a reforma a vapor do metano, a oxidação parcial do metano e a reforma seca do metano, além de combinações dessas, tem despertado grande interesse (ASENCIOS; ASSAF, 2013). Cada uma das três reformas utiliza diferentes reagentes e produz diferentes proporções de H₂/CO, que são adequadas, em cada caso, para a síntese de produtos químicos específicos (VISWANATHAN, 2017).

2.2.1 Reforma a vapor do metano

A reforma a vapor do metano (Equação 1) é a reação mais utilizada atualmente para produção de gás hidrogênio a partir do metano, e aproximadamente 50% de todo gás hidrogênio é produzido por meio desse processo (PALMA et al., 2016; IULIANELLI et al., 2016). A estequiometria da reação representada por meio da Equação 1 indica que hidrogênio e monóxido de carbono são produzidos na proporção 3:1, maior proporção entre as reformas citadas anteriormente, o que torna a reforma a vapor do metano (RVM) muito adequada para a produção de gás hidrogênio (PALMA et al., 2016).



A RVM pode ser operada em uma grande faixa de temperaturas (500–1000 °C) e os catalisadores comerciais utilizados consistem de Ni suportado em óxidos metálicos (ZHOU et al., 2008; MALUF; ASSAF, 2009; WU et al., 2009; IULIANELLI et al., 2016). Devido à sua endotermicidade, altas temperaturas (800–1000 °C) geralmente são necessárias, o que torna o processo bastante oneroso (NIEVA et al., 2014; IULIANELLI et al., 2016).

A depender das condições empregadas, paralelamente à RVM as reações representadas pelas Equações 2 e 3 podem ocorrer no sistema (IULIANELLI et al.,

2016). Nessas reações, o dióxido de carbono aparece como um dos produtos, o que representa uma grande desvantagem do ponto de vista ambiental, visto que esse gás é um dos dois principais causadores do aquecimento global.



Ademais, altas razões $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ são necessárias para obtenção de um alto rendimento de gás hidrogênio, o que acelera a desativação dos catalisadores e conduz à necessidade de implemento de uma unidade de dessulfurização. Essa unidade tem como objetivo minimizar a concentração de sulfetos presentes no gás natural e evitar a corrosão ocasionada quando esses reagem com o vapor de água (CARVALHO et al., 2009; DJINOVIĆ et al., 2012).

2.2.2 Oxidação parcial do metano

A oxidação parcial do metano (OPM) é um processo no qual metano e oxigênio são convertidos em gás de síntese (Equação 4), resultando numa mistura de gás hidrogênio e monóxido de carbono com proporção 2:1 (GHONEIM; SALAMONY; TEMTAMY, 2015). Essa proporção é adequada para a síntese de metanol e também é utilizada na síntese de nafta e alguns hidrocarbonetos mais pesados por meio do processo de Fischer–Tropsch (FRENI; CALOGERO; CAVALLARO, 2000; LARIMI; ALAVI, 2012).



Por ser uma reação exotérmica, conforme ΔH° da Equação 4, a OPM requer uma quantidade de energia térmica relativamente pequena, sendo considerado um processo mais econômico do que a RVM (e também do que a reforma seca do

metano, reação endotérmica, como será visto adiante) do ponto de vista energético (GHONEIM; SALAMONY; TEMTAMY, 2015).

Entretanto, a necessidade de utilização de um fluxo de oxigênio puro e/ou de uma unidade criogênica que separe o oxigênio do ar encarece bastante a OPM (DJINOVIĆ et al., 2012; GHONEIM; SALAMONY; TEMTAMY, 2015). Além disso, existe um perigo inerente ao processo, pois os gases metano e oxigênio podem reagir e produzir uma explosão se a operação não for conduzida com o devido cuidado (NEIVA; GAMA, 2010). Outro fator negativo é que a natureza exotérmica da reação induz à formação de pontos quentes (*hot spots*) no catalisador, tornando o processo difícil de controlar (ASENCIOS; ASSAF, 2013).

2.3 REFORMA SECA DO METANO

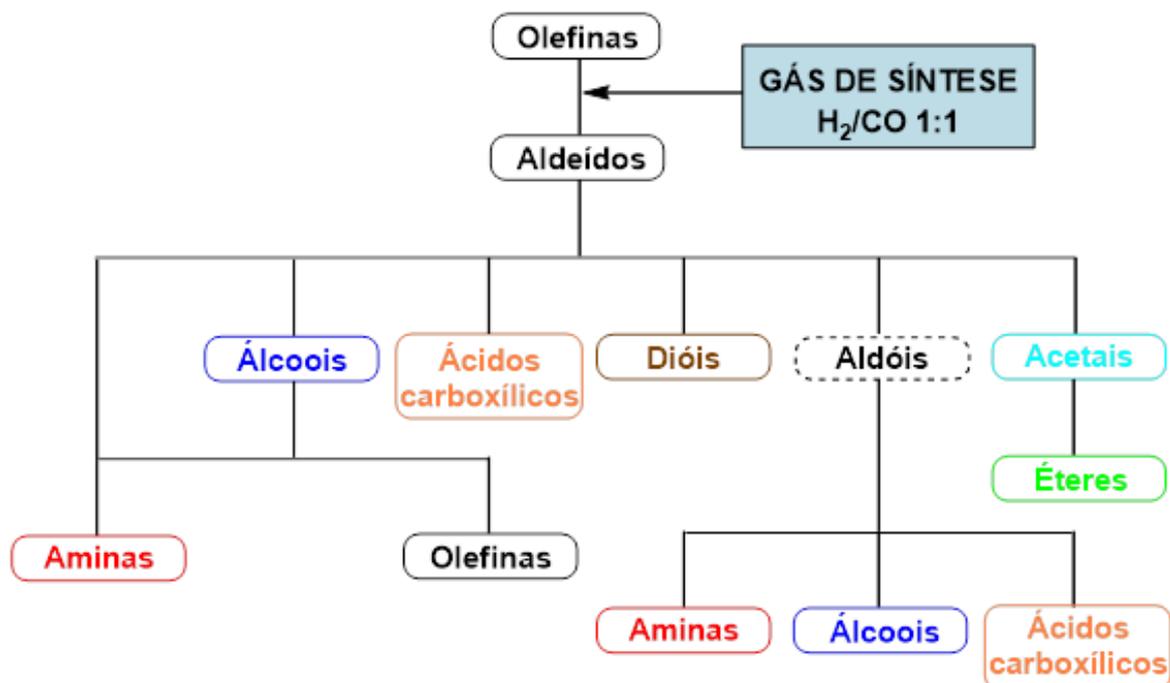
Na reforma seca do metano (RSM), metano e dióxido de carbono são convertidos em hidrogênio e monóxido de carbono na proporção 1:1, conforme estequiometria da reação representada pela Equação 5 (GHONEIM; SALAMONY; TEMTAMY, 2015).



Um aspecto interessante da RSM é que o biogás (uma mistura gasosa constituída majoritariamente por CH_4 e CO_2) purificado pode ser utilizado diretamente como matéria-prima, sem necessidade de adição de outros reagentes (XU et al., 2009; DJINOVIĆ et al., 2012). O processo de utilizar biogás como matéria-prima na RSM é muito interessante do ponto de vista ambiental, pois além de contribuir para a diminuição de GEE na atmosfera, é um possível destino para o biogás produzido nos aterros (Figura 3).

Do ponto de vista comercial, a razão 1:1 do gás de síntese produzido na RSM é interessante para a síntese de diversos produtos químicos de maior valor agregado, como é exemplificado na Figura 4.

Figura 4 – Esquema da obtenção de alguns produtos a partir de olefinas e gás de síntese.



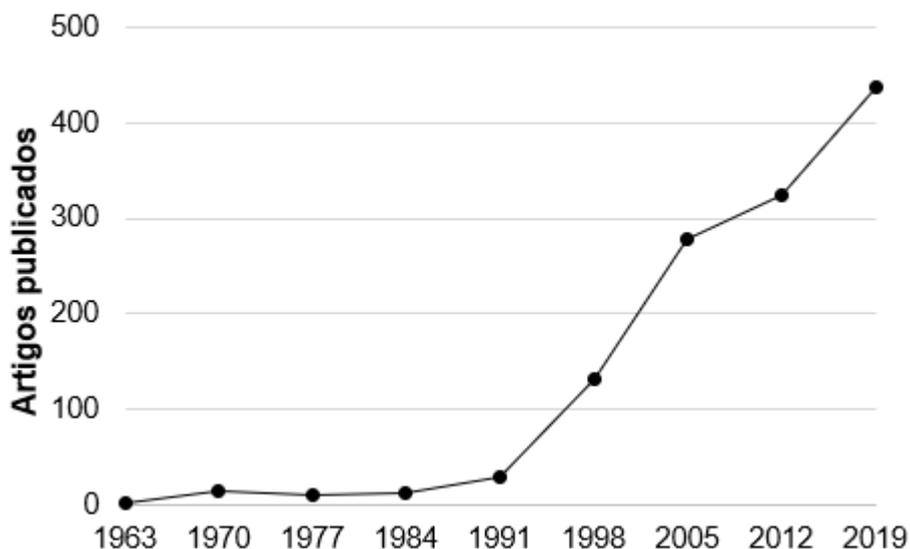
Fonte: Adaptado de Cornils e Herrmann (2002).

Por meio de uma reação chamada hidroformilação, o gás de síntese reage com uma olefina na presença de um catalisador (geralmente um complexo de Rh), e produz um aldeído, que após outras transformações pode gerar álcoolis, aminas e ácidos carboxílicos, por exemplo (GOMES, 2017).

Apesar dos possíveis benefícios econômicos e ambientais, a RSM ainda não é considerada bem estabelecida em termos industriais (ARAMOUNI et al., 2017). Um dos maiores obstáculos para o processo tornar-se bem-sucedido industrialmente é a formação de carbono (coque) sobre a superfície dos sistemas catalíticos, o que leva a uma rápida desativação dos catalisadores convencionais utilizados na RSM (ARORA; PRASAD, 2016; ARAMOUNI et al., 2017).

No intuito de melhorar a performance dos sistemas catalíticos, cada vez mais pesquisadores estão estudando a RSM, como ilustra a Figura 5, e muitas pesquisas tomam como foco principal a síntese de catalisadores cada vez mais resistentes à formação de coque (ARORA; PRASAD, 2016).

Figura 5 – Evolução das pesquisas sobre a RSM.



Fonte: Web of Science, 2019.

2.3.1 Aspectos termodinâmicos da reforma seca do metano

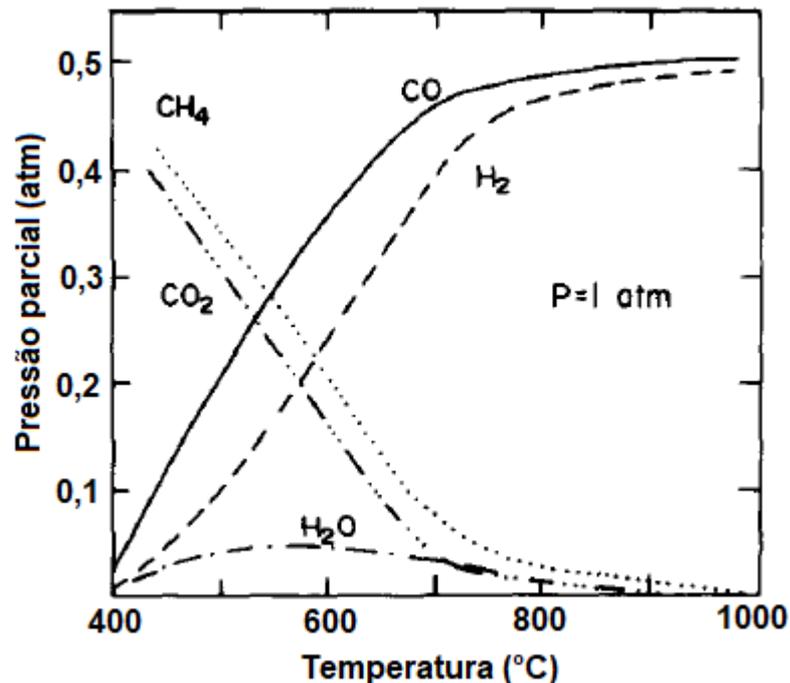
Diversos estudos abordam os aspectos termodinâmicos da RSM. Nikoo e Amin (2011), por exemplo, citam outras 16 reações que podem ocorrer paralelamente à RSM (Equação 5), inclusive com a formação de etano e outros compostos com dois átomos de carbono na estrutura. Dessas 16 reações, as mais importantes são as reações representadas pelas Equações 6, 7 e 8, conhecidas como reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS, do inglês *reverse water-gas shift*), reação de decomposição do metano e reação de desproporcionamento do CO (ou reação de Boudouard), respectivamente (JANG et al., 2018; ABDULRASHEED et al., 2019).



Por meio da estequiometria da Equação 6, percebe-se que a ocorrência da RWGS na RSM tende a diminuir a razão H_2/CO para valores inferiores a 1, pois há

consumo de H_2 e formação de CO nessa reação. De fato, conforme estudos termodinâmicos de Fraenkel, Levitan e Levy (1986), a razão H_2/CO é menor do que a unidade para uma ampla faixa de temperaturas e, como pode ser visto na Figura 6, a água é um produto presente até antes de aproximadamente $900\text{ }^\circ\text{C}$. Segundo esses autores, a presença de água e a baixa razão H_2/CO são decorrentes da RWGS. Resultados similares foram reportados por Pakhare e Spivey (2014).

Figura 6 – Composição do equilíbrio em função da temperatura para uma razão $CH_4/CO_2 = 1$ e 1 atm de pressão.



Fonte: Adaptado de Fraenkel, Levitan e Levy (1986).

Em outro estudo, Djinovic e colaboradores (2012) propuseram que para minimizar o efeito da RWGS na diminuição da razão H_2/CO , temperaturas maiores do que $750\text{ }^\circ\text{C}$ e razões CH_4/CO_2 maiores do que 1 deveriam ser empregadas na RSM.

Embora os estudos apontem que temperaturas relativamente altas seriam interessantes para a inibição da reação RWGS e para tornar a razão H_2/CO mais próxima da unidade, o aumento da temperatura favorece a reação de decomposição de metano e o aumento da formação de coque por meio dessa reação (WANG; LU,

1996). Por outro lado, a formação de coque por meio da reação de Boudouard pode ser inibida se temperaturas acima de 700 °C forem empregadas; na faixa de temperaturas que vai de 557 a 700 °C, ambas as reações podem ser responsáveis pela formação de coque (WANG; LU, 1996).

Apesar dessas previsões, é importante destacar que é muito difícil generalizar o favorecimento ou não das reações representadas pelas Equações 5, 6, 7 e 8 na RSM catalisada, pois, como é de se esperar, essas reações serão extremamente dependentes do tipo de catalisador utilizado.

2.3.2 Mecanismos propostos para a reforma seca do metano

Entender o mecanismo de uma reação química é fundamental para o desenvolvimento de catalisadores que sejam ativos e seletivos à reação de interesse. De uma forma simplificada, um mecanismo de uma reação descreve a sequência de etapas elementares que possibilitam a conversão dos reagentes em produtos. No caso da RSM, devido à complexidade do processo ocasionado pelas reações paralelas, o entendimento do mecanismo torna-se ainda mais imprescindível para a projeção de catalisadores que sejam eficazes em termos de obtenção dos produtos de interesse, inibindo ou atenuando reações paralelas indesejáveis.

Na literatura há basicamente duas classes de mecanismos globais propostos para a RSM. O primeiro, chamado de mecanismo monofuncional, considera que tanto o metano quanto o dióxido de carbono são ativados nos sítios do metal, considerada a fase ativa do catalisador (LUNTZ; WINTERS, 1994; APARICIO et al., 2000; WEI; IGLESIA, 2004). Por outro lado, o segundo tipo, chamado de mecanismo bifuncional, considera que o metano é ativado nos sítios ativos do metal e o dióxido de carbono é ativado no suporte do catalisador (APARICIO et al., 2000; PAPADOPOULOU et al., 2012).

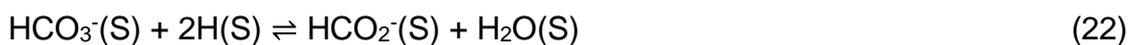
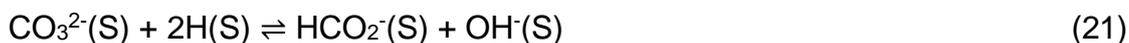
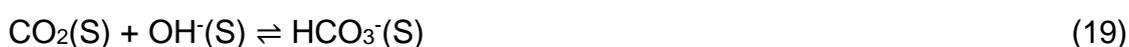
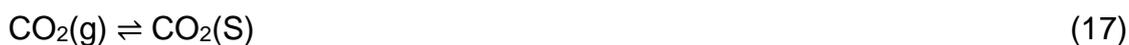
Apesar do mecanismo depender do tipo de catalisador utilizado na reação, geralmente o bifuncional é aceito como o principal na RSM e existe um consenso de que a dissociação do metano, na ausência de limitações difusionais, é a etapa determinante da velocidade (PAPADOPOULOU et al., 2012; PAKHARE; SPIVEY; 2014).

Aparicio e colaboradores (2000) propuseram o seguinte mecanismo bifuncional para a ativação do CH₄ e do CO₂ na RSM utilizando-se o catalisador Ru/Al₂O₃:

1) Ativação de CH₄ nos sítios metálicos (M):

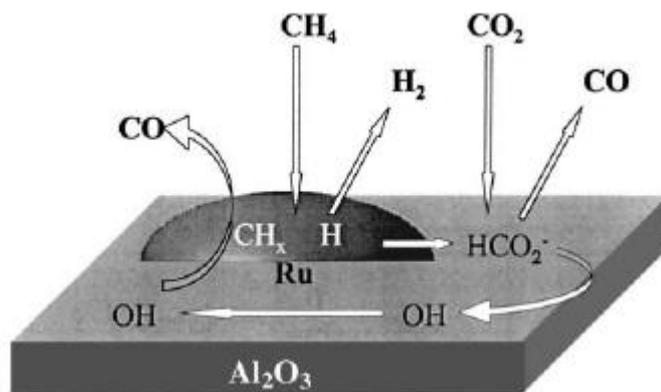


2) Ativação de CO₂ nos sítios do suporte (S):



A Figura 7 ilustra o mecanismo proposto por Aparicio e colaboradores (2000). Segundo esse mecanismo, como pode ser visto por meio das Equações 11, 14, 16, 24 e 26, o produto gás hidrogênio é formado na superfície do metal ativo, enquanto que o produto gás monóxido de carbono é formado tanto na superfície do metal ativo quanto na superfície do suporte. Além disso, a água, produto indesejável, é formada em ambas as superfícies.

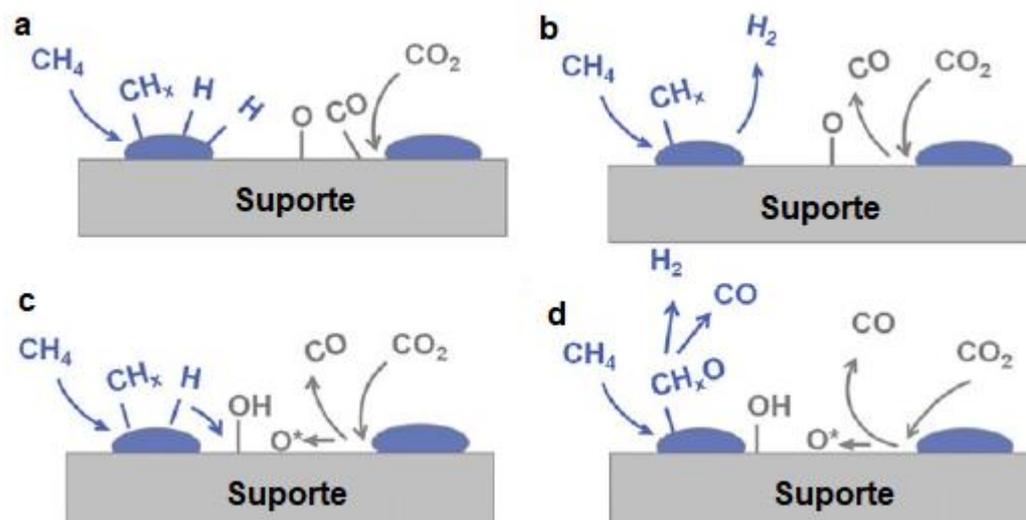
Figura 7 – Mecanismo proposto por Aparicio e colaboradores para a RSM.



Fonte: Aparicio e colaboradores (2000).

Papadopoulou e colaboradores (2012) propuseram um mecanismo semelhante para a RSM, cujo esquema simplificado encontra-se na Figura 8. Segundo esse mecanismo, na primeira etapa (a), ocorre adsorção dissociativa do metano na superfície do metal ativo, com formação de H e CH_x adsorvidos. Ainda na primeira etapa, ocorre a adsorção dissociativa do CO₂ na interface metal-suporte, com formação de O e CO adsorvidos. Na segunda etapa (b), ocorre a formação e a dessorção do H₂ nos sítios metálicos e a dessorção do CO dos sítios do suporte.

Figura 8 – Mecanismo proposto por Papadopoulou e colaboradores para a RSM.



Fonte: Adaptado de Papadopoulou e colaboradores (2012).

Na terceira etapa (c) do mecanismo proposto por Papadopoulou e colaboradores (2012) ocorre a migração do H adsorvido do metal para o suporte, com formação de OH que fica adsorvido ao suporte. Por fim, na quarta etapa (d), o oxigênio adsorvido do suporte migra para a superfície metálica, formando CH_xO adsorvido, que então forma os produtos H_2 e CO , que são desadsorvidos na sequência. É importante salientar que, apesar da separação em etapas, todos os processos ocorrem ao mesmo tempo.

Li e colaboradores (2017) propuseram um mecanismo bifuncional para a RSM catalisada por $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ semelhante aos propostos por Aparicio e colaboradores (2000) e Papadopoulou e colaboradores (2012). Nesse mecanismo, a ativação e a decomposição do metano ocorrem na superfície das partículas de níquel para gerar H_2 e espécies intermediárias ativadas de carbono; o CO_2 , por outro lado, é adsorvido na superfície do suporte La_2O_3 e gera a espécie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, que pode reagir com as espécies intermediárias ativadas de carbono para formar CO e regenerar o suporte La_2O_3 , completando um ciclo.

Adicionalmente, a espécie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ pode ainda reagir com o coque presente na interface entre as partículas de níquel e o suporte, contribuindo para a eliminação de coque e aumentando a resistência do catalisador (LI et al., 2017). Ao investigarem

o catalisador Ni/La₂O₃ na RSM, Zhang e colaboradores (1996) propuseram um mecanismo semelhante.

2.3.3 Formação de coque

Uma das principais razões para a desativação de catalisadores é a deposição de coque (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Um comparativo da tendência à formação de coque entre as três reformas comentadas neste texto (reforma a vapor, oxidação parcial e reforma seca do metano) pode ser realizado por meio da avaliação das razões estequiométricas dos reagentes de cada reação, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Razões H/C e O/C nas reformas do metano.

Reação	Reagentes	Razão H/C	Razão O/C
RSM	CH ₄ e CO ₂	2	1
OPM	CH ₄ e ½O ₂	4	1
RVM	CH ₄ e H ₂ O	6	1

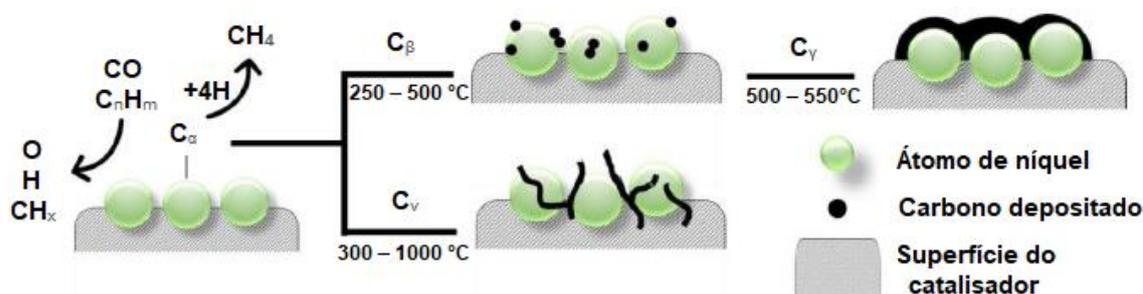
A RSM apresenta as menores razões H/C e O/C, o que torna essa reação mais propensa à formação de coque do que as outras duas (ROSTRUP-NIELSEN, 1984; LI; NAKAGAWA; TOMISHIGE, 2011). Outra forma de avaliar a questão é levando em consideração que a RSM apresenta duas fontes de carbono (metano e dióxido de carbono), enquanto as outras reações apenas uma.

É importante acrescentar que variações na proporção dos reagentes afetam as razões H/C e O/C; conseqüentemente, tendem a afetar a deposição de carbono nos catalisadores. Além disso, o tipo do catalisador utilizado e as condições do reator empregadas durante a reação também são cruciais para determinar a quantidade e o tipo de carbono formado no processo (SENGODAN et al., 2018; ABDULRASHEED et al., 2019).

O carbono formado na RSM pode se depositar no catalisador das seguintes formas: (1) encapsulamento das partículas do metal ativo, resultando em desativação completa do catalisador; (2) quimissorção em monocamada ou adsorção física em multicamadas, bloqueando em ambos os casos o acesso dos gases reagentes aos sítios ativos do metal; (3) acumulação contínua de carbono filamentososo nos poros do suporte, podendo ocasionar a fratura desse (ABDULRASHEED et al., 2019). Em alguns casos, a deposição de carbono pode ser tão intensa a ponto de entupir o reator e bloquear a passagem dos gases (MURAZA; GALADIMA, 2015).

A Figura 9 ilustra a formação, deposição e transformações do carbono em catalisadores de níquel, decorrentes das reações representadas pelas Equações 7 e 8. Quando CO ou CH₄ entram em contato com os sítios ativos de níquel, dissociam-se e formam carbono atômico adsorvido, C_α, que pode reagir com outros átomos de carbono e formar C_β (carbono amorfo) ou C_v (carbono filamentososo). Por fim, a temperaturas elevadas, C_α e C_β (altamente reativos) podem converter-se em carbono gráfico, C_v, que é menos reativo (PAPADOPOULOU et al., 2012; ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015; ABDULRASHEED et al., 2019).

Figura 9 – Formação, deposição e transformações do carbono em catalisadores baseados em níquel.



Fonte: Adaptado de Abdulrasheed e colaboradores (2019).

A quantidade de coque depositada no catalisador ao longo do tempo depende da taxa de formação e da taxa de remoção do coque. Se o coque é formado com a mesma velocidade em que é removido, tem-se um estado de equilíbrio e não há deposição líquida adicional de carbono. Entretanto, se é formado mais coque do que

o sistema (catalisador e outras espécies químicas presentes) é capaz de remover, tem-se que a quantidade de coque aumentará com o tempo e será necessário aplicar um processo adequado para regeneração do catalisador em algum momento (FORZATTI; LIETTI, 1999; ABDULRASHEED et al., 2019).

2.3.4 Catalisadores aplicados na reforma seca do metano

Metais de transição são amplamente utilizados para catalisar a RSM. Os catalisadores empregados são normalmente divididos em dois grandes grupos: os baseados em metais nobres, como paládio, platina, rutênio e ródio, e os baseados em metais não-nobres, como ferro, cobalto e níquel. Esses metais são geralmente suportados em óxidos de diversos metais, como alumínio, cério, lantânio, magnésio, dentre outros (ARAMOUNI et al., 2017; JANG et al., 2018; ABDULRASHEED et al., 2019).

Os catalisadores de metais nobres, de um modo geral, apresentam maiores atividades e seletividades, além de maior resistência à deposição de coque. Entretanto, os altos custos relacionados à utilização de metais nobres encarece os catalisadores baseados nesses metais (JONES et al., 2008; KEHRES et al., 2012; ARAMOUNI et al., 2017). Por conta disso, muitos estudos são realizados no intuito de utilizar metais não-nobres na RSM, sendo o níquel o mais utilizado (NAIR; KALIAGUINE, 2016; JANG et al., 2018; ABDULRASHEED et al., 2019).

Apesar das vantagens econômicas, catalisadores de metais não-nobres sofrem bastante com a formação e deposição de carbono na superfície; esse é um dos principais obstáculos para a utilização desses metais na RSM ser bem-sucedida. Por conta disso, muitos estudos são conduzidos no sentido de aperfeiçoar os catalisadores baseados nos metais Ni, Fe e Co, para torná-los mais resistentes à deposição de coque (ARAMOUNI et al., 2017; JANG et al., 2018; ABDULRASHEED et al., 2019).

2.3.5 Influência de alguns parâmetros na performance catalítica

Muitas variáveis podem influenciar a performance dos catalisadores na RSM, como o sítio ativo, suporte, promotor, método de preparação e temperatura de

calcinação. Como será visto adiante, a variação destes parâmetros pode levar à síntese de catalisadores mais ativos, seletivos e resistentes à deposição de carbono.

2.3.5.1 Influência do sítio ativo na performance catalítica

O sítio ativo é o principal componente de um catalisador, pois é onde ocorrerá a ativação das espécies reagentes em uma reação química catalisada (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). O principal sítio ativo dos catalisadores empregados na RSM geralmente é um metal de transição, e a escolha do metal (ou metais, no caso de catalisadores bimetálicos) adequado deve levar em consideração fatores como atividade, seletividade e resistência à deposição de carbono.

Hou e colaboradores (2006) investigaram comparativamente a performance de diferentes metais nobres (Rh, Ru, Pt, Pd e Ir) suportados em alumina (Al_2O_3) e concluíram que esses metais apresentam grande resistência à formação de coque e boa estabilidade. Os autores utilizaram 5% de metal nobre em massa (do total do catalisador) e a ordem de atividade e estabilidade foi a seguinte: $\text{Rh}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ir}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A quantidade de coque depositada nesses catalisadores (mg coque/g cat h) após 4 horas de teste foi 4,8 para o catalisador $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e zero para todos os outros. Os autores atribuíram a baixa estabilidade dos catalisadores $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à sinterização de partículas do metal devido à alta temperatura utilizada nos testes (800 °C).

Hou e colaboradores (2006) também investigaram a influência da adição de pequenas quantidades de Rh ao catalisador de Ni suportado em alumina. O catalisador de Ni sem adição de Rh apresentou conversões de CH_4 e CO_2 de 62 e 68%, respectivamente. Além disso, houve a formação de uma quantidade relativamente alta de coque (17,2 mg coque/g cat h). Por outro lado, com adição de Rh na proporção $\text{Rh}/\text{Ni} = 0,1$, houve aumento nas conversões dos reagentes e não foi detectada deposição de coque.

O incremento na resistência à deposição de coque, ocasionada pela adição de ródio ao catalisador de níquel, foi atribuído ao efeito sinérgico entre o Ni e o Rh, que levou à formação de *clusters* Ni-Rh e a uma melhor distribuição das partículas de Ni, favorecendo a formação de espécies carbonáceas intermediárias mais reativas (HOU

el al., 2006). Dieguez e colaboradores (2010) chegaram a conclusões semelhantes ao avaliarem o efeito da adição de pequenas quantidades de Pt ao catalisador Ni/Al₂O₃.

Fan, Abdullah e Bathia (2010) reportaram que o catalisador de cobalto e níquel suportado em MgO-ZrO₂ apresentou atividade catalítica superior aos catalisadores de cobalto e de níquel isolados (Tabela 2). Os testes foram realizados a 750 °C por 40 h e os autores atribuíram o aumento na atividade catalítica à melhor dispersão metálica, menor tamanho de partícula da fase ativa e ao efeito sinérgico Ni-Co.

A quantidade de carbono depositada no catalisador Ni-Co/MgO-ZrO₂ foi inferior à do catalisador Co/MgO-ZrO₂, mas muito superior à do catalisador Ni/MgO-ZrO₂, o que é um indicativo de que o cobalto é mais suscetível à deposição de coque quando comparado ao níquel. Ao avaliarem os catalisadores Ni/α-Al₂O₃ e Co/α-Al₂O₃ na RSM, Hou et al. (2006) reportaram uma deposição de carbono cerca de duas vezes maior para o catalisador de cobalto.

Tabela 2 – Avaliação dos catalisadores Ni/MgO-ZrO₂, Co/MgO-ZrO₂ e Ni-Co/MgO-ZrO₂ na RSM.

	Ni	Co	Ni-Co
Tamanho das partículas metálicas (nm)	5,00	6,30	3,10
Dispersão metálica (%)	13	11	21
Conversão de CH ₄ (%)	70	71	80
Conversão de CO ₂ (%)	73	74	84
Deposição de carbono (mg coque/g cat h)	0,18	1,25	0,89

Fonte: Adaptado de Fan, Abdullah e Bathia (2010).

Muitos trabalhos reportam que catalisadores que apresentam dois metais atuando como sítio ativo (catalisador bimetálico) tendem a demonstrar performance superior aos respectivos catalisadores com apenas um metal atuando como sítio ativo (catalisador monometálico) (ARAMOUNI et al., 2017). Além dos exemplos supracitados, essa tendência foi observada em muitos outros estudos (JING et al.,

2004; JOZWIAK, W. K.; NOWOSIELSKA, M.; RYNKOWSKI, 2005; STEINHAEUER et al., 2009; HORVÁTH et al., 2011; HASSAN et al., 2016).

2.3.5.2 *Influência do suporte na performance catalítica*

A escolha do suporte adequado é crucial para um catalisador ter uma performance catalítica satisfatória. Como foi visto anteriormente, alguns suportes não apenas servem para suportar o metal ativo, mas também podem interagir com os reagentes, como no caso de catalisadores que atuam na RSM por meio do mecanismo bifuncional. Além disso, os suportes podem prover outras propriedades texturais e químicas que permitem melhorar a performance dos catalisadores na RSM.

Uma seleção adequada do suporte deve levar em consideração suas propriedades texturais e químicas, como área superficial, característica dos poros, estabilidade térmica, propriedades redox e acidez/basicidade da superfície, para aumentar a dispersão dos sítios ativos, prevenir a sinterização das partículas do metal, facilitar a redução do metal que constituirá os sítios ativos e, adicionalmente, inibir ou reduzir a formação de coque (ARAMOUNI et al., 2017). Por conta disso, diversos estudos são conduzidos no intuito de investigar o efeito dos suportes na RSM (ARAMOUNI et al., 2017; JANG et al., 2018; ABDULRASHEED et al., 2019).

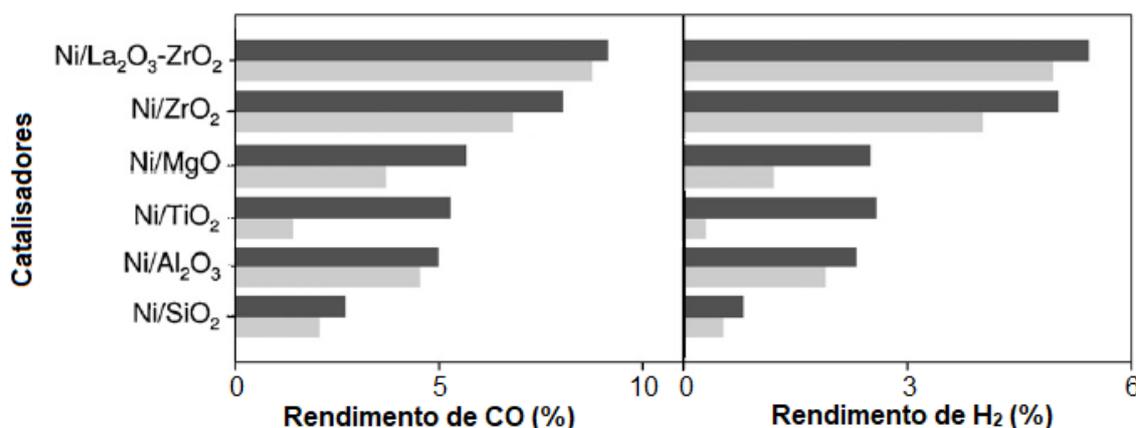
Mattos e colaboradores (2003) investigaram dois diferentes suportes (Al_2O_3 e ZrO_2) para o metal nobre platina atuando como catalisador na RSM. Eles reportaram maiores atividade e estabilidade para o catalisador Pt/ZrO_2 quando comparado ao catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (12 e 0,2% de conversão de metano após 12 h, respectivamente). As baixas atividade e estabilidade do catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram atribuídas à maior deposição de carbono (MATTOS et al., 2003).

Os catalisadores de metais não-nobres, em especial o níquel, também são amplamente investigados para avaliar o efeito de diferentes suportes na performance catalítica. Han e colaboradores (2017) investigaram a performance de uma série de catalisadores de níquel suportado em óxidos metálicos (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 e TiO_2), quando aplicados na RSM a 800 °C. Os autores reportaram a seguinte ordem de atividade: $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{MgO} > \text{Ni}/\text{SiO}_2 > \text{Ni}/\text{ZrO}_2 > \text{Ni}/\text{TiO}_2$. As maiores atividades

para os catalisadores contendo os óxidos Al_2O_3 e MgO foram atribuídas à maior adsorção de CO_2 , devido às características básicas desses suportes.

Sokolov e colaboradores (2012) investigaram a performance dos catalisadores Ni/SiO_2 , $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/MgO , Ni/ZrO_2 , Ni/TiO_2 e $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ aplicados na RSM a uma temperatura relativamente baixa ($400\text{ }^\circ\text{C}$). O resultado, em termos de rendimento dos produtos, encontra-se na Figura 10 e mostra que o catalisador contendo ZrO_2 , nesse estudo, foi superior aos demais catalisadores contendo apenas um óxido metálico como suporte, apresentando desempenho inferior somente ao do sistema catalítico $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Figura 10 – Avaliação dos catalisadores Ni/SiO_2 , $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/MgO , Ni/ZrO_2 , Ni/TiO_2 e $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ aplicados na RSM.

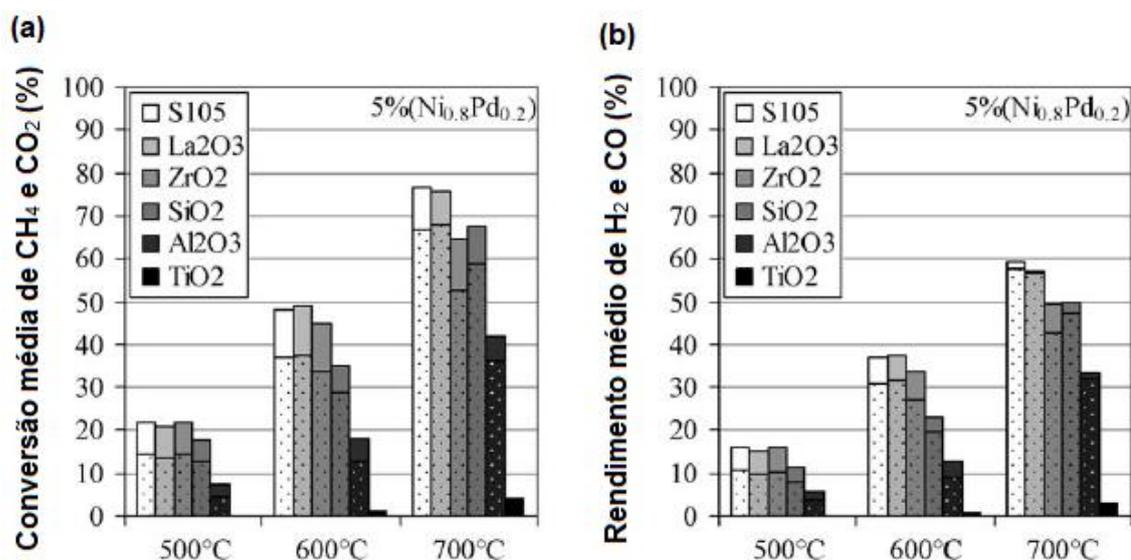


Em preto, os rendimentos após 10 h de teste; em cinza, após 100 h.

Fonte: Adaptado de Sokolov e colaboradores (2012).

Steinheuer e colaboradores (2009) chegaram a conclusões semelhantes utilizando catalisadores bimetálicos de níquel e paládio suportados em SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , La_2O_3 e $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Os autores avaliaram a performance dos catalisadores na RSM durante 2 h, a 500 , 600 e $700\text{ }^\circ\text{C}$; as conversões e rendimentos para cada catalisador encontram-se na Figura 11.

Figura 11 – Avaliação dos catalisadores Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃, Ni/ZrO₂, Ni/TiO₂, Ni/La₂O₃ e Ni/La₂O₃-ZrO₂ aplicados na RSM.



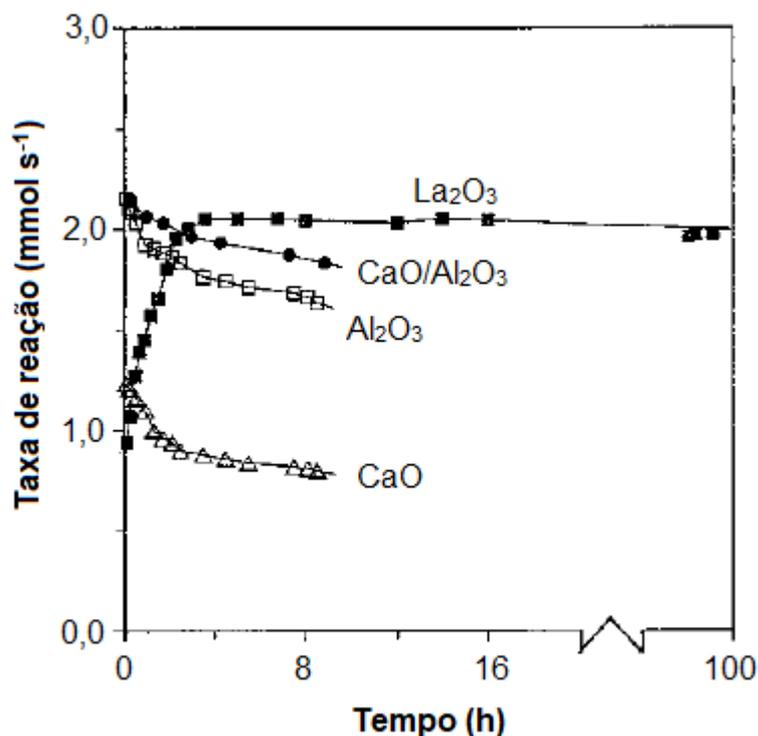
Em pontilhado, as conversões de CH₄ (a) e os rendimentos de H₂ (b). S105 representa ZrO₂-La₂O₃ (93%-7%).

Fonte: Adaptado de Steinheuer e colaboradores (2009).

Em geral, o catalisador com o suporte La₂O₃ teve o melhor desempenho dentre os catalisadores com apenas um óxido metálico atuando nessa função. Os autores também concluíram que a elevação da temperatura da reação torna a diferença entre as performances dos catalisadores mais evidente. A diferença nos desempenhos foi atribuída às diferentes interações metal-suporte, além das diferentes dispersões dos sítios ativos no suporte (STEINHEUER et al., 2009).

Outro estudo, reportado por Zhang e colaboradores (1996), detalha melhor a influência do suporte La₂O₃ na performance de catalisadores de níquel aplicados na RSM. Os autores reportaram que, a 750 °C, o catalisador Ni/La₂O₃ teve melhor desempenho do que os catalisadores Ni/Al₂O₃, Ni/CaO e Ni/CaO-Al₂O₃. Como pode ser visto na Figura 12, apesar do catalisador Ni/La₂O₃ apresentar um tempo de indução relativamente longo, considerando todo o período do teste, esse sistema catalítico apresentou a melhor taxa de reação dentre os catalisadores estudados.

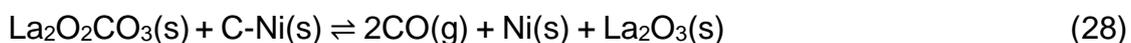
Figura 12 – Avaliação dos catalisadores Ni/Al₂O₃, Ni/CaO, Ni/La₂O₃ e Ni/CaO-Al₂O₃ aplicados na RSM.



Fonte: Adaptado de Zhang e colaboradores (1996).

Os autores concluíram, por meio de estudos de FTIR *in situ*, que o aumento na taxa de reação do catalisador Ni/La₂O₃ nas primeiras horas do teste está correlacionada ao aumento da concentração da espécie La₂O₂CO₃, produzida por meio da reação representada na Equação 27.

Adicionalmente, sob a alta temperatura empregada na reação, a espécie La₂O₂CO₃ presente nas áreas interfaciais podem tornar-se móveis e tendem a reagir com o coque depositado sobre o níquel, produzindo duas moléculas CO, conforme Equação 28 (ZHANG et al., 1996).



Por meio dos estudos relatados, percebe-se que os suportes podem influenciar significativamente a performance dos catalisadores empregados na RSM. Além disso, o entendimento de como os suportes atuam na reação serve também como ponto de partida para a aplicação de outros materiais como suporte, a fim de se obter catalisadores cada vez melhores para a reação.

2.3.5.3 Influência de promotores na performance catalítica

Promotores são espécies químicas adicionadas ao catalisador, geralmente em pequenas quantidades, para melhorar a performance catalítica. Na RSM, a adição de promotores, principalmente a catalisadores de metais não-nobres, busca melhorar a atividade e estabilidade desses, principalmente no que diz respeito à resistência à deposição de carbono.

Luna e Iriarte (2009) estudaram o efeito da adição dos metais K, Ca, Mn e Sn na performance do catalisador Ni/Al₂O₃ aplicado na RSM. Os autores adicionaram 0,5% em massa de cada promotor, e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Performance dos catalisadores Ni/Al₂O₃ com e sem adição de promotores após 30 h de reação.

Catalisador	Conversão de CH ₄ /CO ₂ (%)	Razão H ₂ /CO	Coque (mg/g cat)
Ni/Al ₂ O ₃	84,7 / 90,8	0,97	60
Ni-K/Al ₂ O ₃	81,3 / 86,6	0,40	<10
Ni-Ca/Al ₂ O ₃	71,0 / 75,0	0,88	150
Ni-Mn/Al ₂ O ₃	25,0 / 42,0	0,28	250
Ni-Sn/Al ₂ O ₃	19,0 / 36,0	0,44	215

Fonte: Adaptado de Luna e Iriarte (2009).

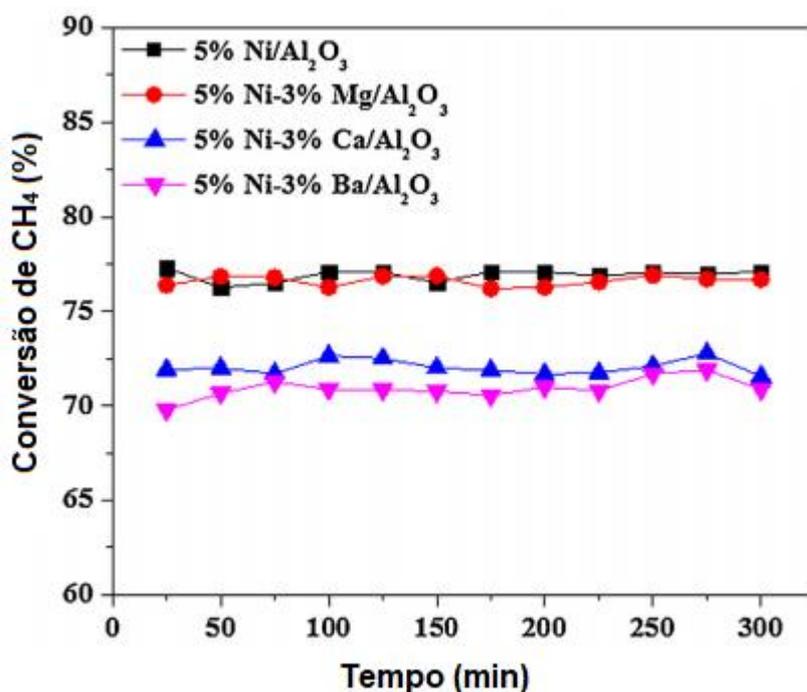
Como pode ser visto na tabela, a adição dos metais Ca, Mn e Sn influenciaram negativamente a conversão dos reagentes, a resistência à deposição de coque e também a razão H_2/CO (que se espera ser igual a 1).

Entretanto, a adição de K reduziu significativamente a deposição de coque na superfície do catalisador, com uma perda relativamente pequena na conversão dos reagentes. Os autores atribuíram a diminuição na deposição de coque à contribuição do potássio para gaseificação do carbono, produzindo CO. Adicionalmente, a diminuição da razão H_2/CO foi atribuída à migração de uma pequena fração do potássio do suporte para a superfície de níquel, bloqueando parte dos sítios ativos que promovem a decomposição do metano (LUNA; IRIARTE, 2009).

Em outro estudo, Juan-Juan, Román-Martínez e Illán-Gómez (2006) reportaram que o aumento da quantidade de K (0,00 – 5,00%) adicionada ao catalisador Ni/Al₂O₃ diminuiu progressivamente a deposição de carbono, mas também a atividade catalítica; a quantidade considerada ideal foi 0,22% de K em massa, concentração na qual a deposição de carbono descesse 90%, mas a atividade catalítica apenas 10%, quando comparadas ao catalisador Ni/Al₂O₃ sem adição de K.

Alipour, Rezaei e Meshkani (2013) investigaram a influência de óxidos de metais alcalinos terrosos (MgO, CaO e BaO) na performance catalítica de níquel suportado em Al₂O₃ na RSM. Resultados, em termos de conversão de CH₄, são mostrados na Figura 13. O catalisador modificado com 3% de Mg mostrou conversões semelhantes ao catalisador Ni/La₂O₃, enquanto que a adição de 3% de Ba ou Ca resultou numa queda de cerca de 12% na conversão. Os autores reportaram uma diminuição na formação de coque para os três catalisadores modificados, e esta diminuição foi atribuída ao aumento das propriedades básicas do catalisador, ocasionada pela presença dos óxidos dos metais alcalinos terrosos.

Figura 13 – Avaliação dos catalisadores Ni/Al₂O₃, Ni-Mg/Al₂O₃, Ni-Ca/Al₂O₃ e Ni-Ba/Al₂O₃ aplicados na RSM.



Fonte: Adaptado de Alipour, Rezaei e Meshkani (2013).

Gomes e colaboradores (2019) investigaram o efeito da adição de Ba em catalisadores baseados em Ni e La aplicados na RSM. Os autores avaliaram comparativamente os catalisadores obtidos a partir de precursores óxidos do tipo perovskita La_{1-x}Ba_xNiO₃ (x = 0,0; 0,1; 0,2) quanto à conversão dos reagentes e à resistência à deposição de coque. Os autores reportaram que a adição de bário diminuiu em cerca de 10% a conversão de metano. Gomes e colaboradores (2019) também verificaram que a adição de bário contribuiu significativamente para a diminuição na deposição de coque na superfície do catalisador, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Deposição de coque nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2$) após 20 h de reação.

Catalisador	Coque (mg coque/g cat)
LaNiO_3	1,64
$\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{NiO}_3$	0,16
$\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$	0,03

Fonte: Adaptado de Gomes e colaboradores (2019).

Os autores sugeriram uma justificativa para a discrepância entre a deposição de coque nos catalisadores com e sem bário: durante a etapa de calcinação dos precursores catalíticos, observou-se, por meio de análise de DRX, que houve formação de carbonato de bário, BaCO_3 . Segundo os autores, essa espécie poderia atuar como um promotor e contribuir para a oxidação do carbono na superfície do catalisador (GOMES et al., 2019).

Em suma, como pôde ser visto nos estudos resumidamente relatados, promotores podem influenciar positivamente na performance dos catalisadores. No entanto, muitas vezes a atuação dos promotores é bastante complexa e é preciso avaliar se o ganho em determinado parâmetro (por exemplo, resistência à deposição de carbono) compensa a perda em algum outro (por exemplo, conversão dos reagentes nos produtos de interesse).

2.3.5.4 *Influência da temperatura de calcinação na performance catalítica*

Os métodos de preparação influenciam drasticamente as principais propriedades (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e térmica) dos catalisadores (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Sendo assim, a escolha do método adequado para a preparação dos sistemas catalíticos é uma etapa fundamental para obtenção de catalisadores com as características e aplicações desejadas, e muitos estudos relatados na literatura investigam como o método de síntese influencia na performance dos catalisadores na RSM (OZKARA-AYDINOGLU;

OZENSOY; AKSOYLU, 2009; JEONG et al., 2013; ALBAZARI; GÁVELZ; COSTA, 2015).

Uma das variáveis que se tem estudado é a temperatura de calcinação. Feng e colaboradores (2013) investigaram o efeito da temperatura de calcinação para o catalisador NiO/MgO sintetizado pelo método da impregnação por via úmida. Os autores utilizaram duas temperaturas (600 e 800 °C) e o catalisador foi calcinado por 1,5 h sob fluxo de ar. Os resultados indicaram que o aumento da temperatura de calcinação aumentou a conversão dos reagentes, sendo esse efeito atribuído à maior interação metal-suporte para o catalisador calcinado a 800 °C (FENG et al., 2013). Em outro estudo, Al-Fatesh e Fakeeha (2010) reportaram que a calcinação do sistema catalítico Ni/ γ -La₂O₃ a temperaturas mais elevadas favorece a performance do catalisador em termos de conversão dos reagentes na RSM.

Por outro lado, Wang e Ruckenstein (2001) relataram que o aumento da temperatura de calcinação diminuiu drasticamente a atividade catalítica do catalisador Co/MgO aplicado na RSM. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação por via úmida e calcinados a 500, 800 e 900 °C sob fluxo de ar por 8 h. Os autores atribuíram a diferença nas atividades principalmente ao grau de redutibilidade das fases formadas durante a calcinação: para o catalisador calcinado a 900 °C, apenas a fase (Mg,Co)O, que só é reduzida em temperaturas superiores a 1000 °C, mostrou-se presente; no entanto, para os catalisadores calcinados a 500 e 800 °C essa fase não foi identificada (WANG; RUCKENSTEIN, 2001).

Zhang, Wang e Wang (2009) estudaram o efeito da temperatura de calcinação para o catalisador Ni/TiO₂-SiO₂ e reportaram que o calcinado a 700 °C foi superior (em termos de conversão dos reagentes) aos calcinados a 550 e 850 °C. Os resultados dos quatro estudos citados anteriormente são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Influência da temperatura de calcinação na performance catalítica.

Catalisador	Calcinação		Conversão (%)		Ref.
	Temp. (°C)	Duração (h)	CH ₄	CO ₂	
NiO/MgO	600	1,5	84,0	89,0	a
NiO/MgO	800	1,5	93,0	95,0	a
Ni/γ-La ₂ O ₃	500	2,0	80,0	83,0	b
Ni/γ-La ₂ O ₃	600	2,0	79,0	81,0	b
Ni/γ-La ₂ O ₃	700	2,0	80,0	81,0	b
Ni/γ-La ₂ O ₃	800	2,0	83,0	87,0	b
Ni/γ-La ₂ O ₃	900	2,0	86,0	87,0	b
Co/MgO	500	8,0	94,7	96,7	c
Co/MgO	800	8,0	76,0	77,8	c
Co/MgO	900	8,0	5,3	12,9	c
Ni/TiO ₂ -SiO ₂	550	5,0	58,0	71,0	d
Ni/TiO ₂ -SiO ₂	700	5,0	65,0	79,0	d
Ni/TiO ₂ -SiO ₂	850	5,0	58,0	63,0	d

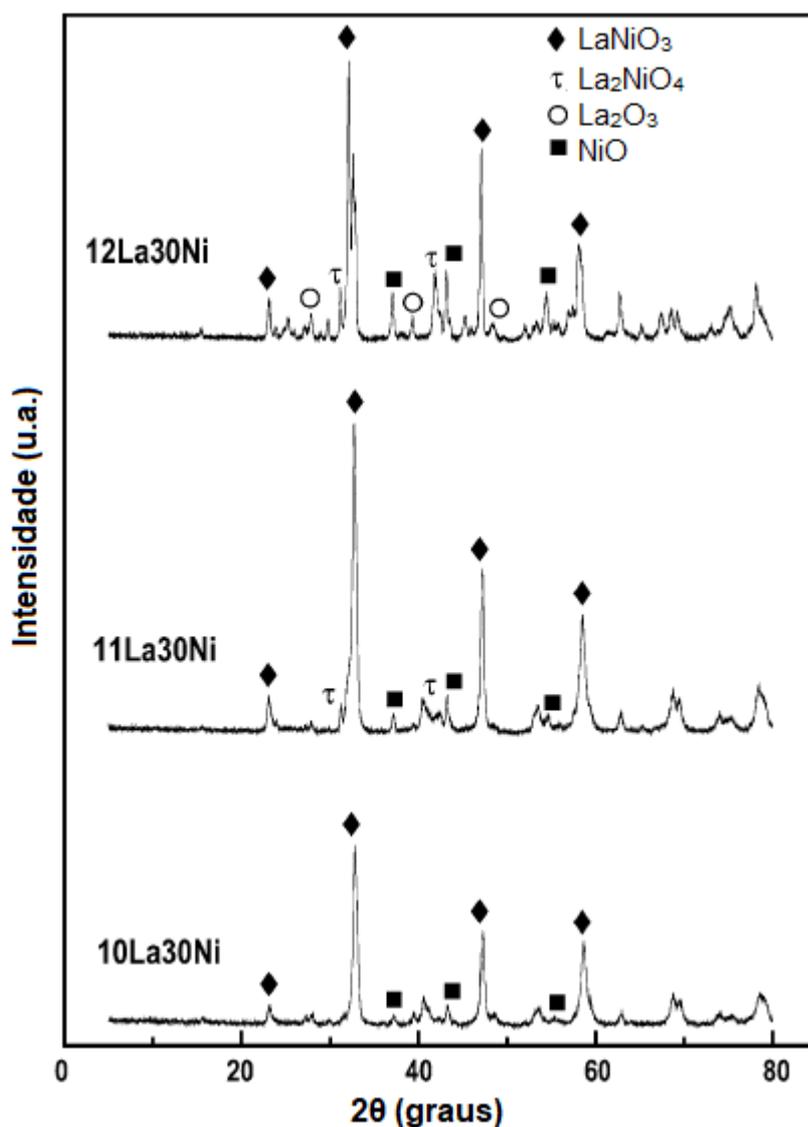
a: FENG et al., 2013; b: AL-FATESH; FAKEEHA, 2010; c: WANG; RUCKENSTEIN, 2001; d: ZHANG; WANG; WANG, 2009.

Por meio da Tabela 5, pode-se notar que a temperatura de calcinação influencia (em alguns casos drasticamente) a performance dos catalisadores na RSM. Além disso, percebe-se também que é muito difícil prever como a performance catalítica será afetada com a variação da temperatura de calcinação, pois em alguns casos o incremento da temperatura aumenta a conversão dos reagentes, mas em outros o efeito é justamente o oposto.

Um último estudo que merece ser mencionado, devido às semelhanças dos catalisadores sintetizados pelos autores com os sistemas catalíticos utilizados neste trabalho de mestrado, foi publicado por Requies e colaboradores (2005). Os autores sintetizaram o catalisador Ni/La₂O₃ (30% de níquel em massa) por meio do método da impregnação por via úmida, calcinaram a três diferentes temperaturas (800, 900 e

1000 °C) por 2 h e registraram difratogramas de raios X (Figura 14). Apesar da fase predominante nas três temperaturas estudadas ser a mesma (LaNiO_3), observa-se que o aumento da temperatura de calcinação levou ao surgimento/favorecimento de mais fases (La_2NiO_4 e La_2O_3), evidenciando que a temperatura de calcinação pode ter uma influência significativa na síntese de catalisadores $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$.

Figura 14 – Difratogramas de raios X dos catalisadores $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ calcinados a diferentes temperaturas.



Fonte: Adaptado de Requies e colaboradores (2005).

Capítulo 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os procedimentos utilizados para as sínteses dos precursores catalíticos, as caracterizações realizadas e os testes empregados para a avaliação dos catalisadores.

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

A lista dos reagentes utilizados nas sínteses dos precursores catalíticos, nas caracterizações e na avaliação catalítica encontra-se na Tabela 6. Na tabela também são apresentadas as procedências dos reagentes e suas respectivas purezas.

Tabela 6 – Reagentes utilizados nas sínteses, caracterizações e avaliação catalítica.

Reagente	Procedência	Pureza (%)
Nitrato de níquel(II) hexa-hidratado (Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O)	Sigma-Aldrich	97,0
Óxido de lantânio(III) (La ₂ O ₃)	Sigma-Aldrich	99,9
Carbonato de bário (BaCO ₃)	Sigma-Aldrich	99,0
H ₂ /He	Linde	5/95
CH ₄ /CO ₂ /He	Linde	25/25/50
He	Linde	99,999
H ₂	Linde	99,998
CH ₄	Linde	99,997
CO ₂	Linde	99,998
Ar	Linde	99,995
O ₂ /He	Linde	5/95
Ar sintético (O ₂ /N ₂)	Linde	20/80

3.2 SÍNTESE DOS PRECURSORES CATALÍTICOS

Os precursores catalíticos foram sintetizados utilizando-se o método da impregnação por via úmida com pequenas modificações (GOMES et al., 2019). Como é relatado na literatura a possibilidade de formação da estrutura LaNiO_3 durante a calcinação a altas temperaturas (REQUIES et al., 2005), optou-se pela síntese utilizando-se La e Ni na proporção 1:1, resultando em catalisadores com cerca de 26% (valor teórico) de níquel metálico em massa.

Durante a realização deste trabalho, verificou-se a possibilidade de conversão do suporte La_2O_3 em $\text{La}(\text{OH})_3$. Além disso, foi constatado que o La_2O_3 comercial utilizado para a síntese dos precursores catalíticos continha uma fração de $\text{La}(\text{OH})_3$. Para garantir a adição da quantidade correta de La_2O_3 (e, portanto, de lantânio) aos precursores, antes de cada síntese o suporte La_2O_3 foi pré-calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) por 3 h sob fluxo de 50 mL min^{-1} de ar sintético; após resfriamento, a massa do suporte foi imediatamente pesada. Como é discutido na seção 4.2, a etapa de pré-calcinação converte a fração de $\text{La}(\text{OH})_3$ em La_2O_3 , o que permite a adição da quantidade correta de lantânio.

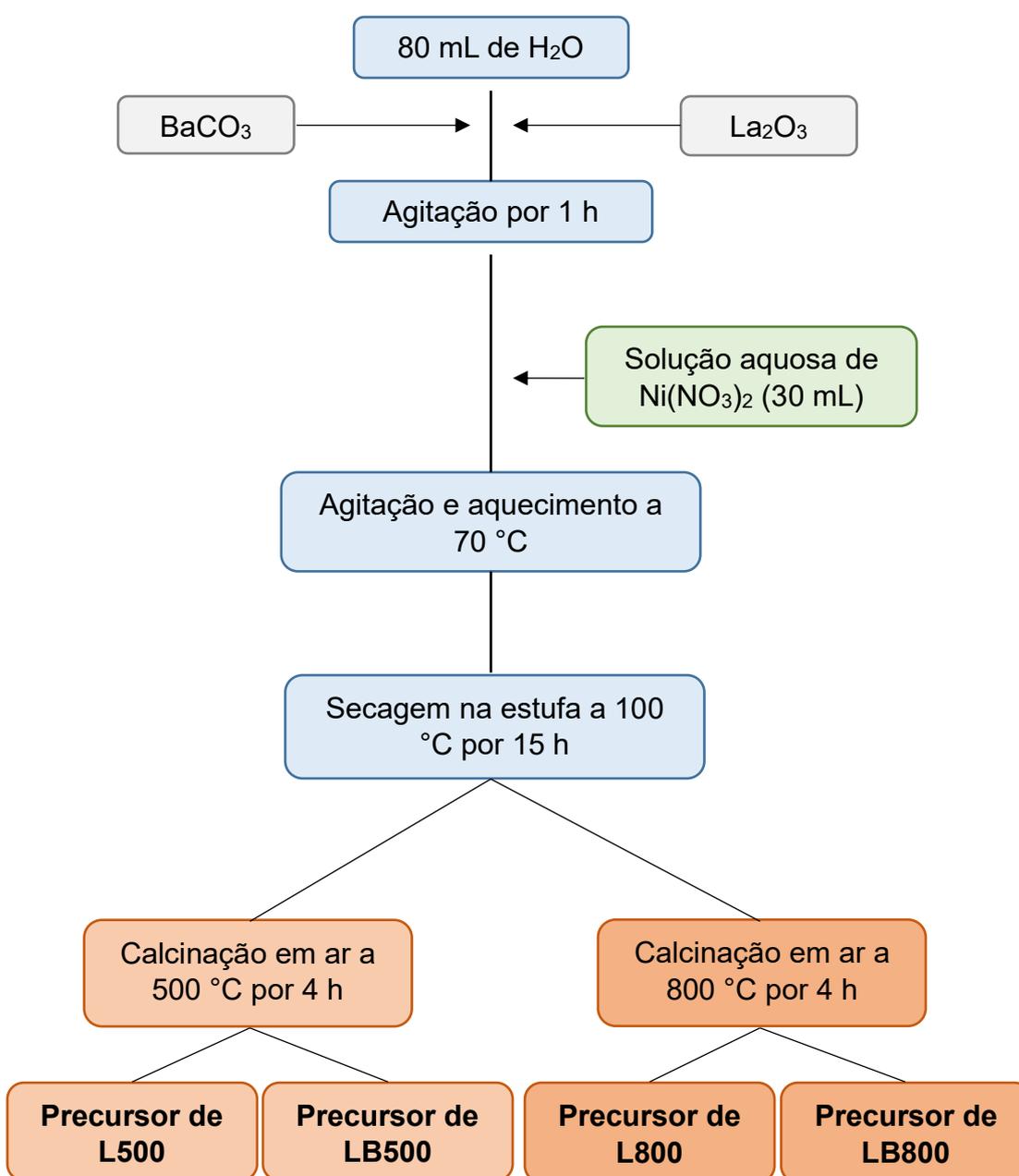
Para preparação dos precursores dos catalisadores Ni/ La_2O_3 , adicionou-se 8,0404 g de La_2O_3 a cerca de 80 mL de água destilada e agitou-se por 1 h. Em seguida, adicionou-se lentamente cerca de 30 mL de solução aquosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, previamente preparada por meio da dissolução de 13,6815 g do sal hexa-hidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em água destilada. Na sequência, com manutenção da agitação, aqueceu-se o sistema a $70\text{ }^\circ\text{C}$ para evaporação de grande parte do solvente, procedimento que levou cerca de 3,5 h.

Posteriormente, levou-se o sistema à estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 h para completa evaporação do solvente. Finalmente, macerou-se o sistema e dividiu-se a massa em duas porções, que foram calcinadas a duas diferentes temperaturas (500 e $800\text{ }^\circ\text{C}$) por 4 h, resultando em dois precursores catalíticos diferentes: precursor do catalisador L500 ($\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$ calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$) e precursor do catalisador L800 ($\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$ calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$). Em ambas as calcinações, utilizou-se um fluxo de ar com vazão de 50 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Para a síntese dos catalisadores contendo BaCO_3 , procedeu-se de maneira similar ao descrito anteriormente, porém com adição de BaCO_3 (0,5952 g) juntamente

com La_2O_3 (11,2058 g) no início do procedimento, conforme mostrado na Figura 15; a massa de $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ utilizada foi 20,6704 g. Sendo assim, mais dois precursores diferentes foram sintetizados: precursor do catalisador LB500 (NiO -5% $\text{BaCO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ calcinado a 500 °C) e precursor do catalisador LB800 (NiO -5% $\text{BaCO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ calcinado a 800 °C). A massa de BaCO_3 utilizada foi equivalente a 5% do total do suporte do catalisador.

Figura 15 – Fluxograma do procedimento de síntese dos precursores catalíticos.



Após as calcinações, os precursores catalíticos foram peneirados em uma peneira de 80 mesh (abertura de 0,177 mm) para homogeneização do tamanho das partículas.

3.3 CARACTERIZAÇÕES

Os precursores catalíticos sintetizados pelo método da impregnação por via úmida foram caracterizados por Análise Termogravimétrica, Difração de Raios X e Redução com hidrogênio à Temperatura Programada. Além disso, os catalisadores L500, L800, LB500 e LB800 também foram caracterizados pela técnica de Difração de Raios X. Os procedimentos adotados em cada caracterização são descritos a seguir.

3.3.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

Com o objetivo de avaliar a variação da massa e a decomposição de espécies intermediárias durante aquecimento, após a etapa de secagem na estufa (antes da etapa de calcinação), pequenas frações dos materiais foram separadas para realização de Análises Termogravimétricas (ATG). A fração do material que originou os precursores de L500 e L800 foi designada como amostra L e a que originou os precursores de LB500 e LB800 como amostra LB.

Para realização da ATG, utilizou-se um equipamento da Shimadzu, modelo TGA-50. Cerca de 9 mg das amostras foram aquecidas em um cadinho de platina da temperatura ambiente até 900 °C. Utilizou-se fluxo de ar sintético de 50 mL min⁻¹ e uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As variações nas massas em função da temperatura foram acompanhadas por meio de uma termobalança sensível a pequenas variações de massa.

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Para identificar as fases presentes nos precursores catalíticos e nos catalisadores, realizaram-se análises de Difração de Raios X (DRX) em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD-6000.

No caso dos precursores catalíticos, as análises foram realizadas a 25 °C utilizando-se a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com taxa de varredura de 2° min^{-1} . Para os catalisadores, necessitou-se de uma etapa de preparação prévia: os precursores foram reduzidos sob atmosfera de uma mistura 5% (v/v) H_2/He (fluxo de 30 mL min^{-1}) com aquecimento da temperatura ambiente até 700 °C (taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), temperatura na qual permaneceram por mais 10 minutos; em seguida, os catalisadores foram resfriados até 25 °C sob atmosfera de gás inerte (He, fluxo de 20 mL min^{-1}). A análise de DRX foi conduzida com as mesmas condições citadas para os precursores catalíticos.

Com o objetivo de avaliar possíveis modificações no suporte La_2O_3 durante e após a síntese, procedeu-se também com estudos de DRX desse suporte em três diferentes situações: 1) DRX da espécie La_2O_3 sem calcinar (reagente original); 2) DRX logo após calcinação (900 °C, 3 h e fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1}); 3) DRX alguns dias após a calcinação. Todas as análises foram realizadas utilizando-se as mesmas condições citadas anteriormente para as análises dos precursores e dos catalisadores.

A identificação das fases foi realizada comparando-se os difratogramas com as fichas ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Os tamanhos médios dos cristais de níquel dos catalisadores foram estimados por meio da equação de Debye-Scherrer (Equação 29), utilizando-se a largura à meia altura do pico principal da fase níquel metálico ($2\theta = 44,4^\circ$) e $K = 0,91$.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (29)$$

Onde:

τ = Tamanho médio dos cristais de níquel (nm);

K = Constante de Scherrer (adimensional);

θ = Ângulo de Bragg (rad);

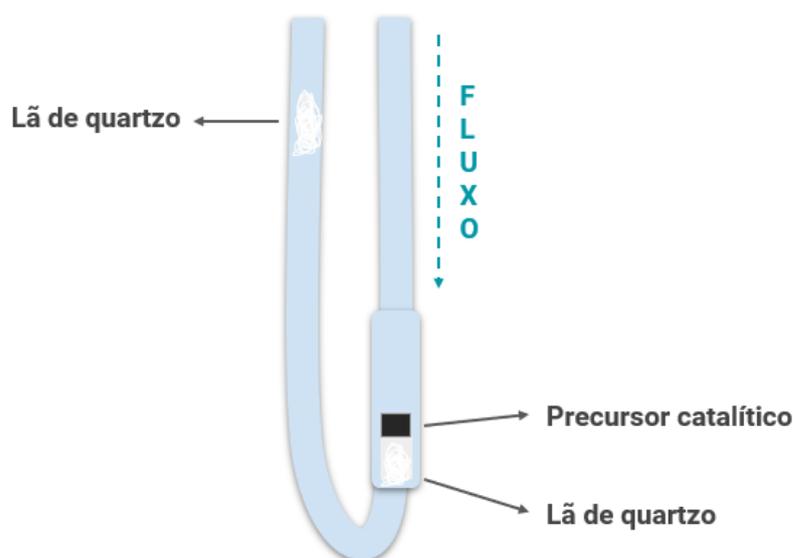
λ = Comprimento de onda da radiação utilizada (nm);

β = Largura à meia altura do pico (rad);

3.3.3 Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (TPR-H₂)

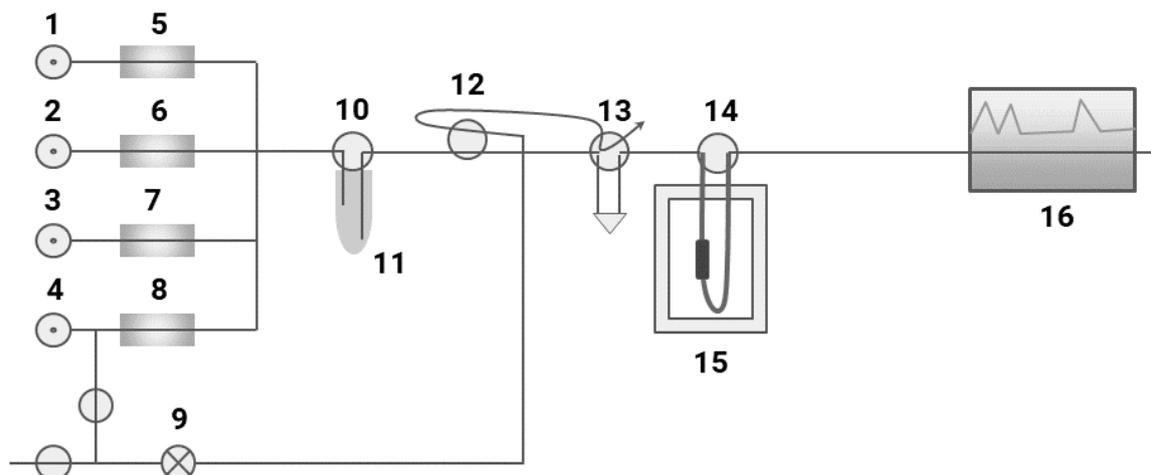
A avaliação da redutibilidade dos precursores catalíticos foi realizada por meio de Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (TPR-H₂, do inglês *Temperature-Programmed Reduction*). Para realização das análises, 30 mg dos precursores catalíticos foram colocados em um reator de quartzo, representado na Figura 16. Em seguida, foram submetidos a aquecimento em atmosfera de uma mistura 5% (v/v) H₂/He (fluxo de 30 mL min⁻¹) da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Figura 16 – Representação do reator utilizado nas análises de TPR-H₂.



As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um analisador de gases com espectrômetro de massas quadrupolar da Balzers, modelo QMS-200. A variação do consumo de hidrogênio durante a análise foi acompanhada qualitativamente por meio do monitoramento do sinal do fragmento $m/z = 2$ (H₂). Um esquema simplificado da unidade acoplada ao espectrômetro de massas é apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Esquema simplificado da unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas.



1-4. Válvula de seleção de gases (canais 1 a 4)
 5-8. Controlador de fluxo mássico (canais 1 a 4)
 9. Válvula de ajuste de fluxo para arraste dos pulsos
 10. Válvula de by-pass do saturador
 11. Saturador

12. Válvula de seleção (reação/pulsos)
 13. Válvula de injeção de pulsos
 14. Válvula de by-pass do reator
 15. Forno do reator
 16. Espectrômetro de massas

3.4 AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE CATALÍTICA

A avaliação da performance dos catalisadores L500, L800, LB500 e LB800 na RSM foi realizada por meio de Reação Superficial à Temperatura Programada e testes catalíticos de longa duração (18 h). Os procedimentos adotados para cada caso serão detalhados a seguir.

3.4.1 Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)

A avaliação preliminar da atividade dos catalisadores na RSM foi realizada por meio de Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR, do inglês *Temperature-Programmed Surface Reaction*). As análises foram realizadas em regime transiente, utilizando-se 30 mg de precursor catalítico e 90 mg de quartzo em pó.

Para realização das análises, os precursores catalíticos foram previamente reduzidos sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de uma mistura 5% (v/v) H₂/He da temperatura ambiente a 700 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹), permanecendo por mais 10 minutos nessa temperatura. Em seguida, as amostras foram resfriadas até 25 °C sob

atmosfera inerte (He, fluxo de 20 mL min⁻¹). Finalmente, foram aquecidas até 1000 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹) sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de uma mistura contendo CH₄, CO₂ e He na proporção 25:25:50 em volume.

Os estudos de TPSR foram conduzidos nos mesmos equipamentos e reator utilizados para as análises de TPR-H₂. O consumo dos reagentes e a formação de produtos durante as análises foram acompanhados qualitativamente por meio do monitoramento dos sinais dos fragmentos m/z = 16 (CH₄), m/z = 44 (CO₂), m/z = 2 (H₂), m/z = 28 (CO) e m/z = 18 (H₂O).

3.4.2 Testes catalíticos de longa duração (18 h)

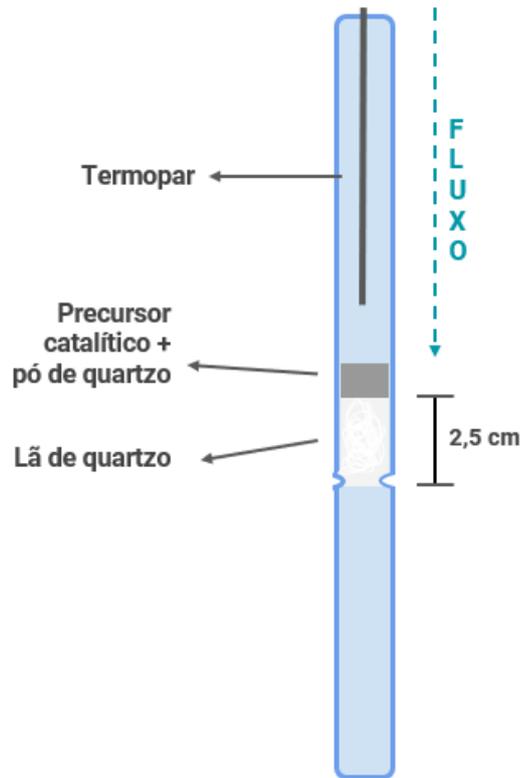
Os testes catalíticos de longa duração foram realizados para avaliar a atividade e a estabilidade dos catalisadores na RSM. Dois testes foram conduzidos com cada catalisador. No primeiro, diluiu-se 10 mg de precursor catalítico em 30 mg de quartzo em pó; no segundo, utilizou-se 30 mg de precursor e 90 mg de quartzo. Todos os testes foram realizados em uma unidade Eng&Tech PID microactivity.

Para realização dos testes, as amostras foram colocadas num reator de quartzo de formato cilíndrico com 6 mm de diâmetro interno. Os catalisadores foram acomodados em 80 mg de lã de quartzo com 2,5 cm de altura, conforme Figura 18.

Os precursores catalíticos foram reduzidos sob atmosfera de H₂ puro (fluxo de 30 mL min⁻¹) da temperatura ambiente até 700 °C, permanecendo nessa temperatura por mais 30 minutos. Em seguida, purgou-se o sistema com passagem de Ar (fluxo de 30 mL min⁻¹) durante 40 minutos. Finalmente, os testes foram conduzidos a 700 °C por 18 h, alimentados por uma mistura de CH₄ (25 mL min⁻¹), CO₂ (25 mL min⁻¹) e Ar (50 mL min⁻¹), com fluxo total de 100 mL min⁻¹.

Os gases na saída da unidade foram analisados por cromatografia gasosa utilizando-se um equipamento Shimadzu 2014 equipado com detector de condutividade térmica e coluna Carboxen 1000.

Figura 18 – Representação do reator de quartzo utilizado nos testes catalíticos de longa duração.



As conversões de CH_4 e CO_2 , os rendimentos de H_2 e CO e a razão H_2/CO foram calculados por meio das Equações 30-34, onde X representa conversão, R o rendimento, Q a razão e n a quantidade de matéria.

$$\mathbf{XCH_4(\%)} = \frac{n_{\text{CH}_4(\text{entrada})} - n_{\text{CH}_4(\text{saída})}}{n_{\text{CH}_4(\text{entrada})}} \cdot 100 \quad (30)$$

$$\mathbf{XCO_2(\%)} = \frac{n_{\text{CO}_2(\text{entrada})} - n_{\text{CO}_2(\text{saída})}}{n_{\text{CO}_2(\text{entrada})}} \cdot 100 \quad (31)$$

$$\mathbf{RH_2(\%)} = \frac{n_{\text{H}_2(\text{saída})}}{2n_{\text{CH}_4(\text{entrada})}} \cdot 100 \quad (32)$$

$$\mathbf{RCO(\%)} = \frac{n_{\text{CO}(\text{saída})}}{n_{\text{CH}_4(\text{entrada})} + n_{\text{CO}_2(\text{entrada})}} \cdot 100 \quad (33)$$

$$Q(\text{H}_2/\text{CO}) = \frac{n_{\text{H}_2(\text{saída})}}{n_{\text{CO}(\text{saída})}} \quad (34)$$

As quantidades de matéria dos gases foram determinadas por meio de curvas de calibração previamente construídas. A água gerada durante os testes foi condensada na própria unidade PID microactivity, não chegando ao cromatógrafo.

3.4.3 Oxidação com oxigênio à Temperatura Programada (TPO-O₂)

Para avaliar comparativamente a quantidade de coque (carbono) depositada em cada catalisador, análises de Oxidação com oxigênio à Temperatura Programada (TPO-O₂, do inglês *Temperature-Programmed Oxidation*) foram realizadas após os estudos de TPSR e após os testes catalíticos de longa duração.

Para as análises pós-TPSR, utilizou-se, após mistura mecânica para homogeneização, 80 mg do resíduo obtido ao final do TPSR. Em seguida, procedeu-se com aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C (taxa de 10 °C min⁻¹) sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de uma mistura 5% (v/v) O₂/He.

No caso das análises pós-testes catalíticos de longa duração, a massa resultante foi previamente retirada do reator e pesada. Em seguida, utilizou-se o resíduo integral, com o mesmo perfil de aquecimento citado anteriormente, porém sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de ar sintético (20% de O₂).

Os estudos de TPO-O₂ foram conduzidos nos mesmos equipamentos e reator utilizados para as análises de TPR-H₂ e TPSR. A variação da produção de CO₂ (gerado pela reação do C com o O₂, representada por meio da Equação 35) durante a análise, foi acompanhada qualitativamente por meio do monitoramento do sinal do fragmento m/z = 44 (CO₂). A quantidade de carbono depositada em cada catalisador foi avaliada por meio da comparação das áreas sob as curvas geradas em cada TPO-O₂.



Capítulo 4

4 RESULTADOS E DICUSSÃO

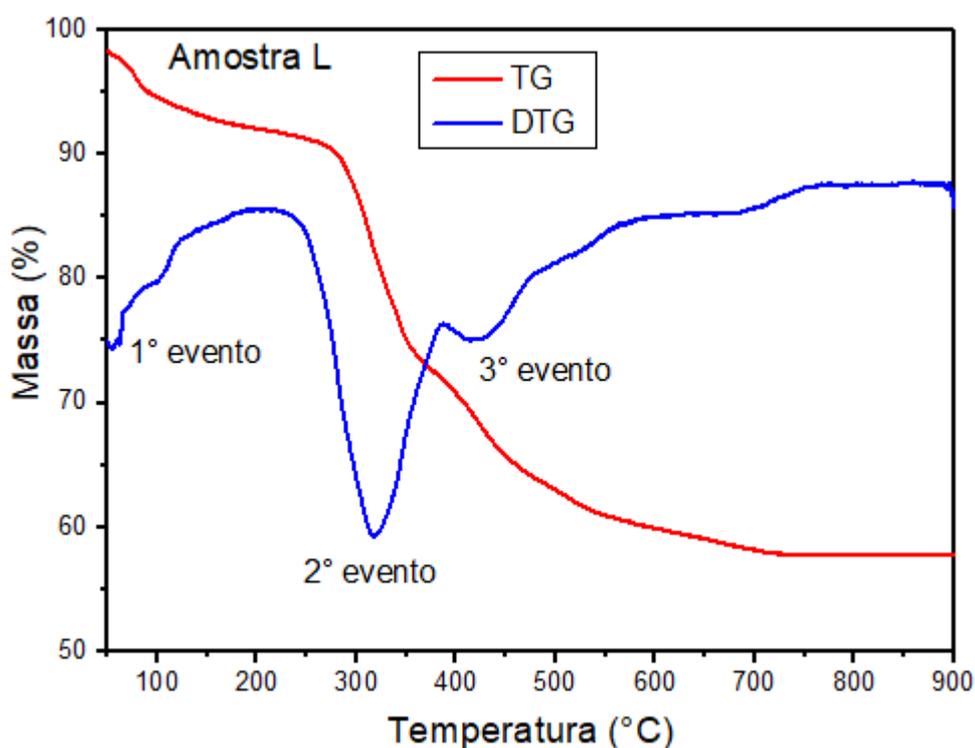
4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

Os termogramas das amostras não calcinadas que deram origem aos precursores catalíticos de L500/L800 (amostra L) e LB500/LB800 (amostra LB) são apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

Por meio da Figura 19, pode-se inferir que há três eventos de perda de massa mais relevantes para a amostra L. O primeiro evento, que vai da temperatura ambiente até cerca de 180 °C (máximo em 58 °C), pode ser atribuído à perda de água adsorvida ao material e coordenada ao níquel (WOLFGANG; EHRHARDT; GJIKAJ, 2007).

O segundo evento, que é o mais relevante em termos de perda de massa e apresenta máximo em 315 °C, pode ser atribuído principalmente à decomposição do nitrato de níquel, com formação de NiO (WOLFGANG; EHRHARDT; GJIKAJ, 2007; ASHOK et al., 2015).

Figura 19 – Termograma de ATG da amostra L.

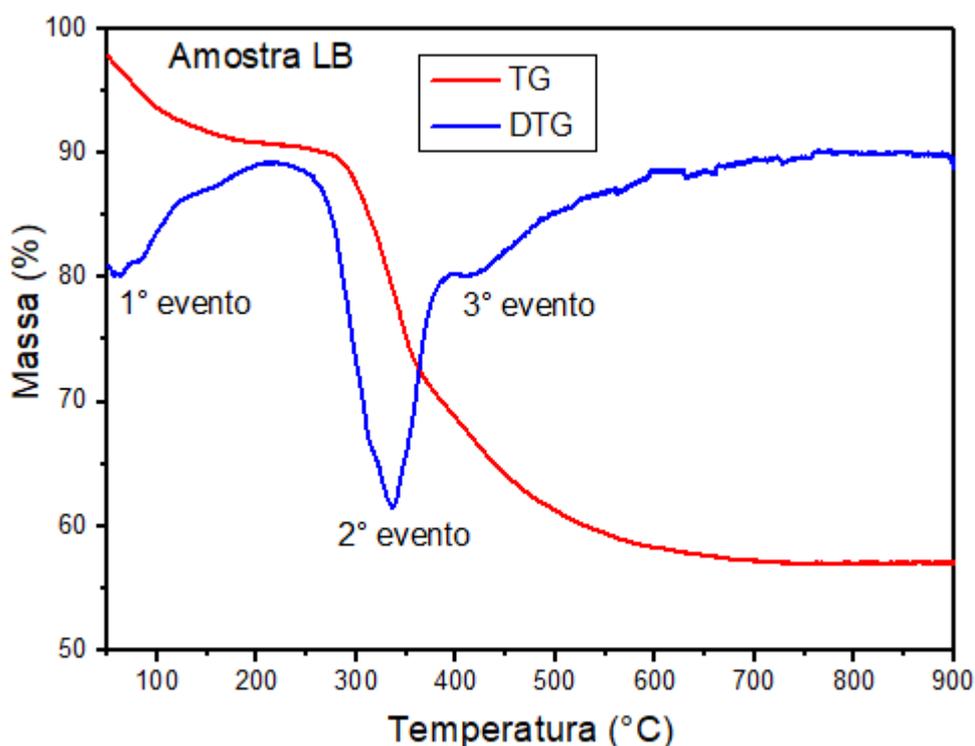


Além disso, é possível que modificações no suporte La_2O_3 sejam responsáveis por alterações na massa da amostra durante a análise termogravimétrica, principalmente em temperaturas mais elevadas, ocasionando o terceiro evento (máximo em $415\text{ }^\circ\text{C}$) e outros menores. Isso será discutido na próxima seção, quando forem apresentados os difratogramas de raios x do suporte La_2O_3 em diferentes situações (Figura 22).

Adicionalmente, a formação de óxidos mistos de La e Ni (principalmente LaNiO_3), detectados por DRX após calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 21), provavelmente contribuem para a diminuição da massa em temperaturas mais elevadas. No total, a amostra L perdeu cerca de 43,8% da massa inicial durante a análise.

A Figura 20 exhibe o termograma da amostra LB. Os três eventos indicados na figura (máximos em 59, 329 e $412\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente) são atribuídos às mesmas transformações comentadas anteriormente para a amostra L. No total, a amostra LB perdeu cerca de 43,2% da massa inicial durante a análise.

Figura 20 – Termograma de ATG da amostra LB.



Por meio das figuras percebe-se que as duas curvas apresentam perfis semelhantes. Esse resultado condiz com a literatura, onde encontra-se que o carbonato de bário, única espécie diferente adicionada durante a síntese dos precursores de LB500 e LB800, não sofre nenhuma variação significativa de massa na faixa de temperaturas estudada na ATG (ARVANITIDIS; SICHEN; SEETHARAMAN, 1996; STROBEL et al., 2006; CHEN et al, 2015).

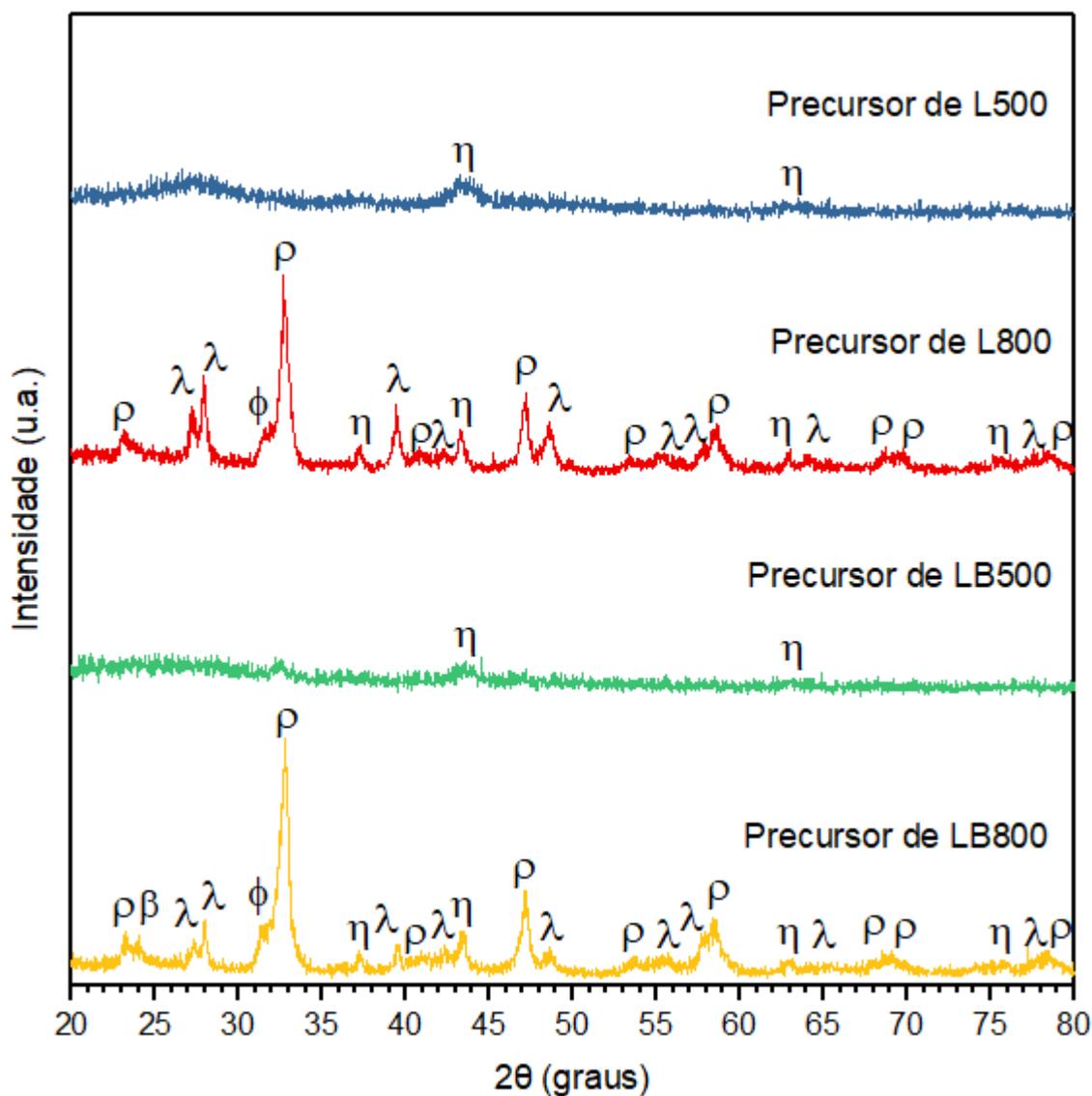
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas dos precursores catalíticos de L500, L800, LB500 e LB800 são apresentados na Figura 21. Para os precursores calcinados a 500 °C, os difratogramas apresentam picos largos e de baixa intensidade, indicando a formação de precursores com baixa cristalinidade. Esses resultados corroboram com o observado nas análises termogravimétricas, pois a temperatura de 500 °C não se mostrou suficiente para a decomposição de todas as espécies intermediárias formadas.

Para os difratogramas dos precursores de L500 e LB500 foram atribuídos picos correspondentes à fase NiO com estrutura cúbica (PDF n° 00-047-1049). A fase BaCO₃ não pôde ser identificada no difratograma do precursor de LB500, provavelmente devido à baixa concentração do carbonato de bário na amostra e ao pico largo observado entre 20 e 30°, que pode ter encoberto o pico mais intenso da fase BaCO₃, em aproximadamente 24° (PDF n° 00-041-0373).

Por outro lado, no difratograma do precursor de L800 pôde-se identificar LaNiO₃ com estrutura romboédrica (PDF n° 00-033-0711) como fase majoritária. Além dessa fase, também foram identificadas nesse precursor as fases NiO com estrutura cúbica (PDF n° 00-047-1049), La(OH)₃ com estrutura hexagonal (PDF n° 01-083-2034) e La₂NiO₄ com estrutura tetragonal (PDF n° 00-034-0984). No precursor de LB800 foram identificadas as mesmas fases citadas anteriormente para o precursor de L800, além da fase BaCO₃ com estrutura ortorrômbica (PDF n° 00-041-0373).

Figura 21 – Difratogramas dos precursores catalíticos de L500, L800, LB500 e LB800.



Legenda: ρ: LaNiO_3 ; λ: $\text{La}(\text{OH})_3$; φ: La_2NiO_4 ; η: NiO ; β: BaCO_3 .

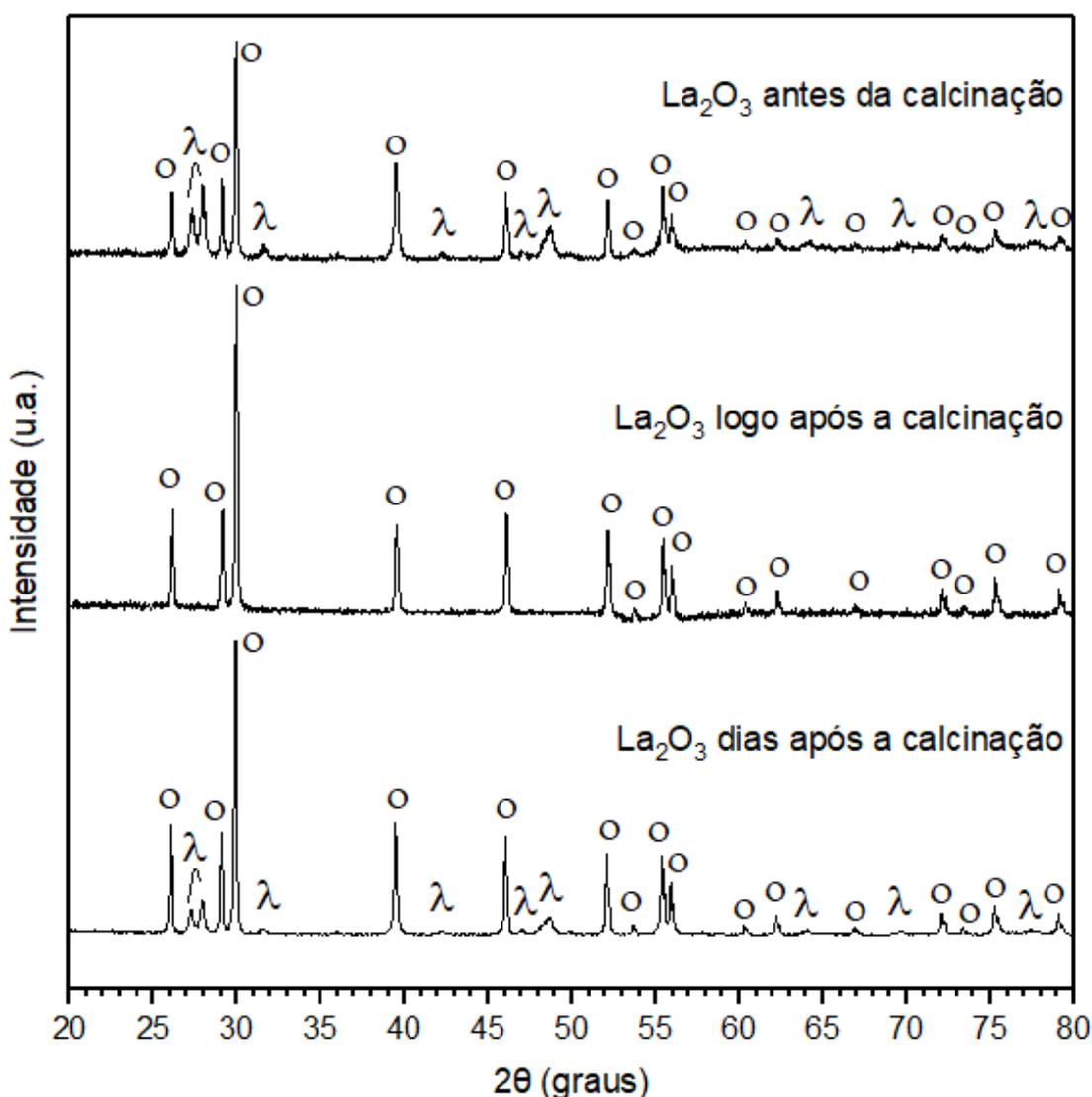
No intuito de propor uma explicação para a presença da fase $\text{La}(\text{OH})_3$ nos precursores catalíticos, um estudo da estrutura do suporte La_2O_3 foi realizado. A Figura 22 apresenta difratogramas de raios X para o suporte La_2O_3 em três situações: 1) antes da calcinação do suporte (reagente original); 2) poucas horas após calcinação a 900 °C por 3 h; 3) alguns dias após a calcinação.

Por meio dos difratogramas é possível perceber que a fase $\text{La}(\text{OH})_3$ com estrutura hexagonal (PDF n° 01-083-2034) estava presente antes e também alguns dias após a calcinação. No entanto, logo após a calcinação, apenas a fase La_2O_3 com

estrutura hexagonal (PDF n° 01-073-2141) estava presente. Esses resultados permitem propor que o suporte La_2O_3 converte-se, ao menos parcialmente, em $\text{La}(\text{OH})_3$.

Os resultados mencionados anteriormente estão de acordo com a literatura, onde encontra-se que o óxido de lantânio pode reagir lentamente com moléculas de água presentes no ar e formar o hidróxido de lantânio (ALVERO et al., 1984; BERNAL et al., 1985). Após a calcinação, os precursores catalíticos ficaram expostos à atmosfera ambiente, o que pode justificar a presença da fase $\text{La}(\text{OH})_3$ devido à reação do La_2O_3 com a água presente no ar.

Figura 22 – Difratogramas do suporte La_2O_3 em diferentes situações.



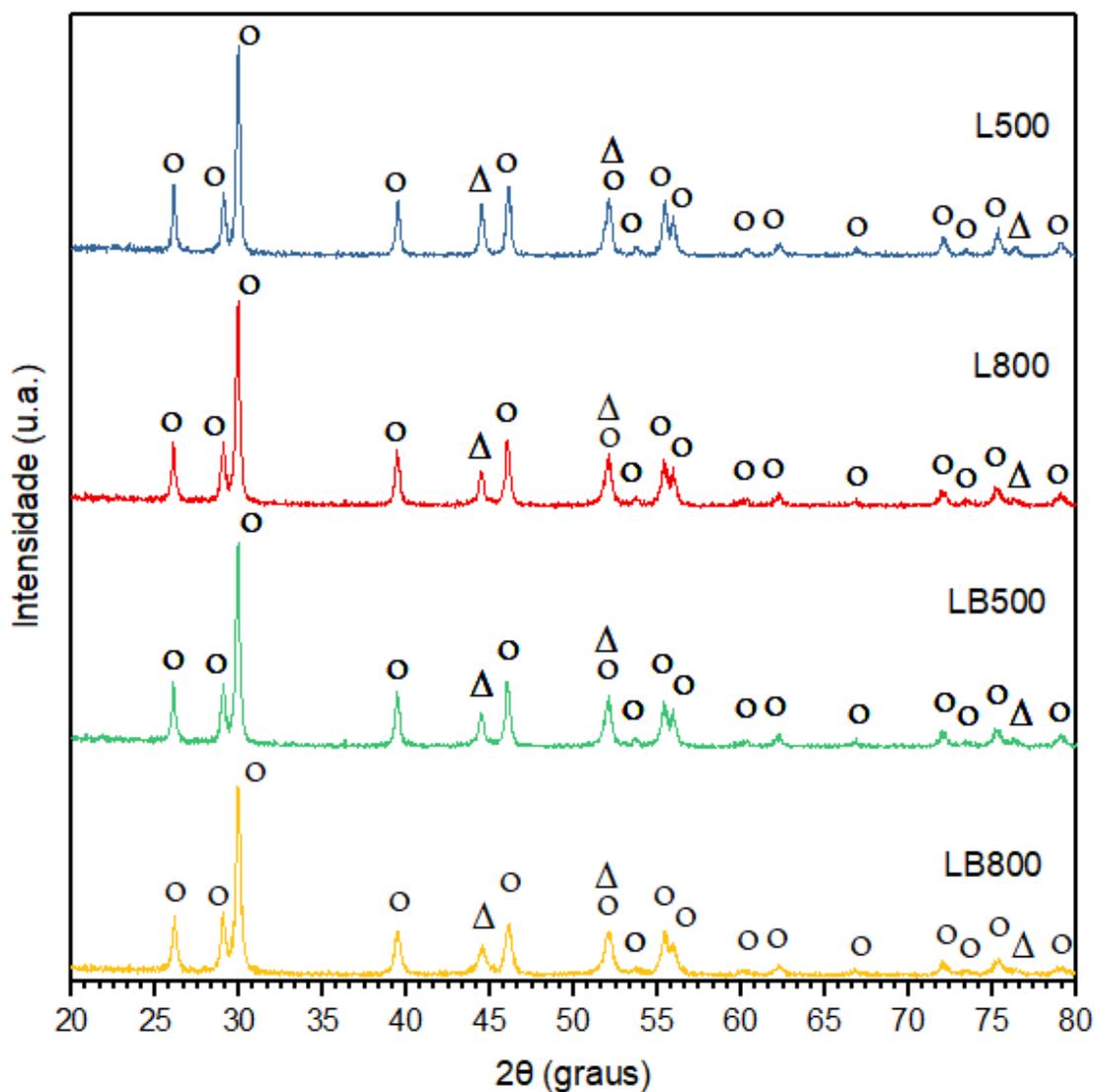
Legenda: o: La_2O_3 ; λ : $\text{La}(\text{OH})_3$.

A possibilidade da reação de La_2O_3 com H_2O também permite formular uma possível justificativa para a presença dos eventos menores observados nos termogramas das amostras L e LB (Figuras 19 e 20, respectivamente). Como as sínteses foram realizadas em meio aquoso, é possível que uma grande parte do óxido de lantânio tenha reagido com água, formando hidróxido de lantânio.

A literatura relata que $\text{La}(\text{OH})_3$, sob aquecimento, converte-se totalmente em La_2O_3 somente a temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$; além disso, durante o aquecimento, muitas espécies intermediárias de lantânio, como $\text{LaO}(\text{OH})$, $\text{LaOH}(\text{CO}_3)$ e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, são formadas e decompostas, resultando em diversos eventos menores de perda de massa (MILT et al., 2003; NEUMANN; WALTER, 2006; MU; WANG, 2011).

Após o processo de redução, todos os catalisadores apresentaram as fases Ni com estrutura cúbica (PDF n° 01-070-1849) e La_2O_3 com estrutura hexagonal (PDF n° 01-073-2141), como pode ser visto nos difratogramas da Figura 23.

Figura 23 – Difratogramas dos catalisadores L500, L800, LB500 e LB800.



Legenda: o: La_2O_3 ; Δ : Ni.

Além disso, nenhuma das fases contendo níquel constatadas nos precursores (LaNiO_3 , La_2NiO_4 e NiO) foram observadas nos catalisadores, o que é um indício de que as condições empregadas na redução são suficientes para garantir que todo níquel oxidado seja reduzido a Ni^0 .

Por meio da Figura 23 também é possível constatar que o BaCO_3 não é identificado nos difratogramas dos catalisadores LB500 e LB800. Resultados semelhantes foram observados por Gomes e colaboradores (2019). Os autores sintetizaram uma série de precursores catalíticos do tipo perovskita de fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2$) e constataram, por meio de análises de DRX, que nos dois

precursores contendo Ba houve segregação da fase BaCO_3 . No entanto, após redução dos precursores a $800\text{ }^\circ\text{C}$, somente o precursor com maior teor de Ba ($\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$) continuou a apresentar a fase BaCO_3 .

Em outro estudo, Zhang e colaboradores (2007) utilizaram catalisadores de cobalto suportados em BaCO_3 na desidrogenação oxidativa do etano. Os autores realizaram um estudo de TPR- H_2 do suporte e constataram que o BaCO_3 não foi reduzido pelo hidrogênio na faixa de temperaturas que vai de 200 a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Com base nessas informações, pode-se propor que a ausência da fase BaCO_3 nos catalisadores LB500 e LB800 é decorrente da pequena quantidade de BaCO_3 adicionada (apenas 5% do total do suporte) aos precursores catalíticos e que, após a etapa de redução, a fase encontra-se altamente dispersa e/ou encoberta pelas outras fases, resultando em sua ausência nos difratogramas da Figura 23.

Os difratogramas dos catalisadores permitiram estimar o tamanho médio dos cristais de níquel utilizando-se a Equação 29. Os valores calculados encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Tamanho médio dos cristais de níquel dos catalisadores.

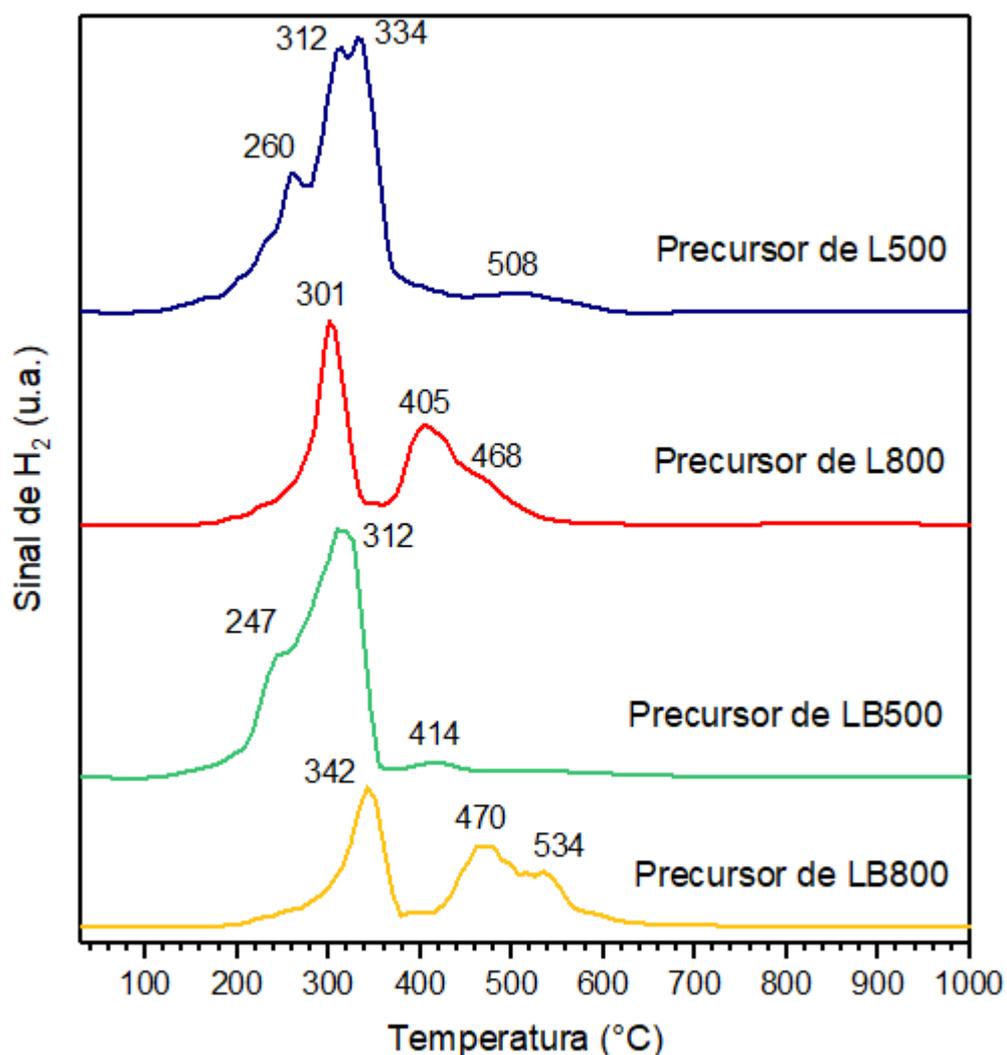
Catalisador	Tamanho médio dos cristais de Ni (nm)
L500	44
L800	32
LB500	32
LB800	22

Uma análise dos dados da Tabela 7 permite propor que a adição de BaCO_3 ocasionou uma diminuição dos tamanhos médios dos cristais de níquel. Além disso, observa-se também que o aumento da temperatura de calcinação favoreceu a formação de cristais menores, o que está relacionado à formação da fase LaNiO_3 . Essa estrutura, quando reduzida, forma níquel metálico com tamanhos de partículas menores do que a fase NiO (GOMES et al., 2019).

4.3 REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H₂)

Os perfis de TPR-H₂ dos precursores catalíticos são mostrados na Figura 24.

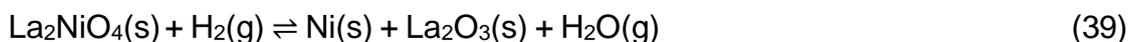
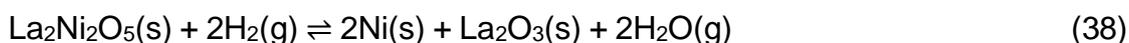
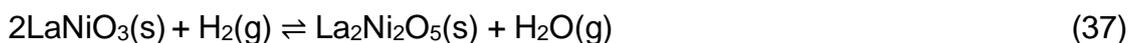
Figura 24 – Perfis de redução dos precursores catalíticos.



Os picos observados para os precursores de L500 e LB500 podem ser atribuídos à redução da fase NiO com diferentes graus de interação com o suporte (SONG et al., 2010; PEREÑIGUEZ et al., 2012), conforme Equação 36.



O perfil de TPR-H₂ do precursor de L800 mostra três picos de redução. O primeiro, em 301 °C, pode ser atribuído à redução do NiO segregado (Equação 36) e à redução da peroviskita LaNiO₃, formando La₂Ni₂O₅, conforme Equação 37. O segundo, em 405 °C, pode ser atribuído à redução da espécie La₂Ni₂O₅, formando níquel metálico e La₂O₃, conforme Equação 38. O terceiro, em 468 °C, pode ser atribuído à redução de La₂NiO₄, formando níquel metálico e La₂O₃, conforme Equação 39.



As reações propostas, que transformam o precursor catalítico no catalisador, estão de acordo com as fases observadas nos difratogramas das Figuras 21 e 23 e com a literatura (REQUIES et al., 2005; GALLEGRO et al., 2006; PEREÑIGUEZ, et al., 2012).

O mesmo perfil de redução ocorre para o precursor de LB800, porém observa-se um deslocamento dos picos para valores de temperaturas maiores (342, 470 e 534 °C), sugerindo uma interação metal-suporte mais forte no catalisador LB800 quando comparado ao catalisador L800. Esse deslocamento também foi observado por Gomes e colaboradores (2019). Os autores relataram que o incremento da fase segregada BaCO₃ nos precursores catalíticos La_{1-x}Ba_xNiO₃ (x = 0,0; 0,1; 0,2) levou ao deslocamento dos picos de redução dos precursores para valores de temperaturas mais elevados.

Analisando-se a Figura 24, percebe-se que nenhum evento de redução ocorre a temperaturas superiores a 700 °C. Além disso, os difratogramas das espécies reduzidas a 700 °C (Figura 23) não mostraram a presença de nenhuma espécie de níquel oxidada, apenas o níquel metálico. Com base nessas observações, escolheu-

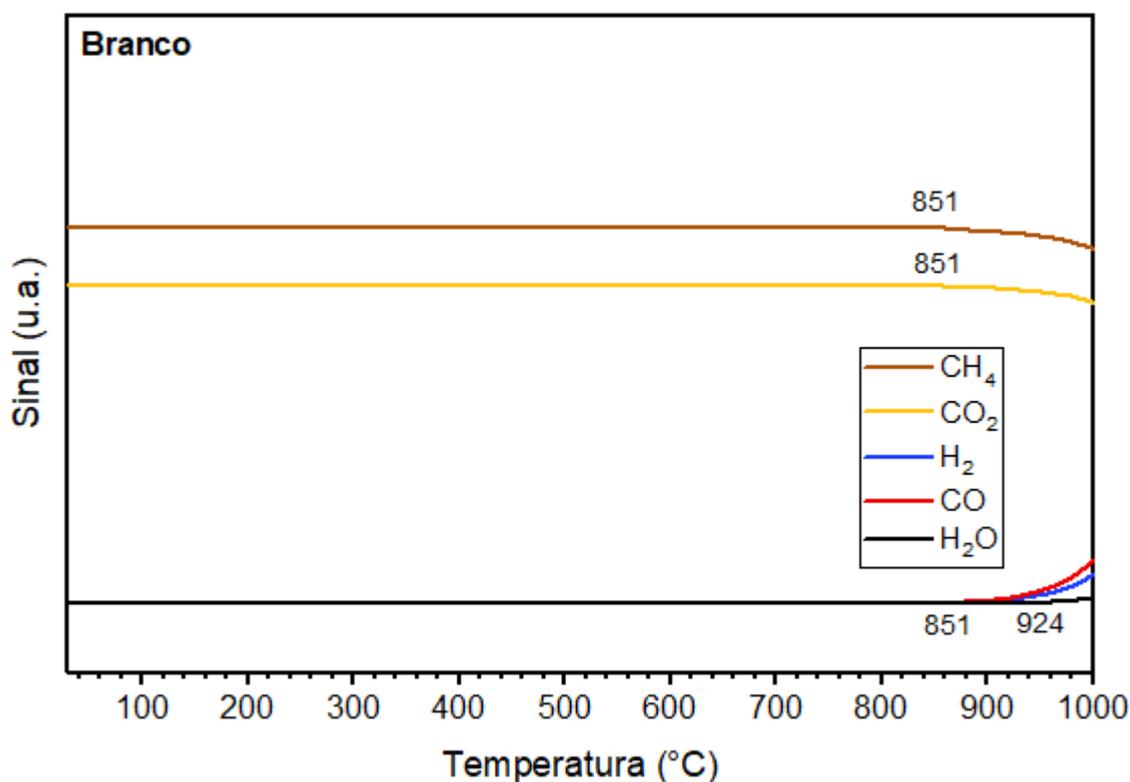
se a temperatura de 700 °C para redução dos precursores e ativação dos catalisadores.

4.4 REAÇÃO SUPERFICIAL À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)

Os perfis de TPSR dos catalisadores L500, L800, LB500 e LB800, além do teste realizado apenas com quartzo em pó (branco), são apresentados nas Figuras 25 a 29. A análise de TPSR tem como objetivo avaliar comparativamente a atividade e a seletividade dos catalisadores na RSM, em função da temperatura. O teste realizado apenas com quartzo em pó, ou seja, na ausência de qualquer catalisador, tem como objetivo verificar a ocorrência de possíveis reações em fase homogênea.

Por meio da análise da Figura 25, percebe-se que, na ausência de catalisadores, o consumo dos reagentes (CH_4 e CO_2) e a formação dos produtos (H_2 e CO) da RSM (Equação 5) ocorre apenas a temperaturas acima de 851 °C.

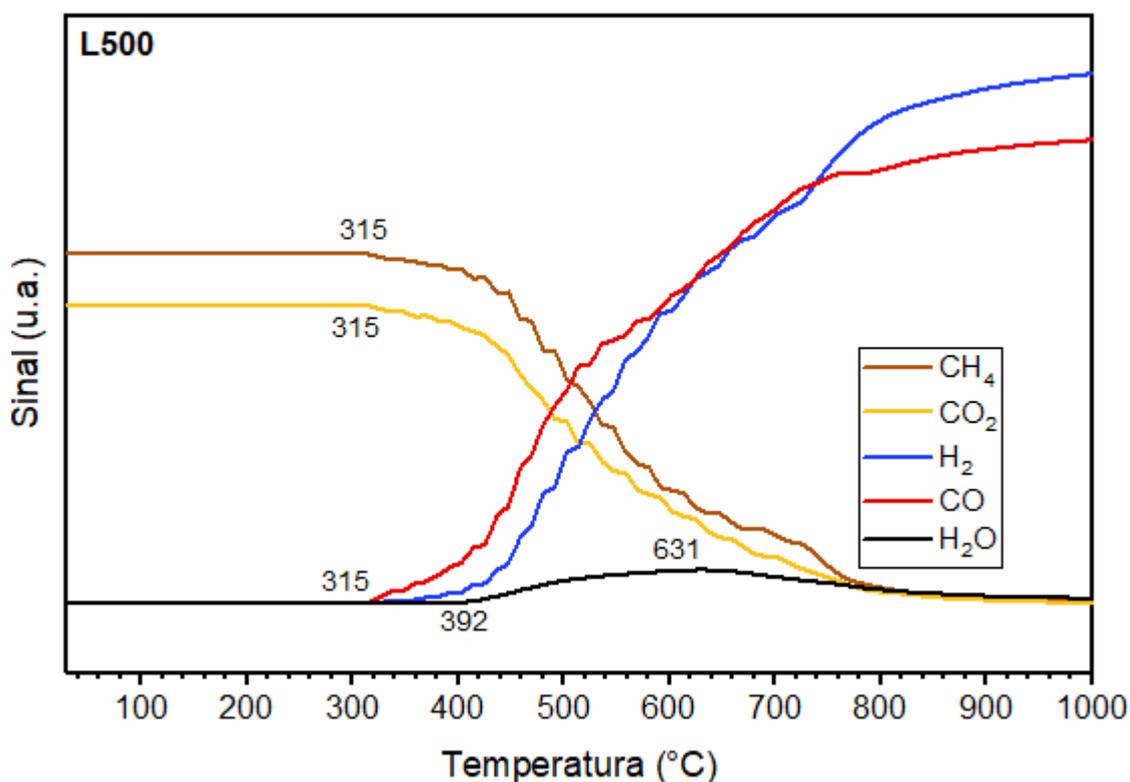
Figura 25 – Perfil de TPSR na ausência de catalisadores.



Além disso, a formação de H_2O é observada somente a temperaturas superiores a $924\text{ }^\circ\text{C}$. Sendo assim, as reações em fase homogênea influenciam muito pouco (e somente a temperaturas muito elevadas) nos perfis de TPSR dos catalisadores, que serão mostrados a seguir.

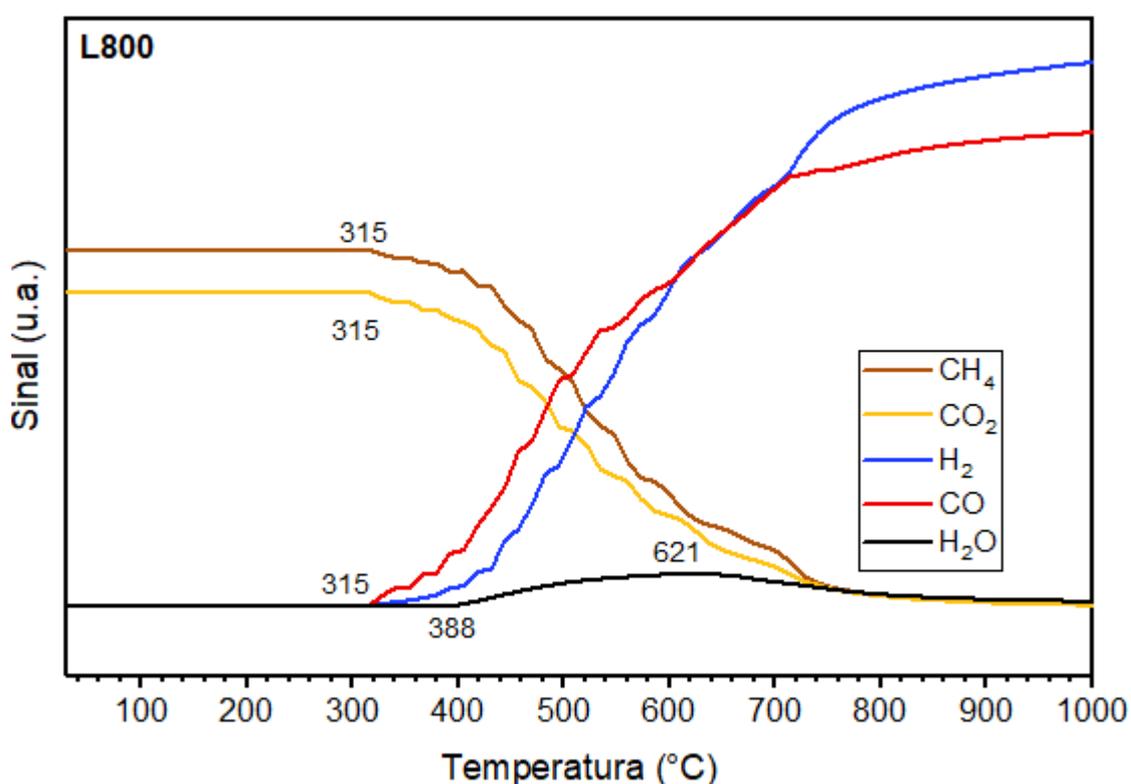
A Figura 26 apresenta o perfil de TPSR do catalisador L500. Por meio da análise da figura, pode-se notar que CH_4 e CO_2 são consumidos e CO e H_2 são formados a partir de $315\text{ }^\circ\text{C}$, mostrando que o catalisador pode ser ativo na RSM a temperaturas relativamente baixas. Entretanto, a partir de $392\text{ }^\circ\text{C}$ observa-se um aumento no sinal da água, indicando que esse produto indesejável também está sendo formado, provavelmente por meio da RWGS (Equação 6). O ápice da formação de água ocorre a $631\text{ }^\circ\text{C}$; após essa temperatura, a formação desse produto ocorre em uma taxa cada vez menor. Por meio da Figura 26 também é possível observar que maiores temperaturas levam a maiores conversões dos reagentes.

Figura 26 – Perfil de TPSR do catalisador L500.



A Figura 27 apresenta o perfil de TPSR do catalisador L800. O perfil desse catalisador é semelhante ao mostrado anteriormente para o catalisador L500, mas com pequenas variações na temperatura inicial e no ápice de formação de H₂O. Para o catalisador L800, esses valores são 388 e 611 °C, respectivamente. Como conclusão geral tem-se que o aumento da temperatura também favorece a conversão dos reagentes quando o catalisador L800 é aplicado na RSM.

Figura 27 – Perfil de TPSR do catalisador L800.



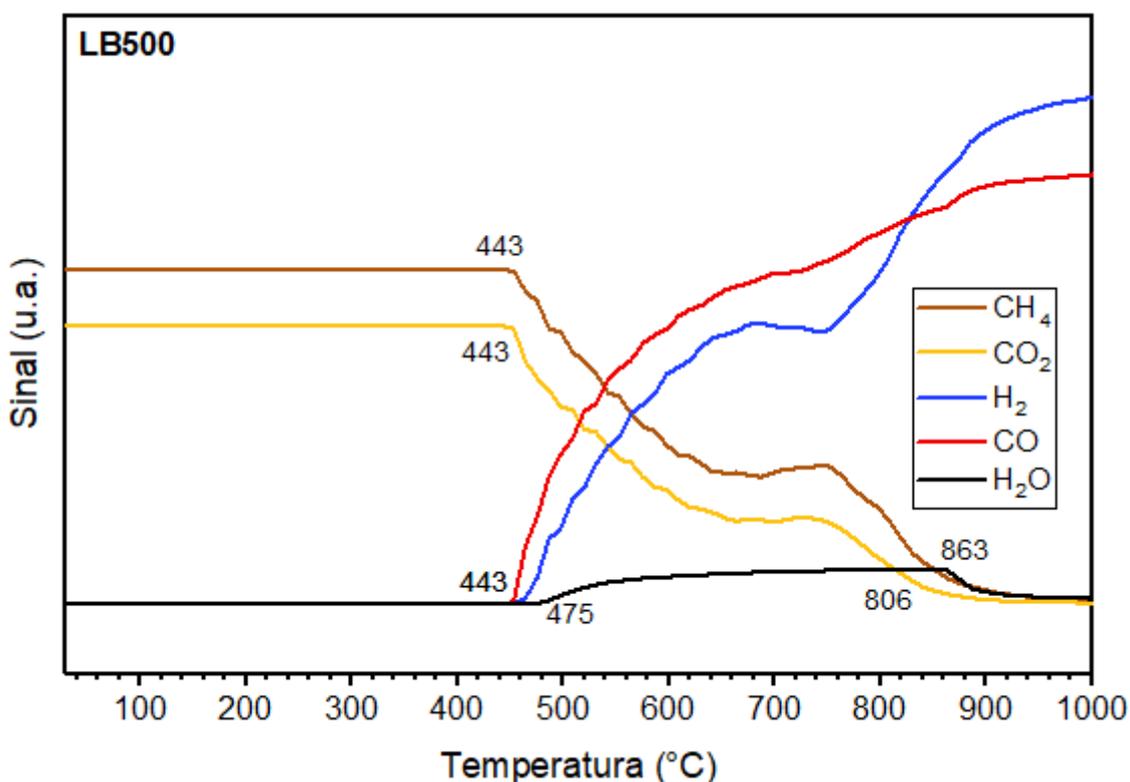
O perfil de TPSR do catalisador LB500 (Figura 28) é um pouco diferente dos anteriores. Para esse catalisador, a temperatura na qual começa a ocorrer a RSM é 443 °C, cerca de 130 °C acima do observado para os catalisadores L500 e L800. Percebe-se também a formação de água a 475 °C, cerca de 90 °C acima dos catalisadores sem carbonato de bário.

Além disso, o ápice da formação de água é em 806 °C, cerca de 180 °C acima do verificado nos perfis de TPSR de L500 e L800. Adicionalmente, observa-se que a

formação de água continua num patamar relativamente alto até cerca de 863 °C, quando o sinal começa a cair bruscamente.

De uma forma geral, observa-se que um aumento da temperatura provoca um aumento da conversão dos reagentes, como é observado nos perfis de TPSR dos outros catalisadores.

Figura 28 – Perfil de TPSR do catalisador LB500.

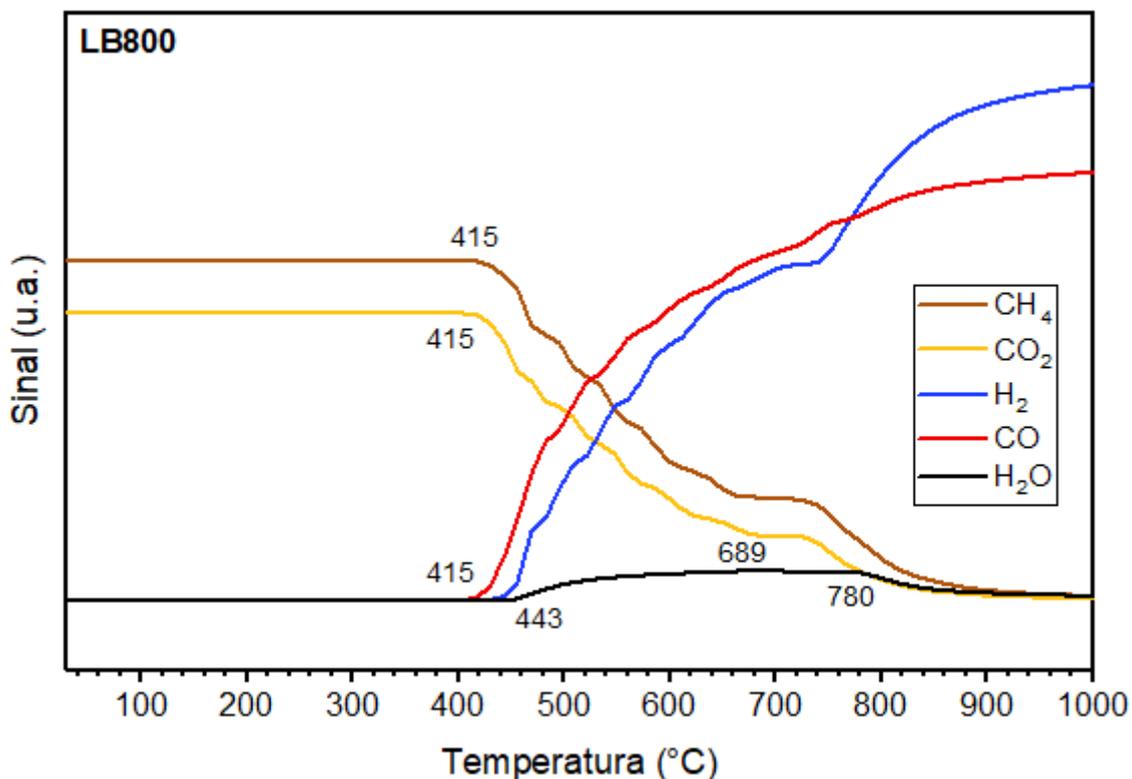


A Figura 29 mostra o perfil de TPSR do catalisador LB800. Para esse catalisador, o início da conversão dos reagentes e formação dos produtos da RSM ocorreu em 415 °C, 100 °C acima dos catalisadores L500 e L800, mas cerca de 30 °C abaixo do catalisador LB500. Com relação à formação de água, o aumento do sinal foi observado a partir de 443 °C, valor intermediário ao observado entre os catalisadores sem carbonato de bário e o catalisador LB500.

Além disso, o ápice da formação de água foi em 689 °C; uma diminuição mais acentuada só foi observada em 780 °C. Comparando com LB500, esses últimos dois

valores estão deslocados para temperaturas menores (100 °C, em média). Por fim, observa-se que o aumento da temperatura também favoreceu o aumento da conversão dos reagentes para esse catalisador.

Figura 29 – Perfil de TPSR do catalisador LB800.



Diante dos resultados de TPSR exibidos, pode-se inferir, com base na temperatura inicial de conversão dos reagentes, a seguinte ordem de atividade dos catalisadores: L800 ~ L500 > LB800 > LB500. Adicionalmente, com base nos sinais referentes à produção de H₂O, pode-se propor a mesma ordem para a seletividade dos catalisadores: L800 ~ L500 > LB800 > LB500.

4.5 OXIDAÇÃO COM OXIGÊNIO À TEMPERATURA PROGRAMA (TPO-O₂) PÓS-TPSR

Uma análise preliminar da deposição de coque nos catalisadores foi realizada após as análises de TPSR. Os resultados encontram-se na Figura 30. Para fins de comparação, as áreas sob as curvas foram calculadas e encontram-se na Tabela 8.

Por meio da análise da Tabela 8, tem-se que o catalisador com menor deposição de coque foi LB500, seguido por LB800, L800 e L500, o catalisador com maior deposição de carbono. Portanto, os resultados indicaram que os catalisadores contendo BaCO₃ apresentaram menor deposição de coque (cerca de cinco vezes menos, em média) quando comparados aos catalisadores sem esse promotor.

Uma discussão mais aprofundada e fundamentada a respeito dessas diferenças na formação de carbono é apresentada na seção 4.7, onde são exibidos dados de TPO-O₂ após os testes catalíticos de longa duração.

Figura 30 – Perfis de TPO-O₂ dos catalisadores após TPSR.

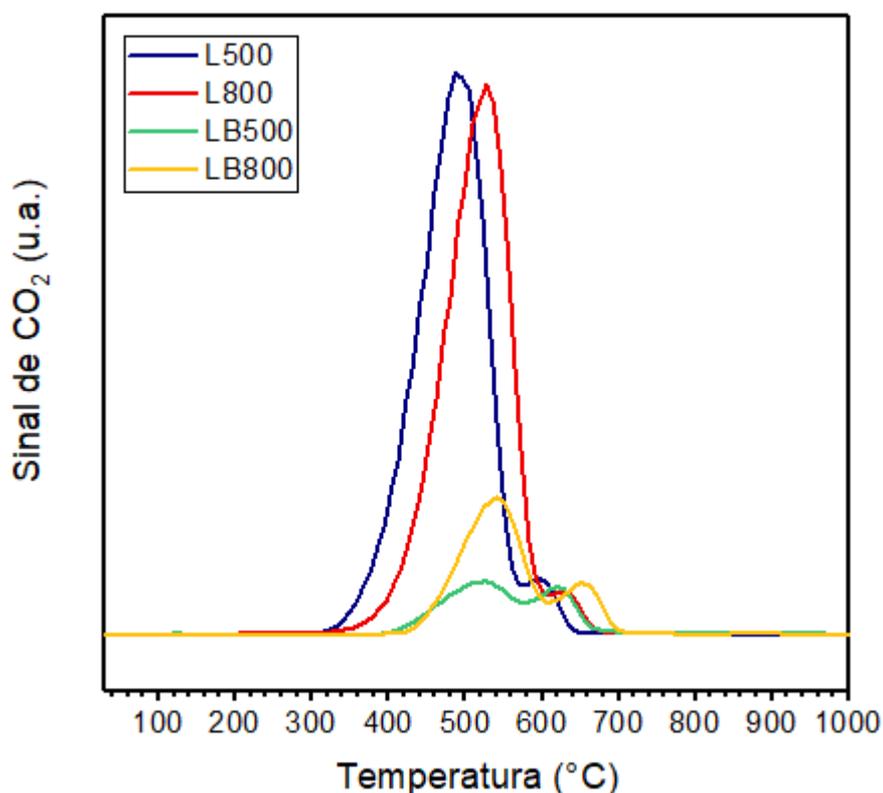


Tabela 8 – Comparativo das áreas sob as curvas mostradas na Figura 30.

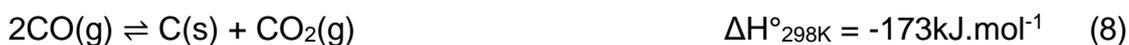
Catalisador	Área	Área relativa
L500	$1,14 \times 10^{-8}$	7,08
L800	$1,05 \times 10^{-8}$	6,52
LB500	$1,61 \times 10^{-9}$	1,00*
LB800	$2,98 \times 10^{-9}$	1,85

*Área relativa baseada no catalisador que apresentou menor área sob a curva.

4.6 TESTE CATALÍTICO DE LONGA DURAÇÃO (18 h)

Os resultados dos testes catalíticos de longa duração (18 h) encontram-se nas Figuras 31 (10 mg de precursor catalítico) e 32 (30 mg de precursor catalítico).

Com o intuito de avaliar melhor os catalisadores quanto à resistência à deposição de coque, a temperatura adotada para realização dos testes (700 °C) baseou-se no estudo de Wang e Lu (1996), que relatam que essa temperatura é propícia para a formação de coque, tanto por meio da reação de decomposição do metano (Equação 7) quanto por meio da reação de Boudouard (Equação 8). O fluxo dos reagentes baseou-se no trabalho de Gomes e colaboradores (2019).



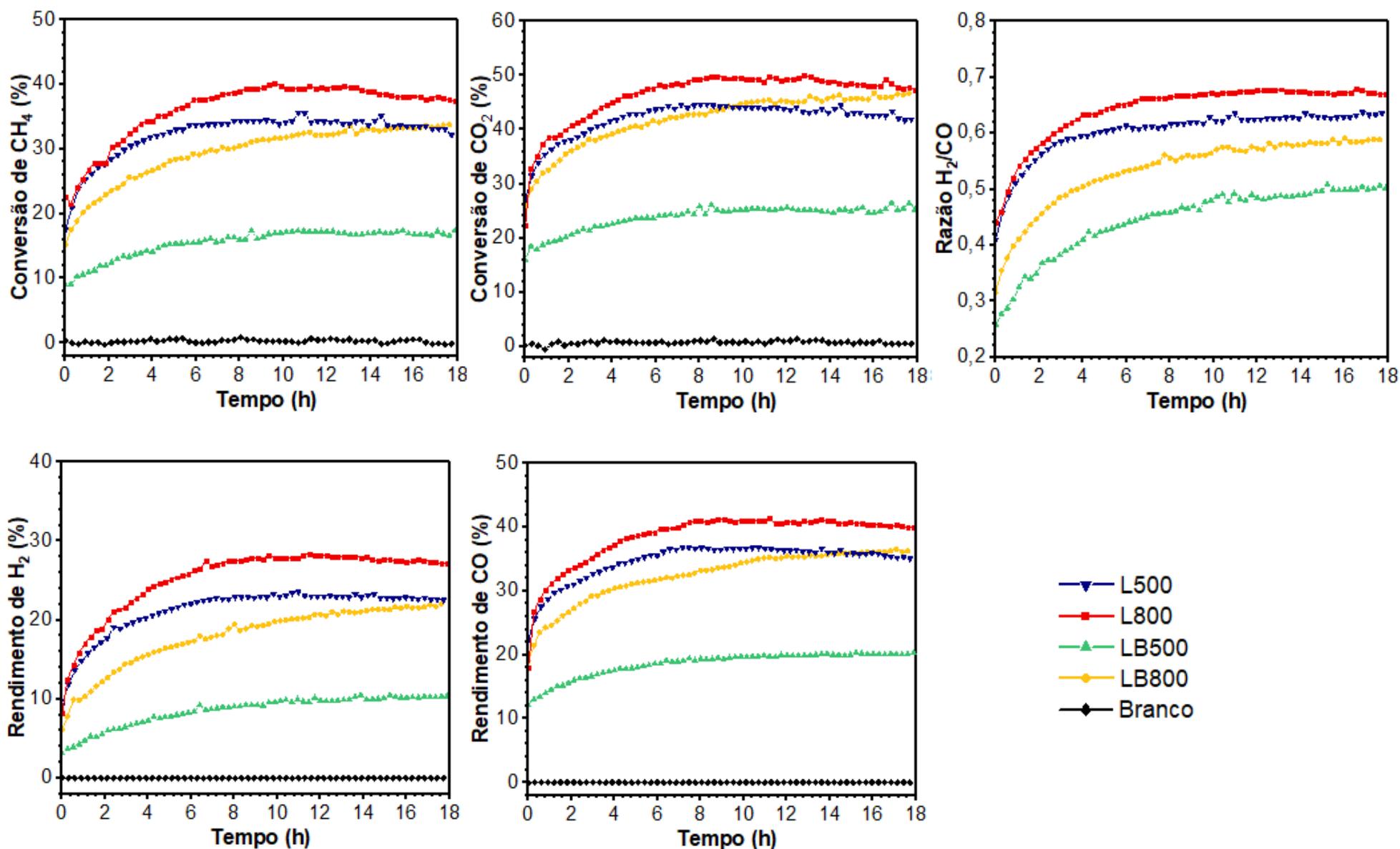
Por meio da Figura 31, percebe-se que não há conversão significativa dos reagentes quando nenhum dos catalisadores é utilizado (branco, reator apenas com quartzo). Além disso, não foi detectada nenhuma formação dos produtos H₂ e CO. Esses resultados indicam que não há influência significativa de reações em fase homogênea nas condições estudadas, corroborando com o que foi observado no perfil de TPSR do branco a 700 °C (Figura 25).

Analisando-se a Figura 31, tem-se que o catalisador mais ativo na conversão de metano, de uma forma geral, foi L800, seguido por L500, LB800 e LB500, que

obteve uma conversão média bem abaixo dos outros três. Entretanto, percebe-se que perto do final do teste, a conversão de metano promovida pelo catalisador LB800 torna-se maior do que a promovida por L500.

Além disso, tem-se que o catalisador L800, em média, é o mais ativo na conversão de dióxido de carbono. L500 inicialmente é o segundo mais ativo, mas aproximadamente na metade do teste (9,4 h) a conversão promovida por esse catalisador torna-se menor do que a de LB800, que chega ao final com uma conversão de CO₂ praticamente igual à de L800. O catalisador LB500, novamente, mostra-se bem abaixo dos outros três.

Figura 31 – Resultados dos testes catalíticos de longa duração utilizando-se 10 mg de precursor.



Condições: T = 700 °C; Fluxo total = 100 mL min⁻¹; Massa de precursor catalítico = 10 mg.

Valores comparativos das conversões média, máxima e final para os quatro catalisadores são apresentados na Tabela 9 e mostram que a diferença nas conversões médias para os três catalisadores mais ativos (L500, L800 e LB800) foi inferior a 7%.

Tabela 9 – Comparativo das conversões de CH₄ e CO₂ nos testes catalíticos de longa duração utilizando-se 10 mg dos precursores.

Catalisador	Conversão de CH ₄ (%)			Conversão de CO ₂ (%)		
	Média	Máxima	Final	Média	Máxima	Final
L500	32,2	35,6	32,3	41,9	46,6	41,9
L800	36,2	40,1	37,5	46,3	49,9	47,1
LB500	15,5	17,4	17,4	23,7	26,5	25,2
LB800	29,4	33,8	33,8	42,0	46,7	46,7
Branco	0,4	0,8	0,1	0,7	1,4	0,4

Uma análise geral dos parâmetros apresentados na Figura 31 e dos dados exibidos na Tabela 9 mostra dois perfis diferentes para os quatro catalisadores. Os catalisadores sem carbonato de bário (L500 e L800) tiveram um tempo de indução relativamente curto, cerca de 6 – 8 h. Esse período de indução é relatado na literatura (ver Figura 12) e é atribuído à formação da espécie La₂O₂CO₃, após reação do suporte La₂O₃ com o gás CO₂, conforme Equação 27 (ZHANG et al., 1996).



Por outro lado, os catalisadores contendo carbonato de bário apresentaram um período de indução muito maior. LB800, por exemplo, continuava a aumentar a conversão dos reagentes ao final do teste, não sendo possível estabelecer o tempo de indução para esse catalisador.

As menores conversões para os catalisadores contendo BaCO₃ podem estar relacionadas ao aumento da basicidade do catalisador devido à adição desse promotor. Essa proposta está de acordo com estudos relatados na literatura, que reportam que o aumento da basicidade pode diminuir a atividade de catalisadores aplicados na RSM (HORIUCHI et al., 1996; LUNA E IRIARTE, 2009; ALIPOUR, REZAEI E MESHKANI, 2013; GOMES et al., 2019).

No geral, a ordem dos rendimentos de H₂ e CO para os catalisadores foi L800 > L500 > LB800 > LB500. Com relação às razões H₂/CO, a ordem geral foi L800 > L500 > LB800 > LB500 do começo ao final do teste. As razões após 18 h, foram, respectivamente, 0,67, 0,63, 0,59 e 0,50.

As menores razões H₂/CO para os catalisadores com carbonato de bário (LB500 e LB800) estão de acordo com os perfis de TPSR. O aumento no sinal da água para esses catalisadores foi mais significativo do que para L500 e L800, o que é um indicativo de que esse produto está sendo formado em maior quantidade; pode-se propor, então, que a RWGS (Equação 6) está sendo mais favorecida para os catalisadores contendo BaCO₃, o que ocasiona maior consumo do gás hidrogênio e maior formação do gás monóxido de carbono, causando diminuição da razão H₂/CO.



A temperatura de calcinação dos precursores catalíticos parece ter influência sobre a performance dos catalisadores. LB800 e L800, calcinados a 800 °C, apresentaram conversões, rendimentos e razões mais elevados quando comparados aos respectivos pares LB500 e L500, calcinados a 500 °C. Essa influência foi mais significativa para os catalisadores contendo BaCO₃.

Parte da explicação para esse comportamento pode estar relacionada à diferença no tamanho médio das partículas de níquel em cada catalisador. Os catalisadores calcinados a 800 °C apresentaram tamanho médio de cristais menores do que os calcinados a 500 °C (Tabela 7). Quanto menor o tamanho das partículas, maior a tendência à dispersão do níquel sobre o óxido de lantânio, o que contribui para uma maior atividade catalítica.

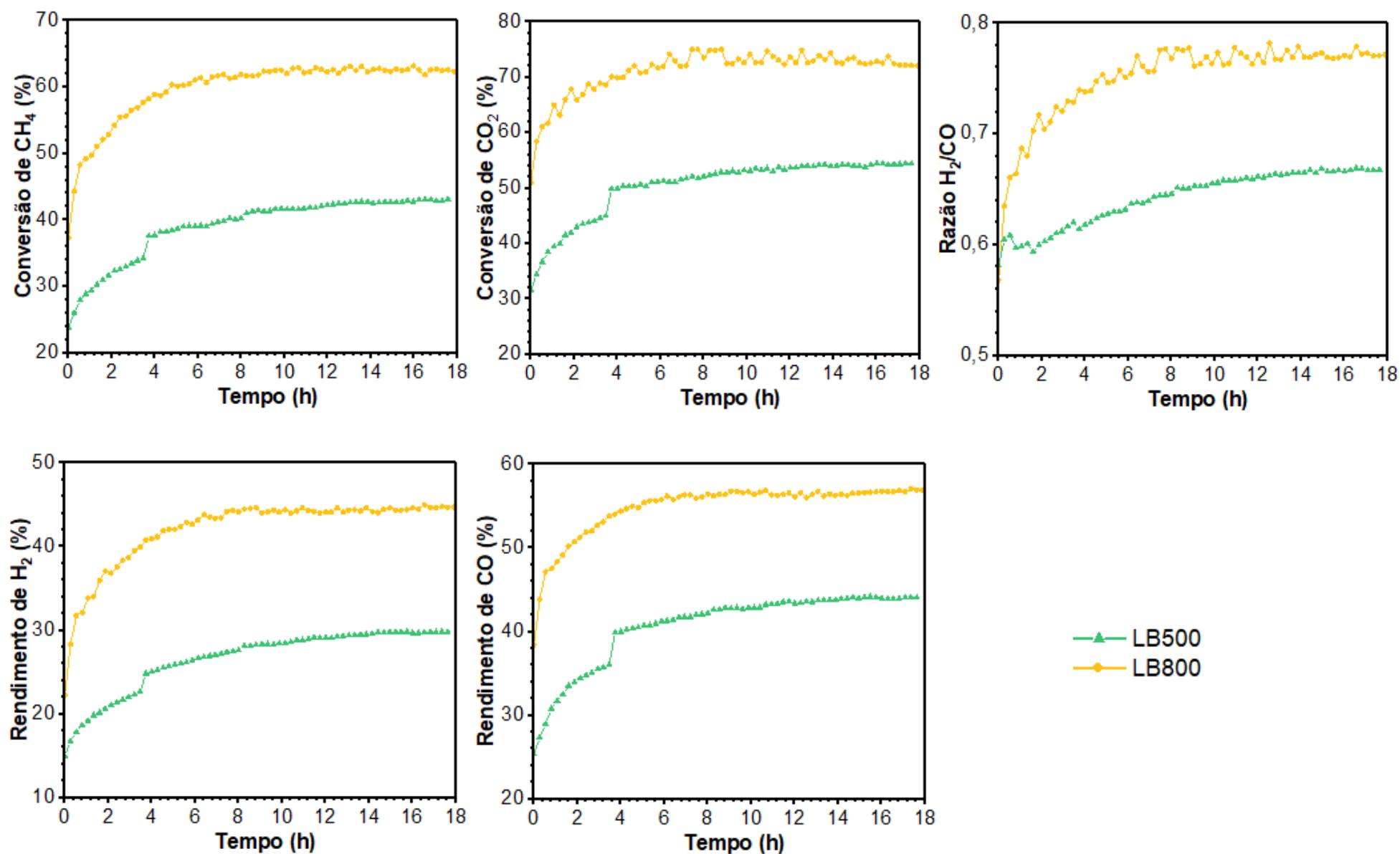
Por fim, de acordo com a Figura 31 e a Tabela 9, pode-se propor que os catalisadores contendo BaCO_3 apresentaram maior estabilidade na RSM a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Essa hipótese baseia-se no fato de que as conversões para os catalisadores L500 e L800 apresentaram um pico em algum momento e depois começaram a cair (L500 chegou a perder quase 5% de conversão de CO_2 , por exemplo), enquanto que LB500 e LB800 não mostraram nenhuma perda de atividade significativa durante o teste. A principal proposta para essa distinção na estabilidade é a diferença na formação de coque em cada catalisador, que será discutida na seção 4.7.

Os testes catalíticos de longa duração também foram realizados utilizando-se 30 mg dos precursores catalíticos. Espera-se que uma maior quantidade de catalisador leve a maiores conversões dos reagentes. Como consequência, o catalisador tende a estar sujeito a uma maior deposição de coque. Sendo assim, o teste catalítico realizado nessas condições permite avaliar melhor a estabilidade relativa dos catalisadores, pois a diferença bruta de coque depositado tende a ser maior.

Os TPOs preliminares pós-TPSR (Figura 30) indicaram que os catalisadores sem carbonato de bário tendem a formar mais coque do que aqueles com a presença desse promotor. No caso dos testes catalíticos de longa duração (30 mg), a diferença foi muito acentuada: os catalisadores L500 e L800 formaram tanto coque que desativaram logo no começo dos testes, entupindo o reator e bloqueando a passagem dos gases reagentes, o que ocasionou vazamentos. Apesar disso, os testes prosseguiram até o final (18 h).

Os testes dos catalisadores L500 e L800 foram repetidos por 18 h e os mesmos resultados foram observados. Sendo assim, utilizando-se 30 mg dos precursores, não foram obtidos dados confiáveis (devido aos vazamentos) para os catalisadores L500 e L800; por isso, apenas os resultados dos testes de LB500 e LB800 são apresentados na Figura 32.

Figura 32 – Resultados dos testes catalíticos de longa duração utilizando-se 30 mg de precursor.



Condições: T = 700 °C; Fluxo total = 100 mL min⁻¹; Massa de precursor catalítico = 30 mg.

Os catalisadores LB500 e LB800 não apresentaram nenhuma perda significativa na atividade catalítica, como mostrado na Figura 32, o que reforça a ideia de que são mais estáveis do que L500 e L800 na RSM. Os resultados detalhados das conversões, rendimentos e razões H₂/CO após 18 h de teste são mostrados na Tabela 10. Por meio da tabela e da figura, nota-se, como era esperado, que as conversões dos reagentes aumentaram significativamente com o aumento da massa dos precursores catalíticos.

Os resultados expostos na Tabela 10 também mostram que as razões H₂/CO dos catalisadores LB500 e LB800 foram maiores do que nos testes utilizando-se 10 mg dos precursores catalíticos. No caso de LB800, essa razão superou todas as observadas nos testes com 10 mg, inclusive as razões dos catalisadores sem BaCO₃.

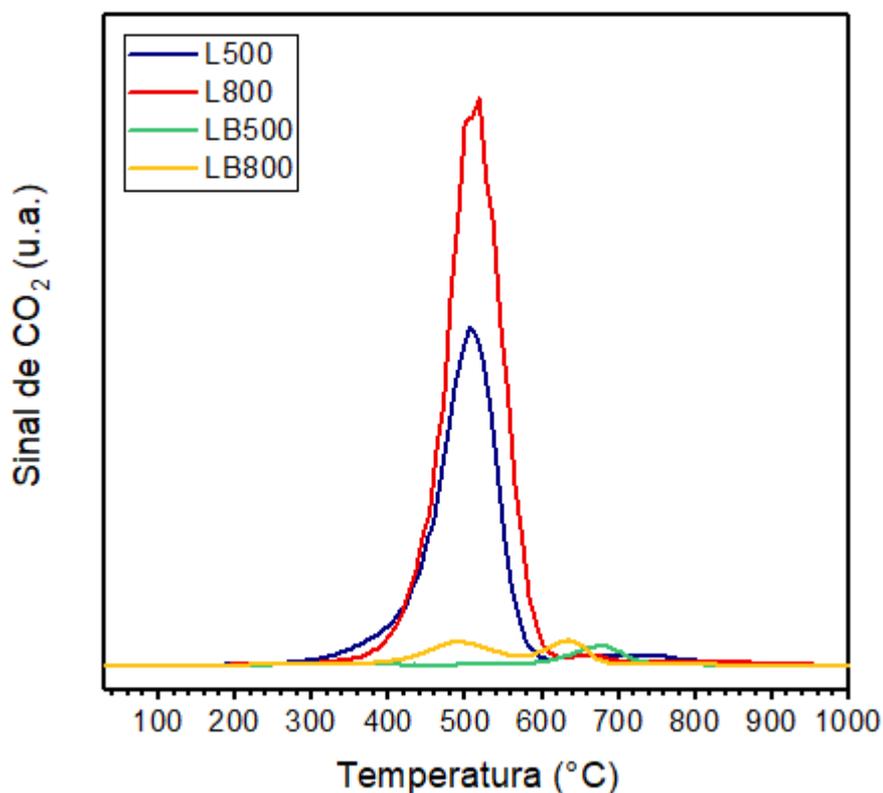
Tabela 10 – Comparativo dos parâmetros dos testes catalíticos de longa duração utilizando-se 30 mg de precursor.

	Catalisador LB500	Catalisador LB800
Conversão de CH ₄ (%)	43,1	62,5
Conversão de CO ₂ (%)	54,4	72,2
Rendimento de H ₂ (%)	29,8	44,7
Rendimento de CO (%)	44,1	56,9
Razão H ₂ /CO	0,67	0,77

4.7. TPO PÓS-TESTE CATALÍTICO DE LONGA DURAÇÃO

Os resultados dos TPOs realizados após os testes catalíticos de longa duração encontram-se nas Figuras 33 (após testes utilizando-se 10 mg de precursor) e 34 (após testes utilizando-se 30 mg de precursor). O objetivo das análises é verificar a quantidade de carbono depositada em cada catalisador após 18 h e avaliar comparativamente o efeito da adição de BaCO₃ na deposição de coque.

Figura 33 – Perfis de TPO-O₂ dos catalisadores após testes catalíticos de longa duração (10 mg de precursor catalítico).



Analisando-se comparativamente os sinais de CO₂ apresentados na Figura 33, tem-se que os catalisadores L500 e L800 apresentam picos de CO₂ muito mais intensos do que os correspondentes LB500 e LB800. A área sob a curva de cada TPO foi integrada e os resultados são exibidos na Tabela 11. Além disso, as massas dos sistemas após os testes catalíticos de longa duração encontram-se na mesma tabela.

Tabela 11 – Comparativo das massas e áreas sob as curvas mostradas na Figura 33.

Catalisador	Massa	Área	Área relativa
L500	43,1 mg	$1,46 \times 10^{-8}$	14,60
L800	46,7 mg	$2,24 \times 10^{-8}$	22,40
LB500	40,0 mg	$1,00 \times 10^{-9}$	1,00*
LB800	40,3 mg	$2,14 \times 10^{-9}$	2,14

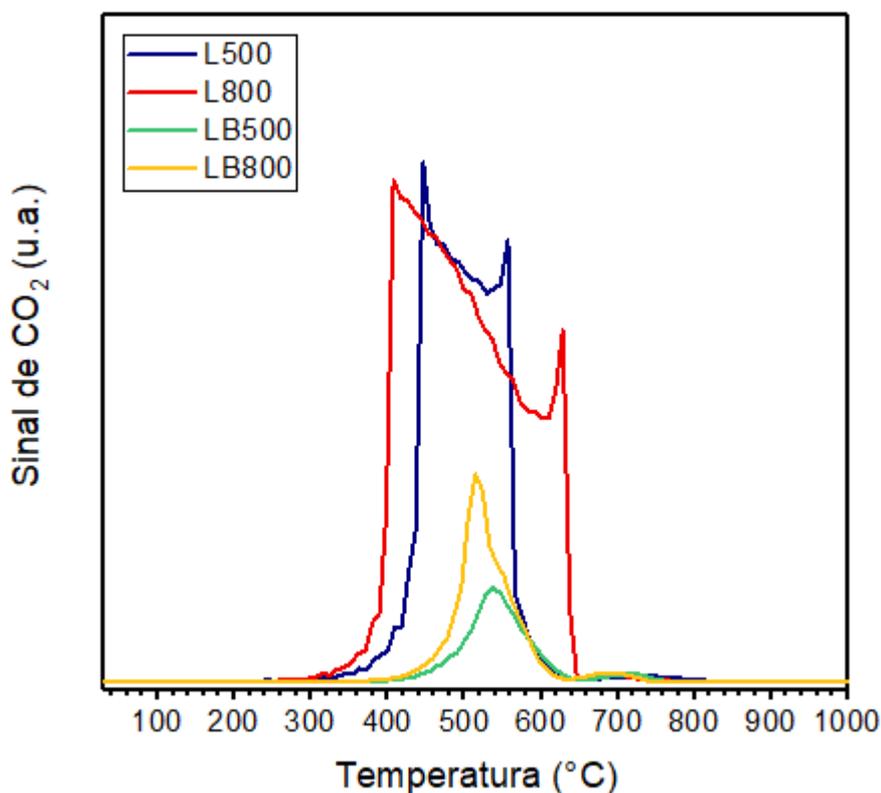
*Área relativa baseada no catalisador que apresentou menor área sob a curva.

Por meio da análise da Tabela 11, tem-se que o catalisador L500 apresentou uma área 1360% maior do que LB500. Por outro lado, L800 apresentou uma área 947% maior do que LB800. Esses resultados sugerem que muito mais coque foi depositado nos catalisadores sem a presença de BaCO_3 . Parte dessa diferença pode ser explicada em termos da diferença de conversão dos reagentes verificada para cada par de catalisadores, principalmente no caso de L500 e LB500.

No entanto, as diferenças nas conversões exibidas por L800 e LB800 não foram tão significativas. Além disso, L500 e LB800 apresentaram atividades semelhantes e o valor das áreas mostra-se bem diferente, o que sugere que outro fator está influenciando na quantidade de coque depositada nos catalisadores.

A Figura 34 mostra as análises de TPO- O_2 após os testes catalíticos de longa duração utilizando-se 30 mg dos precursores. Como era de se esperar, os catalisadores L500 e L800 apresentaram picos de CO_2 mais intensos do que LB500 e LB800.

Figura 34 – Perfis de TPO-O₂ dos catalisadores após testes catalíticos de longa duração (30 mg de precursor catalítico).



A Tabela 12 mostra o valor das áreas sob as curvas da Figura 34 e as respectivas massas de cada sistema após o teste catalítico de longa duração (30 mg). Como é mostrado na tabela, os sistemas com os catalisadores L500 e L800 apresentaram massas muito maiores do que os correspondentes LB500 e LB800. Comparativamente, isso indica que muito mais coque foi depositado nos catalisadores sem o promotor BaCO₃.

Tabela 12 – Comparativo das massas e áreas sob as curvas mostradas na Figura 34.

Catalisador	Massa	Área	Área relativa
L500	157,3 mg	$7,76 \times 10^{-8}$	6,63
L800	200,9 mg	$1,19 \times 10^{-7}$	10,17
LB500	119,5 mg	$1,17 \times 10^{-8}$	1,00*
LB800	123,6 mg	$1,86 \times 10^{-8}$	1,59

*Área relativa baseada no catalisador que apresentou menor área sob a curva.

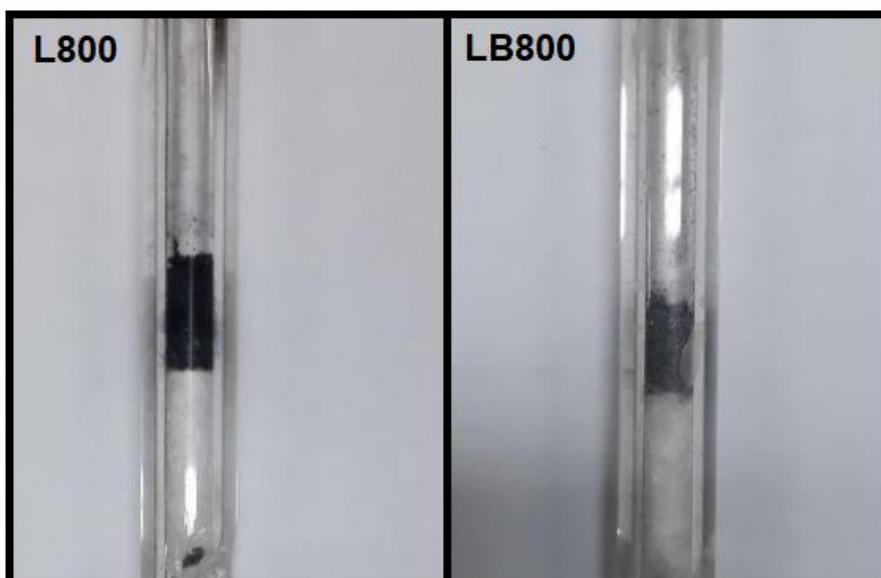
Apesar das áreas sob as curvas apresentadas na Tabela 12 também indicarem maior deposição de coque nos catalisadores L500 e L800, os valores das áreas para esses catalisadores poderiam ser muito maiores.

Como a quantidade de coque depositada em L500 e L800 foi muito grande, o fluxo e a concentração de oxigênio durante a análise de TPO-O₂ não foi suficiente para oxidar a maior parte do carbono a CO₂. Com o oxigênio limitado, a oxidação parcial do carbono (que necessita de menos O₂, como indicado pela estequiometria da Equação 40), foi favorecida, com formação majoritária de CO. O Apêndice mostra os perfis de TPO-O₂ completos de L800 e LB800 para ilustração.



Por fim, a Figura 35 mostra fotos dos catalisadores L800 e LB800 após os testes catalíticos de longa duração utilizando-se 30 mg de precursor catalítico.

Figura 35 – Reatores com os catalisadores L800 e LB800 após os testes catalíticos de longa duração utilizando-se 30 mg dos precursores.



Percebe-se visualmente que o sólido resultante do teste com o catalisador L800 é mais escuro e está em maior quantidade, como resultado da maior deposição de coque. Além disso, o sólido resultante em L800 mostrou-se muito compacto, motivo pelo qual entupiu o reator e impediu a passagem dos gases reagentes, como dito anteriormente. O mesmo aspecto foi observado para o sistema pós-teste contendo o catalisador L500.

Diante dos resultados expostos, é razoável afirmar que o BaCO_3 influencia diretamente na quantidade de coque depositada nos catalisadores LB500 e LB800. A literatura relata que carbonatos de metais alcalinos terrosos podem catalisar a oxidação do carbono por meio do ciclo carbonato-óxido, conforme as reações representadas pelas Equações 41 e 42 (MCKEE, 1983; PÉREZ-FLORINDO; CAZOZLA-AMORÓS; LINARES-SOLANDO, 1993).



Ersolmaz e Falconer (1986) relataram que o carbonato de bário pode atuar como catalisador e promover a gaseificação do carbono. Os autores propuseram que o BaCO_3 reage com o carbono produzindo CO e BaO. Sendo assim, pode-se propor que o carbonato de bário atua oxidando o coque depositado nos catalisadores por meio da reação representada pela Equação 43, e é regenerado ao reagir com o CO_2 do meio, conforme reação representada pela Equação 44.



Para confirmar se essa proposta está coerente, seria necessário acompanhar a evolução do teste catalítico de longa duração com o auxílio de alguma técnica que permitisse identificar as espécies presentes em tempo real, como DRX ou FTIR *in situ*.

No entanto, a análise comparativa do tempo de indução dos catalisadores com ou sem BaCO_3 (Figura 31) parece estar de acordo com o ciclo descrito pelas Equações 43 e 44, pois a regeneração de BaCO_3 pode estar retardando o surgimento da espécie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (por meio da reação do La_2O_3 com CO_2 , Equação 27), tornando os tempos de indução dos catalisadores LB500 e LB800 maiores quando comparados aos de L500 e L800.

Adicionalmente, a constante regeneração de BaCO_3 parece influenciar também a conversão de dióxido de carbono. Como exemplo, pode-se citar a diferença nas conversões entre CH_4 e CO_2 para os catalisadores LB800 e L800. Analisando-se os dados da Tabela 9, tem-se que, ao final do teste a diferença entre a conversão de CO_2 e CH_4 para o catalisador LB800 é de 12,1%, enquanto que para o catalisador L800 esse valor é de 9,6%. O consumo de CO_2 por meio da reação representada na Equação 44 pode estar contribuindo para essa maior diferença nas conversões do catalisador LB800.

Capítulo 5

5 CONCLUSÕES

As análises de DRX mostraram que a adição de BaCO_3 não altera de forma significativa as fases presentes nos precursores e nos catalisadores. Os difratogramas do suporte em diferentes situações indicaram que La_2O_3 pode converter-se em $\text{La}(\text{OH})_3$ sob atmosfera ambiente ou durante a síntese, ao reagir com moléculas de água.

As análises termogravimétricas indicaram que a adição do promotor não afeta expressivamente os processos de perda de massa decorrentes da calcinação dos precursores catalíticos.

Os perfis de TPR- H_2 apresentados permitiram inferir que, para precursores calcinados à mesma temperatura, as reações envolvidas no processo de redução são as mesmas. Entretanto, no comparativo entre L800 e LB800, as temperaturas dos picos de redução do precursor com BaCO_3 foram deslocadas para valores mais elevados, indicando uma interação metal-suporte mais forte para esse precursor.

Os perfis de TPSR dos catalisadores mostraram que todos são ativos na RSM; de uma forma geral, observou-se que os catalisadores sem BaCO_3 tendem a ser mais ativos. A formação de água, provavelmente por meio da reação RWGS, foi observada para todos os catalisadores, porém com maior intensidade para os catalisadores contendo BaCO_3 . Adicionalmente, verificou-se que temperaturas mais elevadas tendem a inibir essa reação indesejada.

Os testes catalíticos de longa duração permitiram avaliar a atividade e a estabilidade dos catalisadores na RSM. Por meio dos dados apresentados para os testes com 10 mg de precursor catalítico, foi possível inferir que os catalisadores contendo BaCO_3 mostraram-se mais resistentes à desativação, motivo pelo qual não apresentaram nenhuma perda de atividade catalítica durante o teste.

A partir dos dados dos testes catalíticos também foi possível inferir que a temperatura de calcinação dos precursores afeta a performance dos catalisadores na RSM. Uma temperatura de calcinação mais elevada (800 °C) produziu catalisadores mais ativos. Essa diferença foi atribuída aos tamanhos relativamente menores dos cristais de níquel quando se empregou uma temperatura da calcinação maior.

Os resultados das análises de TPO-O₂ realizadas neste trabalho sugerem uma mesma conclusão, de modo que é possível inferir que os catalisadores contendo BaCO₃ tendem a ser mais resistentes à deposição de coque. Essa maior resistência foi atribuída ao ciclo envolvendo as espécies BaCO₃-BaO, que permite gaseificar o coque, formando CO por meio da reação do carbonato de bário com o carbono.

Os testes catalíticos de longa duração realizados utilizando-se 30 mg de precursor permitiram embasar melhor a hipótese de que os catalisadores com BaCO₃ são mais resistentes e estáveis. Os catalisadores sem esse promotor desativaram completamente em poucas horas de reação, enquanto os catalisadores com carbonato de bário permaneceram ativos, com valores percentuais de conversões relativamente altos e sem perda significativa de atividade.

Capítulo 6

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Caracterizar os catalisadores por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para investigar a morfologia dos materiais e realizar o mapeamento das espécies químicas. O intuito maior para realização dessas análises é averiguar a distribuição do BaCO_3 nos catalisadores de níquel e lantânio, a fim de discutir como o promotor pode, em termos morfológicos, afetar a performance catalítica.

Realizar análises de adsorção química de H_2 , para determinação da área metálica e dispersão das partículas de níquel sobre o suporte.

Aplicar o método de refinamento de Rietveld aos difratogramas de DRX dos precursores e dos catalisadores para quantificar as fases presentes. Além disso, o refinamento também permitirá a obtenção de valores de tamanho médio de cristais de níquel mais confiáveis.

Realizar ciclos de testes catalíticos pós-regeneração para avaliar o efeito da adição de BaCO_3 na regeneração dos catalisadores.

Caracterizar os catalisadores após testes catalíticos de longa duração por Espectroscopia Raman, com o intuito de avaliar o tipo de carbono depositado em cada catalisador.

Realizar novas sínteses, propondo outras rotas sintéticas e outros carbonatos de metais alcalinos terrosos, a fim de se obter catalisadores mais ativos e mais resistentes à deposição de coque na RSM.

REFERÊNCIAS

- ABDULRASHEED, A. et al. A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 108, p. 175–193, 2019.
- ALBARAZI, A.; GÁLVEZ, M. E.; DA COSTA, P. Synthesis strategies of ceria–zirconia doped Ni/SBA-15 catalysts for methane dry reforming. **Catalysis Communications**. v. 59, p. 108–112, 2015.
- AL-FATESH, A. S. A.; FAKEEHA, A. H. Effects of calcination and activation temperature on dry reforming catalysts. **Journal of Saudi Chemical Society**. v. 16, p. 55–61, 2012.
- ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 20, p. 2858–2863, 2014.
- ALVERO, R. et al. Lanthanide oxides: preparation and ageing. **Journal of the Chemical Society**. v. 1, p. 87–91, 1984.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2019**, 2019.
- APARICIO, P. F. et al. Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 202, p. 183–196, 2000.
- ARAMOUNI, N. A. K. et al. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 82, p. 2570–2585, 2017.
- ARGYLE, M.; BARTHOLOMEW, C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. **Catalysts**. v. 5, p. 145–269, 2015.
- ARORA, S.; PRASAD, R. An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. **RSC Advances**. v. 6, p. 108668–108688, 2016.
- ARVANITIDIS, I.; SICHE, D.; SEETHARAMAN, S. A study of the thermal decomposition of BaCO₃. **Metallurgical and Materials Transactions B**. v. 27, p. 409–416, 1996.
- ASENCIOS, Y. J. O.; ASSAF, E. M. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO–MgO–ZrO₂ catalyst: Effect of nickel content. **Fuel Processing Technology**. v. 106, p. 247–252, 2013.
- ASHOK, A. et al. Cellulose assisted combustion synthesis of porous Cu–Ni nanopowders. **RSC Advances**. v. 5, p. 28703–28712, 2015.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Landfill Gas Primer: An Overview for Environmental Health Professionals**, 2001. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/HAC/landfill/html/intro.html>>. Acesso em 30 nov. 2019.

BERNAL, S. et al. Study of some aspects of the reactivity of La_2O_3 with CO_2 and H_2O . **Journal of Materials Science**. v. 20, p. 537–541, 1985.

BP. **BP Statistical Review of World Energy**, 2019.

BRADFORD, M. C. J; VANNICE, M. A. CO_2 Reforming of CH_4 . **Catalysis Reviews**. v. 41, p. 1–42, 1999.

BRAIDY, N. et al. Activation mechanism and microstructural evolution of a YSZ/Ni-alumina catalyst for dry reforming of methane. **Catalysis Today**. v. 291, p. 99–105, 2017.

BROCKNER, W.; EHRHARDT, C.; GJIKAJ, M. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. **Thermochimica Acta**. v. 456, p. 64–68, 2007.

CARVALHO, L. S. et al. Preparation and characterization of Ru/MgO- Al_2O_3 catalysts for methane steam reforming. **Catalysis Today**. v. 142, p. 52–60, 2009.

CHEN, G. et al. Investigation of BaCO_3 Powders Synthesized by Microwave Homogeneous Precipitation. **High Temperature Materials and Processes**. v. 34, p. 1–8, 2015.

CORNILS, B.; HERRMANN, W. A. **Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Three Volumes**. 2^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. (v. 1)

DJINOVIĆ, P. et al. Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni–Co bimetallic catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 125, p. 259–270, 2012.

ELVIDGE, C. D. et al. The potential role of natural gas flaring in meeting greenhouse gas mitigation targets. **Energy Strategy Reviews**. v. 20, p. 156–16, 2018.

ERSOLMAZ, C.; FALCONER, J. L. Catalyzed carbon gasification with $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$. **Fuel**. v. 65, p. 400–406, 1986.

FAN, J. et al. Comparative exergy analysis of chemical looping combustion thermally coupled and conventional steam methane reforming for hydrogen production. **Journal of Cleaner Production**. v. 131, p. 247–258, 2016.

FAN, M. S.; ABDULLAH, A. Z.; BHATIA, S. Utilization of greenhouse gases through carbon dioxide reforming of methane over Ni–Co/MgO– ZrO_2 : Preparation,

characterization and activity studies. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 100, p. 365–377, 2010.

FENG, J. et al. Calcination temperature effect on the adsorption and hydrogenated dissociation of CO₂ over the NiO/MgO catalyst. **Fuel**. v. 109, p. 110–115, 2013.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 1^a ed. Orgal-Orlando & Ca., Porto, 1989.

FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst deactivation. **Catalysis Today**. Milão, v. 52, n. 2-3, p. 165–181, 1999.

FRAENKEL, D.; LEVITAN, R.; LEVY, M. A solar thermochemical pipe based on the CO₂-CH₄ (1:1) system. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 11, p. 267–277, 1986.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. **Journal of Power Sources**. v. 87, p. 28–38, 2000.

GALLEGO, G. S. et al. CO₂ reforming of CH₄ over La–Ni based perovskite precursors. **Applied Catalysis A: General**. v. 311, p. 164–171, 2006.

GARCÍA-DIÉGUEZ, M. et al. Characterization of alumina-supported Pt, Ni and PtNi alloy catalysts for the dry reforming of methane. **Journal of Catalysis**. v. 274, p. 11–20, 2010.

GHONEIM, S. A.; SALAMONY, R. A.; TEMTAMY, S. A. Review on Innovative Catalytic Reforming of Natural Gas to Syngas. **World Journal of Engineering and Technology**. v. 4, p. 116-139, 2016.

GOMES, I. V. S. **Compostos de coordenação como catalisadores em reações de hidroformilação**. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

GOMES, R. et al. Dry Reforming of Methane over NiLa-Based Catalysts: Influence of Synthesis Method and Ba Addition on Catalytic Properties and Stability. **Catalysts**. v. 9, p. 313–327, 2019.

HAN, J. W. et al. Uncoupling the size and support effects of Ni catalysts for dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 203, p. 625–632, 2017.

HAO, Z. et al. Characterization of aerogel Ni/Al₂O₃ catalysts and investigation on their stability for CH₄-CO₂ reforming in a fluidized bed. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p. 113–121, 2009.

HAO, Z. et al. Fluidization characteristics of aerogel Co/Al₂O₃ catalyst in a magnetic fluidized bed and its application to CH₄–CO₂ reforming. **Powder Technology**. v. 183, p. 46–52, 2008.

HASSAN, N. E. et al. Low temperature dry reforming of methane on rhodium and cobalt based catalysts: Active phase stabilization by confinement in mesoporous SBA-15. **Applied Catalysis A: General**. v. 520, p. 114–12, 2006.

HORIUCHI, T. et al. Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**. v. 144, p. 111–120, 1996.

HORVÁTH, A. et al. 2011. Methane dry reforming with CO₂ on CeZr-oxide supported Ni, NiRh and NiCo catalysts prepared by sol–gel technique: Relationship between activity and coke formation. **Catalysis Today**. v. 169, p. 102–111, 2011.

HOU, Z. et al. Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 31, p. 555–561, 2006.

IEA, International Energy Agency. **World Energy Balances**, 2019.

IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. **Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change**. United Kingdom and New York, 2014.

IULIANELLI, A. et al. Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review. **Catalysis Reviews**. v. 58, p. 1–35, 2016.

JANG, W. J. et al. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. **Catalysis Today**. v. 12, p. 786–831, 2018.

JEONG, D. W. et al. The effect of preparation method on the catalytic performance over superior MgO-promoted Ni–Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst for CO₂ reforming of CH₄. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 38, 13649–13654, 2013.

JING, Q. et al. Effective reforming of methane with CO₂ and O₂ to low H₂/CO ratio syngas over Ni/MgO–SiO₂ using fluidized bed reactor. **Energy Conversion and Management**. v. 45, p. 3127–3137, 2004.

JONES, G. et al. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. **Journal of Catalysis**. v. 259, p. 147–160, 2008.

JOZWIAK, W. K.; NOWOSIELSKA, M.; RYNKOWSKI, J. Reforming of methane with carbon dioxide over supported bimetallic catalysts containing Ni and noble metal. **Applied Catalysis A: General**. v. 280, p. 233–244, 2005.

JUAN-JUAN, J.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C.; ILLÁN-GÓMEZ, M. J. Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**. v. 301, p. 9–15, 2006.

KEHRES, J. et al. Dynamical Properties of a Ru/MgAl₂O₄ Catalyst during Reduction and Dry Methane Reforming. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 116, p. 21407–21415, 2012.

LARIMI, A. S.; ALAVI, S. M. Ceria-Zirconia supported Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas. **Fuel**. v. 102, p. 366–371, 2012.

LERCHER, J. A. et al. Design of stable catalysts for methane-carbon dioxide reforming. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 101, p. 463–472, 1996.

LI, D.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals. **Applied Catalysis A: General**. v. 408, p. 1–24, 2011.

LI, X. Diversification and localization of energy systems for sustainable development and energy security. **Energy Policy**. v. 33, p. 2237–2243, 2005.

LI, X. et al. Dry reforming of methane over Ni/La₂O₃ nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 202, p. 683–694, 2017.

LUNA, A. E. C.; IRIARTE, M. E. Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**. v. 343, p. 10–15, 2008.

LUNSFORD, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. **Catalysis Today**. V. 63, p. 165–174, 2000.

LUNTZ, A. C.; WINTERS, H. F. Dissociation of methane and ethane on Pt(110): Evidence for a direct mechanism under thermal conditions. **The Journal of Chemical Physics**. v. 101, p. 10980–10989, 1994.

MALUF, S. S.; ASSAF, E. M. Ni catalysts with Mo promoter for methane steam reforming. **Fuel**. v. 88, p. 1547–1553, 2009.

MATTOS, L. V. et al. Partial oxidation and CO₂ reforming of methane on Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce–ZrO₂ catalysts. **Fuel Processing Technology**. v. 83, p. 147–161, 2003.

MCCARTHY, J. J. et al. S. **Climate Change 2001: Impacts, Adaptation and Vulnerability**. 1^a ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.

MCKEE, D. W. Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon. **Fuel**. v. 62, p. 170–175, 1983.

MILT, V; QUERINI, C; MIRÓ, E. Thermal analysis of $K(x)/La_2O_3$, active catalysts for the abatement of diesel exhaust contaminants. **Thermochemica Acta**. v. 404, p. 177–186, 2003.

MU, Q.; WANG, Y. Synthesis, characterization, shape-preserved transformation, and optical properties of $La(OH)_3$, $La_2O_2CO_3$, and La_2O_3 nanorods. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 509, p. 396–401, 2011.

MURAZA, O.; GALADIMA, A. A review on coke management during dry reforming of methane. **International Journal of Energy Research**. v. 39, p. 1196–1216, 2015.

NAIR, M. M; KALIAGUINE, S. Structured catalysts for dry reforming of methane. **New Journal of Chemistry**. v. 40, p. 4049–4060, 2016.

NEIVA, L. S.; GAMA, L. A study on the characteristics of the reforming of methane: A review. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**. v. 4, p. 119–127, 2010.

NEUMANN, A.; WALTER, D. The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide. **Thermochemica Acta**. v. 445, p. 200–204, 2006.

NIEVA, M. A. et al. Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts. **Chemical Engineering Journal**. v. 235, p. 158–166, 2014.

NIKOO, M. K.; AMIN, N. A. S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. **Fuel Processing Technology**. v. 92, p. 678–691, 2011.

NOOR, Z. Z. et al. An overview for energy recovery from municipal solid wastes (MSW) in Malaysia scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 20, p. 378–384, 2013.

OLIVEIRA, F. J. S; FRANÇA, F. P. Increase in Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons During Bioremediation of Crude Oil-Contaminated Sandy Soil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v. 121, p. 593–603, 2005.

OZKARA-AYDINOGLU, S.; OZENSOY, E.; AKSOYLU, A. E. The effect of impregnation strategy on methane dry reforming activity of Ce promoted Pt/ZrO₂. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 34, p. 9711–9722, 2009.

PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chemical Society Reviews**. v. 43, p. 7813–7837, 2014.

PALMA, V. et al. Experimental and numerical investigations on structured catalysts for methane steam reforming intensification. **Journal of Cleaner Production**. v. 111, p. 217–230, 2016.

PAPADOPOULOU, C.; MATRALIS, H.; VERYKIOS, X. Utilization of Biogas as a Renewable Carbon Source: Dry Reforming of Methane. In: **Energy Sources Catalysis for Alternative Energy Generation**. 1^a ed. Springer Science, 2012. cap 3, p. 57–127.

PEÑA, M. A.; GOMEZ, J. P; FIERRO, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. **Applied Catalysis A: General**. v. 144, p. 7–57, 1996.

PEREÑIGUEZ, R. et al. LaNiO₃ as a precursor of Ni/La₂O₃ for CO₂ reforming of CH₄: Effect of the presence of an amorphous NiO phase. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 123, p. 324–332, 2012.

PÉREZ-FLORINDO, A.; CARZOLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO. CO₂-carbon gasification catalyzed by alkaline-earths: comparative study of the metal-carbon interaction and of the specific activity. **Carbon**. v. 31, p. 493-500, 1993.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Catalytic Steam Reforming. In: **Catalysis, Science and Technology**. 3^a ed. Springer-Verlag, Berlin, 1984. v. 5, cap. 1, p. 3–106.

SAFARIAMIN, M. et al. Dry reforming of methane in the presence of ruthenium-based catalysts. **Comptes Rendus Chimie**, v. 12, p. 748–753, 2009.

SENGODAN, S. et al. Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 82, p. 761–780, 2018.

SOKOLOV, S. et al. Stable low-temperature dry reforming of methane over mesoporous La₂O₃-ZrO₂ supported Ni catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 113, p. 19–30, 2012.

SONG, C. et al. Alternative pathways for efficient CO₂ capture by hybrid processes – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 82, p. 215–231, 2018.

STEINHAUER, B. et al. Development of Ni-Pd bimetallic catalysts for the utilization of carbon dioxide and methane by dry reforming. **Applied Catalysis A: General**. v. 366, p. 333–341, 2009.

STROBEL, R. Unprecedented formation of metastable monoclinic BaCO₃ nanoparticles. **Thermochimica Acta**. v. 445, p. 23–26, 2006.

TANKSALE, A.; BELTRAMINI, J. N.; LU, G. M. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 14, p. 166–182, 2010.

UN, United Nations. Adoption of the Paris Agreement. **Framework Convention on Climate Change**: Conference of the Parties. Twenty-first session, Paris, 30/11–11/12/2015.

UN, United Nations. Department of Economic and Social Affairs, Statistical Office. **Energy Statistics: Definitions, Units of Measure and Conversion Factors**, 1987.

UN, United Nations. Economic and Social Affairs, Population Division. **World Population Prospects 2019: Highlights**, 2019.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Landfill Methane Outreach Program (LMOP): Basic Information about Landfill Gas**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/lmop/basic-information-about-landfill-gas>>. Acesso em 30 nov. 2019.

VISWANATHAN, B. Natural Gas. In: **Energy Sources**. 3^a ed. Elsevier, 2017. cap. 3, p. 59–79.

WANG, B. et al. Advances in methane conversion processes. **Catalysis Today**. v. 285, p. 147–158, 2017.

WANG, H.; RUCKENSTEIN, E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: the effect of support. **Applied Catalysis A: General**. v. 204, p. 143–152, 2000.

WANG, H.; RUCKENSTEIN, E. CO₂ reforming of CH₄ over Co/MgO solid solution catalysts — effect of calcination temperature and Co loading. **Applied Catalysis A: General**. v. 209, p. 207–215, 2001.

WANG, S; LU, G. Q. Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art. **Energy & Fuels**. v. 10, p. 896–904, 1996.

WEI, J.; IGLESIA, E. Mechanism and Site Requirements for Activation and Chemical Conversion of Methane on Supported Pt Clusters and Turnover Rate Comparisons among Noble Metals. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 108, p. 4094–4103, 2004

WMO, World Meteorological Organization. **Greenhouse Gas Bulletin: The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2017**, 2018.

WU, P. et al. Steam reforming of methane to hydrogen over Ni-based metal monolith catalysts. **Catalysis Today**. v. 146, p. 82–86, 2009.

XU, J. et al. Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 34, p. 6646–6654, 2009.

YUSUF, R. O. et al. (2012). Methane emission by sectors: A comprehensive review of emission sources and mitigation methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 5059–5070, 2012.

ZHANG, R. et al. Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**. v. 43, p. 1359–1365, 2015.

ZHANG, S.; WANG, J.; WANG, X. Effect of calcination temperature on structure and performance of Ni/TiO₂-SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane. **Journal of Natural Gas Chemistry**. v. 17, p. 179–183, 2008.

ZHANG, X. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane over Co–BaCO₃ catalysts using CO₂ as oxidant: effects of Co promoter. **Catalysis Letters**. v. 117, p. 140–145, 2007.

ZHANG, Z. et al. Comparative Study of Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas over Ni/La₂O₃ and Conventional Nickel-Based Catalysts. **The Journal of Chemical Physics**. v. 100, p. 744-754, 1996.

ZHOU, L. et al. A novel catalyst with plate-type anodic alumina supports, Ni/NiAl₂O₄/γ-Al₂O₃/alloy, for steam reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**. v. 347, p. 200–207, 2008.

APÊNDICE

As figuras deste apêndice apresentam os perfis completos de TPO-O₂ dos catalisadores L800 e LB800 após os testes catalíticos de longa duração utilizando-se 30 mg dos precursores catalíticos. Por meio das figuras, observa-se que L800 apresenta uma produção muito mais acentuada de CO quando comparado a LB800. Por meio dessa análise, pode-se propor que a comparação das áreas sob as curvas dos sinais de CO₂ não é suficiente para comparar adequadamente a diferença de coque depositada em cada catalisador.

Figura 36 – Perfil de TPO-O₂ completo do catalisador L800 após teste catalítico de longa duração (30 mg de precursor catalítico).

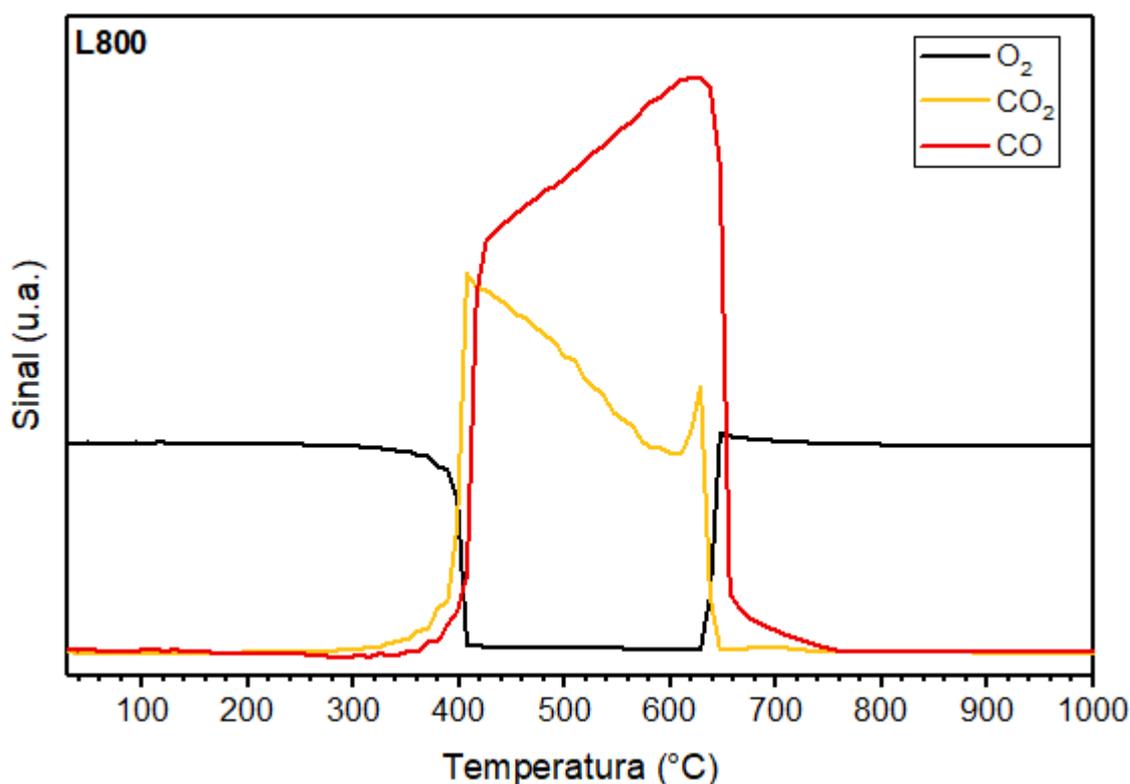


Figura 37 – Perfil de TPO-O₂ completo do catalisador LB800 após teste catalítico de longa duração (30 mg de precursor catalítico).

