



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

TALITA MARIA SILVA DE SOUSA

**ESTUDO DA SÍNTESE DE PRECURSORES CATALÍTICOS
DO TIPO PEROVSKITA LaNiO_3 SUPORTADOS EM SiO_2
APLICADOS NA REFORMA SECA DO METANO**

Salvador
2019

TALITA MARIA SILVA DE SOUSA

**ESTUDO DA SÍNTESE DE PRECURSORES CATALÍTICOS
DO TIPO PEROVSKITA LaNiO_3 SUPORTADOS EM SiO_2
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.

Orientador: Prof. Dra. Soraia Teixeira Brandão

Salvador
2019

Silva de Sousa, Talita Maria
ESTUDO DA SÍNTESE DE PRECURSORES CATALÍTICOS DO
TIPO PEROVSKITA LaNiO_3 SUPORTADOS EM SiO_2 APLICADOS
NA REFORMA SECA DO METANO / Talita Maria Silva de
Sousa. -- Salvador, 2019.
100 f. : il

Orientadora: Soraia Teixeira Brandão.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós Graduação em
Química) -- Universidade Federal da Bahia, Instituto
de Química, 2019.

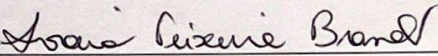
1. Reforma seca do metano. 2. Perovskitas
suportadas. 3. Sílica. I. Brandão, Soraia Teixeira.
II. Título.

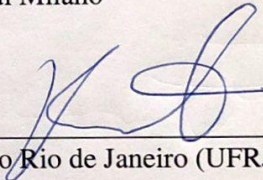
TERMO DE APROVAÇÃO

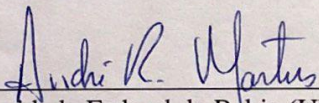
TALITA MARIA SILVA DE SOUSA

“ESTUDO DA SÍNTESE DE PRECURSORES CATALÍTICOS DO TIPO PEROVSKITA
LaNiO₃ SUPORTADOS EM SiO₂ 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 
Doutorado em Engenharia Química, Università degli Studi di Milano
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Robert Newton Silva Henriques Magalhães 
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia da Bahia

Prof. Dr. André Rosa Martins 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Instituto Federal da Bahia

Salvador, 20 de dezembro de 2019.

*Ao meu amado filho Vitor Hugo por ter
mudado o percurso da minha história.*

AGRADECIMENTOS

Enfim chegou o dia, quantas emoções!

Agradeço primeiramente a Deus, na minha forma particular de enxergá-lo, que me concedeu o dom da vida e me deu forças quando minha vontade de desistir se tornou maior do que o sonho de ser mestre.

Ao meu amado filho, Vitor Hugo, meu maior estímulo.

Aos meus pais, Julio e Ana, e meus irmãos, Bruno e João, que sempre me apoiaram e nunca me deixaram nada faltar para que eu pudesse alcançar meus objetivos.

Ao meu marido Fabio, que com amor e muita paciência, sempre esteve ao meu lado, me apoiou, e tornou possível a mudança de cidade, essa vitória é nossa!

À Prof.^a Soraia, pelo acolhimento, confiança e parceria durante a realização desse trabalho, e principalmente, por me deixar fazer parte da família GCP.

Ao Prof. André Martins, por ser esse ser humano incrível que me apoiou desde sempre, eterna gratidão por toda a sua ajuda.

Aos amigos que ganhei (em ordem alfabética para não ter problemas), Ana, Breno, Danillo, Mariana, Pedro e Thiago, quero que saibam o quanto são importantes para mim e o quanto foram fundamentais na realização desse trabalho. Contem comigo sempre.

Ao Team Breno, obrigada pela parceria e pela troca de conhecimento.

À toda família GCP, que tão bem me acolheu e fizeram com que minha nova empreitada se tornasse mais leve. Obrigada por todos os ensinamentos, pela paciência e por todos os momentos de descontração.

Aos grupos de pesquisa LabCat (UFBA), GPMC (UNEB), GPPCM/LCM (IFBA) e LABNANO/CBPF (MCTI), pela parceria e contribuição no desenvolvimento desse trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia pelo apoio financeiro.

À todos que direta ou indiretamente colaboraram comigo nesta etapa, mesmo que seus nomes não tenham sido citados.

“Tudo o que acontece no universo tem uma razão de ser; um objetivo. Nós como seres humanos, temos uma só lição na vida: seguir em frente e ter a certeza de que apesar de às vezes estar no escuro, o sol vai voltar a brilhar.”

Santa Irmã Dulce dos Pobres

SOUSA, Talita Maria Silva de. Estudo da síntese de precursores catalíticos do tipo perovskita LaNiO_3 suportados em SiO_2 aplicados na reforma seca do metano. 101 f. il. 2019. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

RESUMO

Precursores catalíticos do tipo perovskita LaNiO_3 não suportados e suportados em SiO_2 foram preparados pelo método citrato, impregnação via úmida e como proposta desse trabalho, síntese em etapa única com adição do suporte na rota citrato. Posteriormente, caracterizados por TG, FTIR, DRX, Área específica, MEV, MET, TPR- H_2 e avaliados na reforma seca do metano. Resultados de DRX indicaram que a rota citrato foi satisfatória para obtenção da fase perovskita e os difratogramas das amostras reduzidas mostraram a formação do catalisador $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$, e para as amostras suportadas $\text{Ni/La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Verificou-se pelo tamanho médio do cristalito que o suporte promoveu a diminuição da fase metálica. As microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão e os resultados de área superficial e porosidade indicaram que a diferença de síntese entre os materiais suportados gerou diferentes distribuições dos precursores no suporte, bem como, diferentes tamanhos de partícula. Os resultados de TPR – H_2 evidenciaram o efeito significativo do método de síntese e da presença do suporte na redução do Ni. Todos os catalisadores estudados foram ativos para a reforma seca do metano com temperaturas de reação inferiores a fase homogênea. Destacou-se ainda, o efeito do suporte na diminuição da energia de ativação dos reagentes, com temperaturas de reação inferiores a amostra não suportada. A amostra sintetizada em etapa única apresentou os melhores resultados de conversão dos reagentes e rendimentos dos produtos, além da razão H_2/CO próxima a estequiométrica. Além disso, os resultados de TPO também indicaram a eficiência desse catalisador, em virtude da formação de coque 50 vezes menor quando comparada com a amostra de referência, sugerindo que o método de síntese proposto por esse trabalho possibilitou obter um material com alta homogeneidade e com tamanho de partícula e área superficial, adequados para a atividade catalítica.

Palavras-chave: Reforma seca do metano. Perovskitas suportadas. Sílica.

SOUSA, Talita Maria Silva de. Estudo da síntese de precursores catalíticos do tipo perovskita LaNiO_3 suportados em SiO_2 aplicados na reforma seca do metano. 101 f. il. 2019. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

ABSTRACT

Unsupported and SiO_2 supported Perovskite catalytic precursors were prepared by the citrate method, wet impregnation and as a proposal of this work, single step synthesis with addition of the support in the citrate route. Subsequently, they were characterized by TG, FTIR, XRD, Surface Area, SEM, MET, TPR- H_2 and evaluated in dry reform of methane. XRD results indicated that the citrate route was satisfactory to obtain the desired perovskite phase and the diffractograms of the reduced samples showed the $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ catalyst formation, and for the supported $\text{Ni/La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ samples. It was verified by the average size of the crystallite that the support promoted the reduction of the metallic phase. Scanning and transmission electron microscopy and surface area and porosity results indicated that the difference in synthesis between the supported materials generated different distributions of the precursors in the support as well as different particle sizes. The results of TPR $-\text{H}_2$ showed the significant effect of the synthesis method and the presence of the support under Ni reduction. All catalysts studied were active for methane dry reforming with reaction temperatures below the homogeneous phase. The effect of the support on reducing the activation energy of the reagents, with reaction temperatures lower than the unsupported sample, was also highlighted. The single-stage synthesized sample showed the best results for reagent conversion and product yields, in addition to the near-stoichiometric H_2/CO ratio. In addition, the TPO results also indicated the efficiency of this catalyst, due to the 50 times lower carbon formation compared to the reference sample, suggesting that the synthesis method proposed by this work made it possible to obtain a material with high homogeneity and with particle size and surface area, suitable for catalytic activity.

Keywords: Dry methane reform. Perovskites supported. Silica.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 – Fornecimento total de energia primária por fonte no mundo 1990-2017 (IEA, 2019).	22
Figura 3.2 – Emissão global de CO ₂ a partir da queima de combustíveis (Adaptado IEA, 2019).	22
Figura 3.3 – Custo para produção de hidrogênio (Adaptado IEA, 2019).	23
Figura 3.4 – Fluxograma típico simplificado de uma planta GTL (RAMOS <i>et al.</i> , 2011).	24
Figura 3.5 – Esquema do mecanismo de reação monofuncional através do modelo Langmuir-Hinshelwood (Adaptado SCHMAL, 2011).	28
Figura 3.6 – Esquema do mecanismo de reação monofuncional da reforma seca do metano (Adaptado FERREIRA-APARICIO <i>et al.</i> , 2000).	29
Figura 3.7 – Esquema do mecanismo de reação bifuncional da reforma seca do metano (Adaptado ABDULRASHEED <i>et al.</i> , 2019).	30
Figura 3.8 – Esquema do papel de cada componente presente no catalisador aplicado na reforma seca do metano (Adaptado AZIZ <i>et al.</i> , 2019)	32
Figura 3.9 – Estrutura ideal do tipo perovskita ABO ₃ (Adaptado, VARGAS <i>et al.</i> , 2007).	34
Figura 3.10 – Esquema da distorção estrutural da perovskita. <i>t</i> é o fator de tolerância e θ é o ângulo de ligação (ALMEIDA, 2011).	35
Figura 3.11 – Defeitos estruturais ou vacâncias presentes na estrutura perovskita (ALMEIDA, 2011).	36
Figura 3.12 – Formação dos catalisadores a partir da redução dos precursores óxidos do tipo perovskita ABO ₃	36
Figura 3.13 – Proposta de mecanismo para o catalisador Ni/La ₂ O ₃ na reforma seca o metano (GALLEGO <i>et al.</i> , 2008).	37
Figura 3.14 – Reações de decomposição térmica do complexo metal–citrato formado durante a síntese (ALMEIDA, 2011).	39
Figura 4.1 – Rota de síntese esquematizada para as amostras LNREF e LNS02.	47
Figura 4.2 – Rota de síntese esquematizada para a amostra LNS01.	47
Figura 5.1 – Curva termogravimétrica do precursor catalítico LNREF pré-calcinado.	54
Figura 5.2 – Curvas termogravimétricas dos precursores catalíticos LNREF, LNS01 e LNS02 todos pré-calcinados.	55
Figura 5.3 – Espectros FTIR para as amostras LNREF, LNS01 e LNS02 pré-calcinadas.	56
Figura 5.4 – Espectros FTIR comparativos para a amostra LNREF pré-calcinada e calcinada.	58

Figura 5.5 – Espectros FTIR comparativos para a amostra LNS01 pré-calcinada e calcinada.	58
Figura 5.6 – Espectros FTIR comparativos para a amostra LNS02 pré-calcinada e calcinada.	59
Figura 5.7 – Difrátogramas de raios - x das amostras calcinadas. Os picos correspondem as fases: (☆) LaNiO_3 romboédrica, (♣) La_2NiO_4 tetragonal, (•) NiO e (♠) La_2NiSi_3 hexagonal.	60
Figura 5.8 – Difrátogramas de raios-x das amostras reduzidas. Os picos correspondem as fases: (•) SiO_2 , (□) La_2O_3 e (□) Ni^0	61
Figura 5.9 – Micrografia MEV e espectro EDS da amostra LNREF (SEM MAG 5.00 kx).	65
Figura 5.10 – Micrografias MEV das amostras LNS01 e LNS02 com mesma ampliação da amostra LNREF.	66
Figura 5.11 – Micrografias MEV para a amostra LNS01. Modo BSE a esquerda, a parte clara do contraste representa LaNiO_3	66
Figura 5.12 – Micrografias MEV para a amostra LNS02. Modo BSE a esquerda, a parte clara do contraste representa LaNiO_3	67
Figura 5.13 – Micrografia MEV no modo BSE e espectros EDS dos pontos 26 e 27 da amostra LNS01.	68
Figura 5.14 – Micrografia MEV no modo BSE e espectros EDS dos pontos 18 e 20 da amostra LNS02.	68
Figura 5.15 – Micrografia MET e análise química da amostra LNREF.	69
Figura 5.16 – Micrografia MET e análise química da amostra LNS01.	69
Figura 5.17 – Micrografias MET e EDS da amostra LNS02: a) em baixa ampliação, b) ampliação da área escura e análise química e c) ampliação da área clara e análise química.	69
Figura 5.18 – Histogramas de distribuição do tamanho de partícula para as amostras: a) LNREF; b) LNS01 e c) LNS02.	70
Figura 5.19 – Perfis de TPR - H_2 para amostras LNREF, LNS01, LNS02 e o suporte SiO_2 calcinado.	72
Figura 5.20 – Perfis de TPSR - DRM para: a) Branco; b) SiO_2 ; c) LN; d) LNS01 e e) LNS02. Composição: 25% CH_4 : 25% CO_2 : 50% He. WHSV: 250.000 $\text{mL.g}_{\text{Ni}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	75
Figura 5.21 – Conversão do CH_4 no teste catalítico de longa duração DRM. Composição: 25% CH_4 : 25% CO_2 : 50% Ar; WHSV: 420.000 $\text{mL.g}_{\text{Ni}}^{-1}.\text{h}^{-1}$; Temperatura: 700 °C. Legenda: -■- Branco; -●- LNREF; -▲- LNS01; -▼- LNS02 ...	79
Figura 5.22 – Conversão do CO_2 no teste catalítico de longa duração DRM. Composição: 25% CH_4 : 25% CO_2 : 50% Ar; WHSV: 420.000 $\text{mL.g}_{\text{Ni}}^{-1}.\text{h}^{-1}$; Temperatura: 700 °C. Legenda: -■- Branco; -●- LNREF; -▲- LNS01; -▼- LNS02 ...	79

Figura 5.23 – Teste catalítico de longa duração na reforma seca do metano: a) rendimento H₂ e b) rendimento CO. Composição: 25% CH₄: 25% CO₂: 50% Ar; WHSV: 420.000 mL.g_{Ni}⁻¹.h⁻¹; Temperatura: 700 °C. Legenda: -●- LNREF; -▲- LNS01; -▼- LNS02.....81

Figura 5.24 – Razão H₂/CO no teste catalítico de longa duração na reforma seca do metano. Composição: 25% CH₄: 25% CO₂: 50% Ar; WHSV: 420.000 mL.g_{Ni}⁻¹.h⁻¹; Temperatura: 700 °C. Legenda: -●- LNREF; -▲- LNS01; -▼- LNS0282

Figura 5.25 – Perfil de TPO pós teste catalítico para as amostras LNREF, LNS01 e LNS02.84

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Temperaturas limite para as reações do sistema CH ₄ /CO ₂	27
Tabela 3.2 – Exemplos de estruturas perovskita.....	35
Tabela 4.1 – Formulação e código das amostras sintetizadas.....	46
Tabela 4.2 – Procedência e grau de pureza dos reagentes e gases	46
Tabela 5.1 – Tamanho médio do cristalito Ni ⁰ estimado pela equação de Debye-Scherrer.....	63
Tabela 5.2 – Área superficial específica, volume e diâmetro de poros dos precursores.	63
Tabela 5.3 – Valores extraídos do ajuste log-normal dos histogramas: (<D>) diâmetro médio, (D _m) mediana, (Δ) desvio padrão e (D _s)assimetria.	70
Tabela 5.4 – Conversões mínimas e máximas para os catalisadores avaliados na reforma seca do metano.....	80
Tabela 5.5 – Área Integrada do sinal de CO ₂ obtido no TPO pós teste catalítico.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSE	Detector de elétrons retroespalhados
CCUS	Captura, utilização e estocagem de carbono
COD	Banco de Dados Aberto de Cristalografia
DRM	Reforma seca do metano
DRX	Difração de raios – x
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios – x
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GTL	Gás para líquido
ICSD	Banco de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica
IEA	Agência Internacional de Energia
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RWGS	Reação reversa de deslocamento gás-água
SE	Detector de elétrons secundários
STF	Síntese de Fischer-Tropsch
TG	Termogravimetria
TPC	Craqueamento do metano a temperatura programada
TPO	Oxidação a temperatura programada
TPR	Redução à temperatura programada
TPSR-DRM	Reação superficial a temperatura programada na reforma seca do metano
WHSV	Velocidade espacial do fluxo de alimentação por hora por massa do catalisador

SUMÁRIO

RESUMO	
ABSTRACT	
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	
CAPÍTULO I	15
1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos específicos	20
CAPÍTULO II	21
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	22
3.1 Produção de H ₂ e Gás de síntese a partir da reforma seca do metano	22
3.2 Mecanismos da reforma seca do metano	27
3.3 Características dos catalisadores aplicados na reforma seca do metano	30
3.4 Perovskitas como precursores catalíticos	33
3.5 Síntese dos óxidos mistos do tipo perovskitas	38
3.6 Perovskitas suportadas	40
3.7 Sílica como suporte catalítico.....	41
CAPÍTULO III	44
4 MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 Preparação dos catalisadores	45
4.1.1 Síntese dos precursores do tipo perovskita LaNiO ₃	45
4.1.2 Rota de impregnação com adição do suporte na resina polimérica	45
4.1.3 Rota de impregnação por via úmida	45
4.2 Caracterização das amostras.....	48
4.2.1 Termogravimetria (TG)	48
4.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	48
4.2.3 Difração de raios - x (DRX).....	48
4.2.4 Área superficial específica, volume e diâmetro de poros.....	49
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	49
4.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	50
4.2.7 Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR – H ₂).....	50

4.2.8	Reação superficial a temperatura programada na reforma seca do metano (TPSR-DRM).....	50
4.3	Testes Catalíticos de longa duração (16h).....	51
4.4	Caracterização das amostras pós-teste catalítico.....	52
4.4.1	Oxidação a temperatura programada (TPO).....	52
CAPÍTULO IV.....		53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1	Caracterização das amostras.....	54
5.1.1	Termogravimetria (TG).....	54
5.1.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	56
5.1.3	Difração de raios - x (DRX).....	60
5.1.4	Área superficial específica, volume e diâmetro de poros.....	63
5.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	65
5.1.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	69
5.1.7	Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR – H ₂).....	72
5.1.8	Reação superficial a temperatura programada na reforma seca do metano (TPSR-DRM).....	74
5.2	Testes Catalíticos de longa duração (16h).....	78
5.3	Caracterização das amostras pós-teste catalítico.....	83
5.3.1	Oxidação a temperatura programada (TPO).....	83
CAPÍTULO V.....		86
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	87
7	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	89
APÊNDICE I.....		90

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Dentre as maiores preocupações ambientais, a poluição do ar e as mudanças climáticas se apresentam como os principais problemas do mundo atual. Os principais gases de efeito estufa, dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄), contribuem de forma significativa para as mudanças climáticas, visto que esses absorvem a radiação infravermelha, retêm o calor e tornam o planeta mais quente. Nos últimos 150 anos, as atividades humanas são responsáveis por quase todo o aumento da concentração atmosférica desses gases, além da emissão de várias outras substâncias halogenadas contendo flúor (EPA, 2019).

Em toda a sua história, a humanidade selecionou seus sistemas energéticos se preocupando apenas com a disponibilidade técnica e a viabilidade econômica (MEZALIRA, 2007). Com o aumento da demanda energética mundial e do ambientalismo contemporâneo, surge então, a necessidade de encontrar fontes diversificadas de energia que conciliem o avanço tecnológico ao desenvolvimento sustentável, já que a maior parte do consumo energético baseia-se na utilização de combustíveis fósseis, a principal fonte de emissão de gases de efeito estufa (ANDRADE, 2002; IEA, 2019).

A consolidação desse novo paradigma passa necessariamente pela reconstrução institucional e científica da sociedade moderna, no qual diversos estudiosos estão repensando novas formas de obtenção e geração de energia.

O gás natural é a fonte de energia de origem fóssil a registrar maior crescimento no mundo desde os anos 80, uma posição que detém até hoje e que deverá manter no médio prazo. Sua grande disponibilidade e multifuncionalidade tem chamado atenção da comunidade científica, já que pode ser utilizado tanto na geração de energia elétrica, quanto em motores de combustão do setor de transportes, na produção de chama, calor e vapor (ANEEL, 2019).

Através da tecnologia denominada *gas-to-liquid* (GTL), o gás natural é usado como matéria-prima para derivados similares aos do petróleo que são menos agressivos ao meio ambiente e emitem menores quantidades de poluentes em toda a cadeia produtiva quando comparado aos demais combustíveis fósseis (ZHANG *et al.* 2018; ANEEL, 2019).

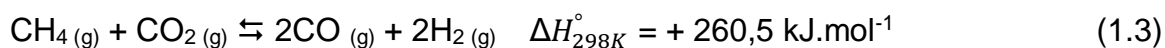
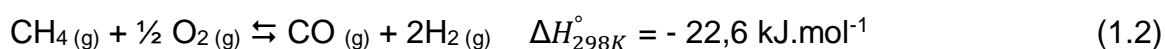
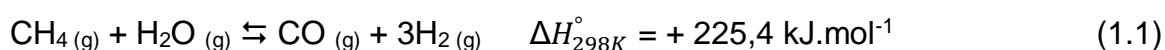
A tecnologia GTL envolve três etapas básicas que vão desde a reforma de uma fonte de carbono para a produção de gás de síntese; a transformação do gás de

síntese a partir do processo Fischer-Tropsch; até a etapa de *upgrading*, no qual são obtidos os produtos finais, como nafta, óleo diesel, parafinas, dentre outros (RAMOS *et al.* 2011; ABDULLAH, GHANI e VO, 2017).

Atualmente o gás natural, formado majoritariamente por metano, constitui a principal matéria-prima para a produção do gás de síntese, devido à sua disponibilidade e eficiência, pois possui maior teor de hidrogênio presente nesse. O gás de síntese, por sua vez, é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, que pode ser usado em diversas sínteses de produtos químicos, de combustíveis e como fonte de hidrogênio puro ou monóxido de carbono. Além do gás natural, essa mistura pode ser obtida por outras fontes de carbono, tais como óleos pesados, carvão e até biomassa (RAMOS *et al.* 2011; ABDULLAH, GHANI e VO, 2017; AZIZ *et al.*, 2019).

Dada a possibilidade de consumir um dos gases de efeito estufa e sua contribuição como matéria-prima para insumos energéticos menos nocivos ao meio ambiente, o desenvolvimento e aperfeiçoamento dos métodos para geração de gás de síntese a partir da reforma do metano, tem sido objeto de diversos estudos.

Atualmente, três principais processos chamam a atenção industrial para reforma do metano, a reforma a vapor do metano (equação 1.1), a oxidação parcial do metano (equação 1.2) e a reforma do metano com dióxido de carbono ou reforma seca do metano (equação 1.3) (USMAN, WAN DAUD e ABBAS, 2015).



Dentre essas tecnologias, a reforma seca do metano ganha cada vez mais notoriedade, pois agrega, simultaneamente, características econômicas, ambientais e científicas, ao reformar dois gases de efeito estufa, metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) (ZHANG *et al.*, 2018).

Esse destaque reforça-se diante do conceito mundial de captura, utilização e armazenamento de dióxido de carbono (CCUS, do inglês *Carbon Capture, Utilization and Storage*), dada a pressão do mundo na luta contra as mudanças climáticas e da

necessidade de garantir fontes contínuas de energia (ABDULLAH, GHANI e VO, 2017; ABDULRASHEED *et al.*, 2019; AZIZ *et al.*, 2019).

Ressalta-se que apesar do seu potencial econômico e ambiental, a reforma seca do metano (DRM, do inglês *dry reforming of methane*), ainda é um processo industrial jovem, pois ainda carece de um catalisador com uma longa vida útil adequado para fins lucrativos de comercialização (CHEIN *et al.*, 2015; ABDULRASHEED *et al.*, 2019).

No ano de 2015, o grupo Linde em parceria com a BASF revelou plantas piloto pioneiras para a DRM que utilizam catalisadores baseados em níquel e cobalto. A planta não só possibilitará, em longo prazo e maior escala, a investigação das abordagens da reforma seca, como tem inspirado maiores esforços da comunidade científica no estudo de novos catalisadores, dando um passo adiante em direção à utilização comercial desses materiais (ABDULRASHEED *et al.*, 2019).

O principal obstáculo no desenvolvimento de catalisadores para a DRM consiste no fato de ser uma reação altamente endotérmica que requer grandes quantidades de energia e favorece a sinterização da fase ativa e a deposição de espécies carbonáceas nos sítios ativos, levando o catalisador a desativação (QUIROGA e LUNA, 2007; NIKOO e AMIN, 2011; FARIA *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2018).

Diante desses problemas, evidencia-se a importância na escolha do metal da fase ativa. Muitos estudos tem demonstrado o bom desempenho catalítico e a resistência a deposição de carbono dos metais nobres (Pt, Ru, Pd, Ir, Rh, etc.), no entanto, devido à falta de recursos desses metais e seus elevados preços, os pesquisadores têm dado maior atenção aos metais não nobres (Ni, Fe, Cu, Co, etc.) por apresentarem atividade catalítica e principalmente baixo custo (ARAMOUNI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018; AZIZ *et al.*, 2019). Do ponto de vista do desempenho catalítico, catalisadores baseados em níquel têm se destacado por possuir atividade comparável aos metais nobres, baixo custo e disponibilidade inerente (FARIA *et al.*, 2014; KATHIRASER *et al.*, 2015; ARAMOUNI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018; AZIZ *et al.*, 2019).

Todavia, sua tendência a desativação por depósito de carbono e sinterização das partículas de níquel, tem encorajado um grande número de pesquisadores a estudar os vários parâmetros que afetam a atividade, estabilidade e seletividade desses catalisadores, dentre eles: a influência do tamanho e da dispersão das partículas

metálicas; o uso e a escolha de um suporte adequado para o aumento da área; o efeito da adição de outros metais e de promotores; a interferência do método de preparação e de pré-tratamento dos catalisadores; além de estudos cinéticos e termodinâmicos para melhor compreensão da reação de reforma seca do metano (FARIA *et al.*, 2014; ABDULLAH, GHANI e VO, 2017; AZIZ *et al.*, 2019).

Como alternativa promissora, a literatura tem reportado o uso de precursores baseados em metais com estrutura definida, como óxidos mistos com estrutura do tipo perovskita (ABO_3), uma vez que sob atmosfera redutora esses óxidos produzem catalisadores com partículas metálicas bem dispersas, da ordem de nanômetros, diminuindo a formação de coque e promovendo melhores resultados catalíticos (KALIAGUINE *et al.*, 2002; TONIOLO, 2010; VALDERRAMA, NAVARRO e GOLDWASSER, 2013; HARE *et al.*, 2018).

Contudo, sabe-se que a área específica desses catalisadores depende notoriamente do método de preparação, e os métodos habituais requerem altas temperaturas que leva a diminuição da área superficial. Uma maneira de solucionar esse problema é dispersar o precursor catalítico em um suporte de elevada área superficial e estabilidade térmica, como o SiO_2 . Entretanto, promover uma interação adequada entre o metal e o suporte, e manter a morfologia controlada dada as temperaturas reacionais elevadas, é o desafio dos pesquisadores da área (NGUYEN *et al.*, 2002; SANTOS, 2007; RIVAS, *et al.*, 2010; YANG e GUO, 2017; HARE *et al.*, 2018; RABELO-NETO *et al.*, 2018).

Embora a literatura reporte muitos estudos utilizando o SiO_2 como suporte catalítico, a maioria retrata estruturas mesoporosas, e pouco se sabe do efeito da sílica comercial quando essa é utilizada diretamente como suporte catalítico sem a realização de tratamentos prévios.

Neste cenário, observa-se a necessidade de elucidar os efeitos da otimização da rota de síntese proposta nesse trabalho, bem como compreender o comportamento catalítico dos materiais desenvolvidos diante da DRM.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito do método de preparação na síntese de precursores catalíticos do tipo perovskita LaNiO_3 suportados em SiO_2 visando a aplicação na reforma seca do metano para a produção de gás de síntese.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar os precursores catalíticos LaNiO_3 e $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$.
- Preparar os materiais suportados por rotas de impregnação diferentes.
- Propor a rota de impregnação com adição do suporte no método do citrato amorfo.
- Avaliar o desempenho dos materiais na reação de reforma seca do metano.
- Estudar a influência da adição do suporte e da rota de impregnação em relação as propriedades texturais, estruturais e catalíticas.

CAPÍTULO II

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Produção de H₂ e Gás de síntese a partir da reforma seca do metano

O aquecimento global, a segurança energética e as mudanças climáticas estimulam cada vez mais o interesse em fontes diversificadas de energia, visto que a maior parte da necessidade energética do mundo é suprida por combustíveis fósseis e o CO₂ produzido a partir desses combustíveis contribui significativamente para esses problemas ambientais (SAEIDI *et al.*, 2016).

As Figuras 3.1 e 3.2 mostram dados do fornecimento total de energia primária, divulgados pela Agência Internacional de Energia (IEA) que evidenciam a dependência mundial dos combustíveis fósseis e os índices de emissão global de CO₂ a partir da queima desses, que atingiram 33,4 bilhões de toneladas em 2018.

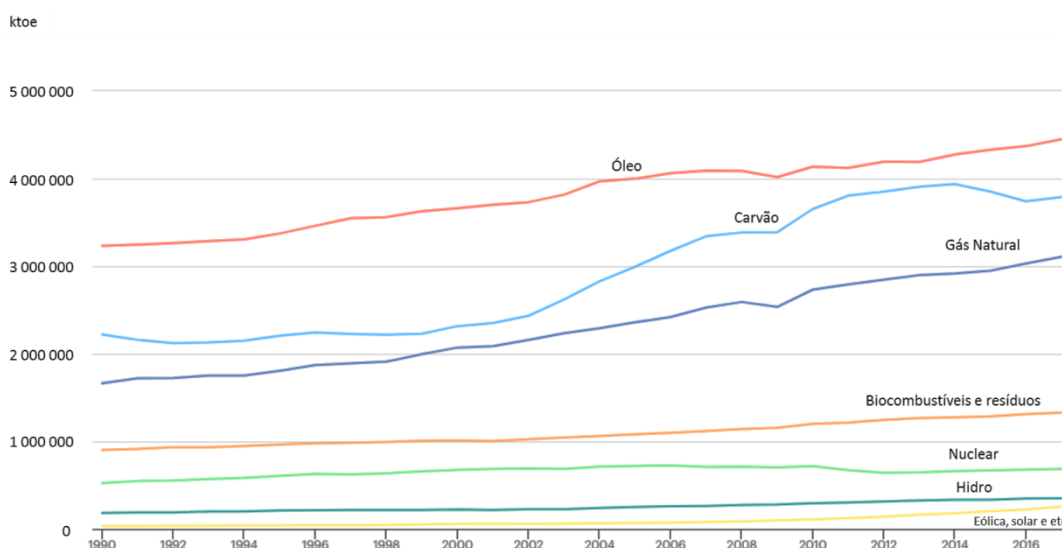


Figura 3.1 – Fornecimento total de energia primária por fonte no mundo 1990-2017 (IEA, 2019).

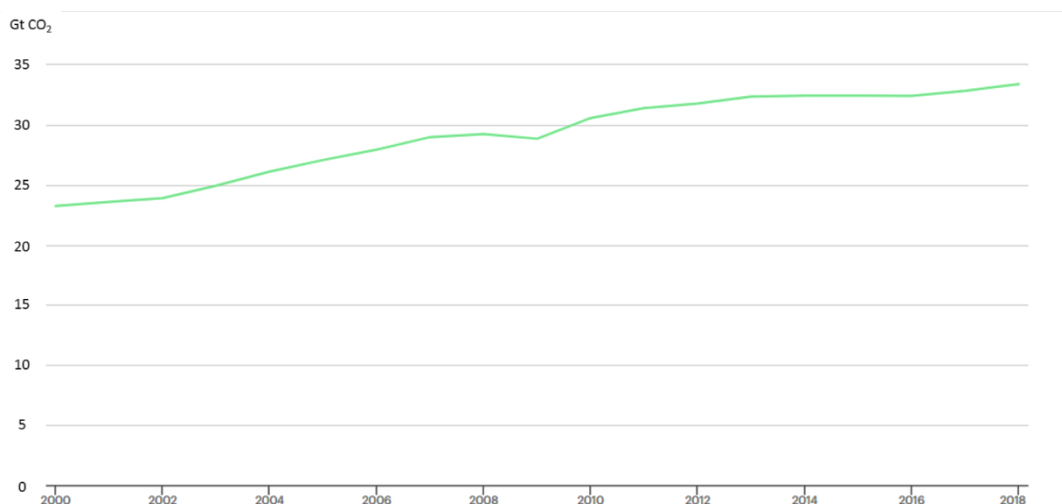


Figura 3.2 – Emissão global de CO₂ a partir da queima de combustíveis (Adaptado IEA, 2019).

Este cenário evidencia a urgência em mudar o foco para energias limpas e renováveis, além de uma revolução nas tecnologias de produção, conversão, armazenamento e distribuição de energia. Essa exploração de novos sistemas energéticos, principalmente a partir de recursos renováveis ou sustentáveis, mostra-se promissora para reduzir e eliminar as emissões de gases de efeito estufa, e atender a necessidade energética mundial (ACAR e DINCER, 2014; SAEIDI *et al.*, 2016).

O hidrogênio desempenha um papel importante em algumas das propostas de combustíveis alternativos, já que é uma fonte de energia mais limpa, ao produzir apenas vapor de água a partir da sua combustão. Sendo considerado como a solução adequada para os problemas ambientais quando produzido a partir de recursos renováveis (ABDALLA *et al.*, 2018).

Abordagens convencionais utilizam a reforma de hidrocarbonetos para a produção de hidrogênio, que envolvem também a geração de gás de síntese, uma mistura de H₂ e CO importante para produção de produtos químicos úteis e combustíveis sintéticos (ABDULRASHEED *et al.*, 2019).

Perante as tecnologias industriais disponíveis, o gás natural como matéria-prima para produzir hidrogênio e gás de síntese, apresenta algumas vantagens incluindo custo, eficiência, tecnologia e infraestrutura existentes (ACAR e DINCER, 2014). Dados do IEA apresentados na Figura 3.3 mostram que a produção de hidrogênio a partir do gás natural possui o menor custo em dólares por quilograma de H₂.

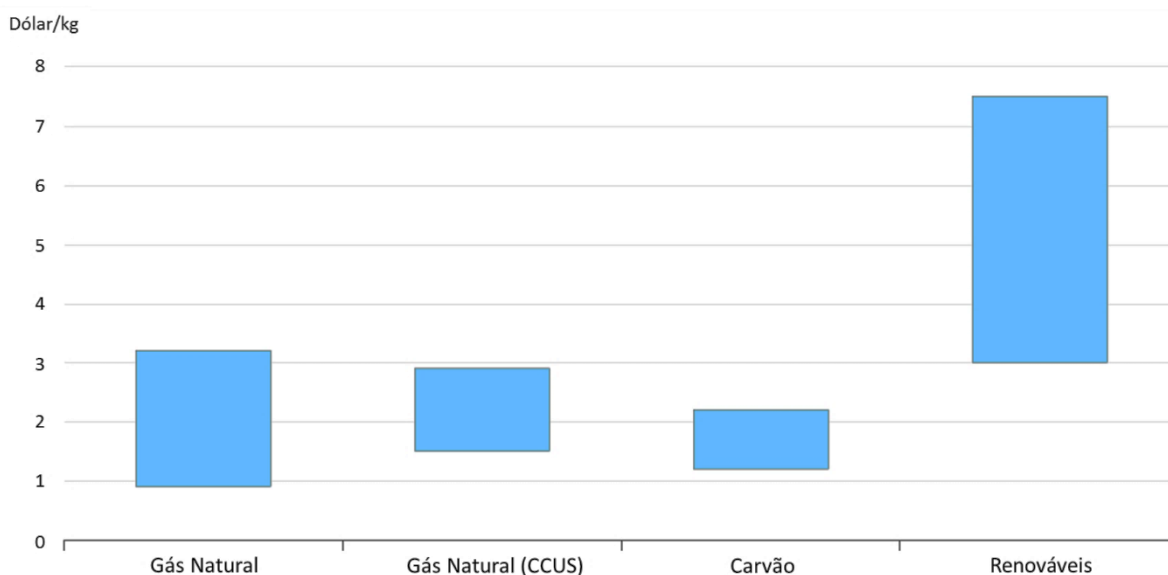
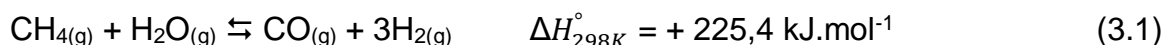


Figura 3.3 – Custo para produção de hidrogênio (Adaptado IEA, 2019).

O gás natural é um hidrocarboneto resultante da decomposição da matéria orgânica durante milhões de anos, encontrado no subsolo em rochas porosas isoladas do meio ambiente por uma camada impermeável. O elemento predominante é o gás metano, e embora sua origem fóssil, apresenta uma vantagem ambiental significativa em relação a outros combustíveis fósseis em função da menor emissão de gases poluentes que contribuem para o efeito estufa (ANEEL, 2019).

Em nível industrial, o principal processo de produção de hidrogênio e gás de síntese é a reforma a vapor do metano. Trata-se da tecnologia mais antiga e mais amplamente utilizada. Porém, é um processo que produz uma alta razão H_2/CO , igual a 3, o que não é desejável para o uso do gás de síntese na produção do metanol, de oxialcoois e para o processo de Fischer-Tropsch (ABREU,2007). A Equação 3.1 representa a reação de reforma a vapor do metano.



A síntese de Fischer-Tropsch (STF) é a conversão catalítica do gás de síntese em hidrocarbonetos de maior massa molar que posteriormente passam por uma etapa de *upgrading*, que, por sua vez, consiste em processos tradicionais de refino como hidrotreatamento, isomerização, dentre outros, dos quais são obtidos os produtos finais.

Esses combustíveis são descritos como combustíveis limpos, devido ao teor muito baixo de enxofre quando comparado aos hidrocarbonetos derivados de combustíveis fósseis. Essa síntese compõe uma tecnologia denominada GTL (do inglês, *gas-to-liquid*) que envolve três etapas básicas: a produção de gás de síntese; transformação do gás de síntese em hidrocarbonetos a partir da STF e por fim a etapa de melhoramento, como pode ser observada na Figura 3.4.

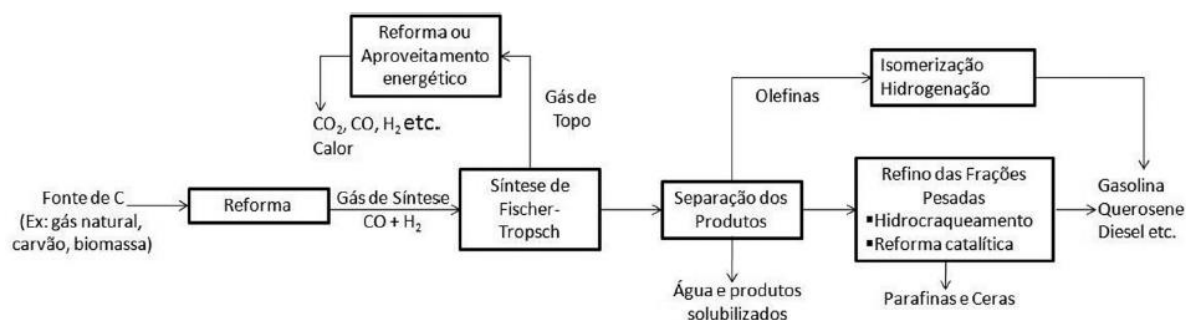
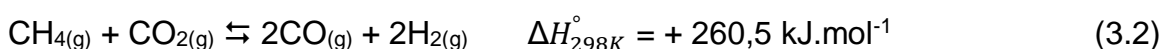


Figura 3.4 – Fluxograma típico simplificado de uma planta GTL (RAMOS *et al.*, 2011).

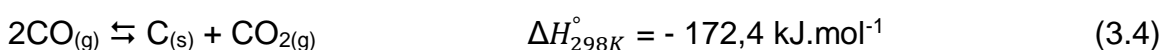
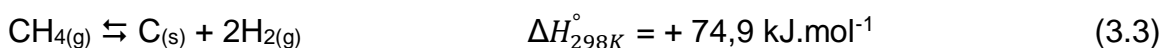
Dado o desafio do mundo contra as desordens climáticas, a reforma seca do metano (DRM, do inglês *dry reforming of methane*) mostra-se como uma das rotas mais atraentes para a produção de hidrogênio e gás de síntese. A principal vantagem dessa tecnologia é a utilização e conversão de CH₄ e CO₂, dois gases com tendências significativas de efeito estufa, para produção de produtos de maior valor agregado. Ademais, a DRM também pode ser estendida ao biogás, composto principalmente por CH₄ e CO₂, para produzir combustíveis limpos e ecológicos (ABDULLAH, GHANI e VO, 2017; ZHANG *et al.*, 2018; ABDULRASHEED *et al.*, 2019).

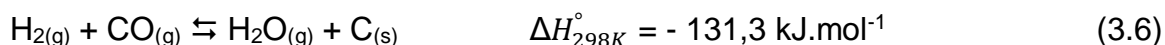
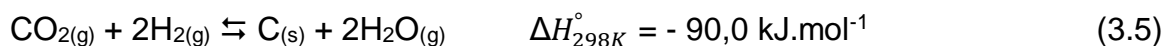
Outras vantagens da DRM é a relação dos produtos H₂/CO próxima a 1 unidade sendo preferidas para a formação de produtos químicos oxigenados e hidrocarbonetos líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch (AZIZ *et al.*, 2019). Além de ser mais barato que outros métodos, pois não carece da separação de gases dos produtos finais (ABDULLAH, GHANI e VO, 2017). A Equação 3.2 apresenta a reação para a reforma seca do metano:



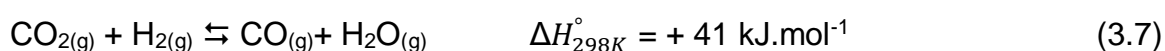
Sendo uma reação extremamente endotérmica (equação 3.2), a DRM requer altas temperaturas de operação para alcançar os níveis de conversão desejáveis. A reação direta é favorecida a baixas pressões conforme determinado pela estequiometria (ARAMOUNI *et al.*, 2017; AZIZ *et al.*, 2019).

Embora a reforma seca ocorra principalmente pela reação entre CH₄ e CO₂, essa apresenta alto risco de deposição de carbono, resultando na rápida desativação do catalisador. Quatro reações são responsáveis pela formação de carbono durante a reforma seca do metano; a decomposição do metano (equação 3.3), o desproporcionamento do monóxido de carbono ou reação de Boudouard (equação 3.4), a hidrogenação do dióxido de carbono (equação 3.5) e a hidrogenação do monóxido de carbono (equação 3.6) (NIKOO E AMIN, 2011; ABDULLAH, GHANI e VO, 2017; ARAMOUNI *et al.*, 2017; ABDULRASHEED *et al.*, 2019; AZIZ *et al.*, 2019):





A DRM também é influenciada pela reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS, do inglês, *Reverse Water-Gas-Shift*) que acarreta em uma relação H₂/CO menor que a unidade, uma vez que consome o hidrogênio produzido e aumenta a quantidade de CO, como pode ser visto na Equação 3.7 (ABDULLAH, GHANI e VO, 2017).



Entre essas reações, apenas a decomposição do metano (equação 3.3) e a RWGS (equação 3.7) são endotérmicas e favorecidas a altas temperaturas, as outras três são favorecidas em temperaturas inferiores a 527 °C (NIKOO E AMIN, 2011; ABDULLAH, GHANI e VO, 2017; AZIZ *et al.*, 2019). Zhang e colaboradores (2007) relataram o aumento das constantes de equilíbrio com o aumento da temperatura para as reações de decomposição do metano e RWGS, e a diminuição para a reação de Boudouard. Embora o uso de altas temperaturas possa evitar a produção de produtos secundários, acaba requerendo mais energia.

O coque é um produto indesejado, pois inibe a atividade do catalisador causando o bloqueio físico dos tubos do reformador, o colapso do suporte do catalisador, o encapsulamento das partículas metálicas e o bloqueio dos poros (ABDULLAH, GHANI e VO, 2017).

Sob condições de equilíbrio, quando o carbono é formado; o sistema é composto por 2 fases, com 6 reagentes envolvidos em 3 reações independentes. Para esse sistema, em uma determinada temperatura e pressão, a fração molar de apenas um composto na fase gasosa é independente, enquanto as outras podem ser calculadas pelas constantes termodinâmicas das reações. A energia livre padrão das reações pode ser usada para obter faixas de temperatura para que a reação individual se torne termodinamicamente favorável (TARLANI *et al.*, 2015).

A Tabela 3.1 apresenta os limites de temperatura para as reações apresentadas:

Tabela 3.1 – Temperaturas limite para as reações do sistema CH₄/CO₂.

Reação		Temperatura (°C)
Reação DRM (3.2)		640
Craqueamento do metano (3.3)	Limite inferior	555
RGWS (3.7)		815
Reação de Boudouard (3.4)	Limite superior	700
Hidrogenação do CO (3.6)		670

Fonte: Adaptado Tarlani *et al.*, 2015.

No que se refere a pressão, Chein e colaboradores (2015) verificaram em seu estudo que pressões mais altas têm um efeito negativo na reforma seca pois geram menores conversões de CH₄ e CO₂ e aumentam a formação de carbono e H₂O. Também relataram que o aumento da razão CO₂/CH₄ resultou em uma reação RWGS mais significativa, mas que o uso de gases inertes apresentou um efeito positivo no rendimento de hidrogênio e no aumento da conversão dos gases reagentes.

Deve-se notar que, para a reação de reforma seca ideal, a taxa de reação depende de muitos fatores, dentre eles o projeto do reator, as condições operacionais e a atividade do catalisador. Logo, o catalisador adequado para esta reação seria aquele que não somente acelerasse e tivesse uma alta conversão inicial na reação, mas também evitasse a formação de depósitos carbonáceos e de água.

3.2 Mecanismos da reforma seca do metano

Várias propostas para os mecanismos de reação da reforma seca do metano têm sido apresentadas, dado o esforço da comunidade científica de entender e melhor explicar as interações entre reagentes e catalisadores, bem como, fornecer subsídios necessários ao desenvolvimento de catalisadores ativos, seletivos e estáveis para a DRM.

De acordo com Abdulrasheed e colaboradores (2019), existe a necessidade de ir além, associar conhecimento avançado, cálculos teóricos e informações obtidas a partir de dados experimentais, para fornecer informações adicionais sobre

propriedades espectroscópicas e mecanísticas das reações, e interações em níveis eletrônicos e subeletrônicos.

Até o momento, existem duas classes gerais para as propostas de mecanismos, a monofuncional e a bifuncional. O mecanismo monofuncional considera a ativação de CO₂ e CH₄ em sítios metálicos através do modelo de Langmuir-Hinshelwood, que ocorre basicamente em três etapas, adsorção dos reagentes a superfície, a reação química superficial e a dessorção do produto, conforme esquematizado pela Figura 3.6 (SCHMAL, 2011; AZIZ *et al.*, 2019):

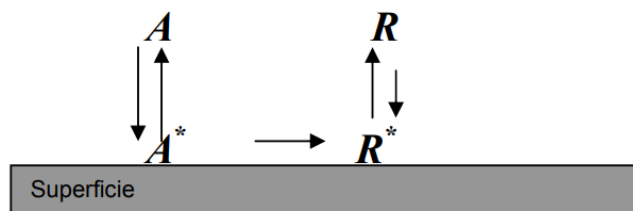
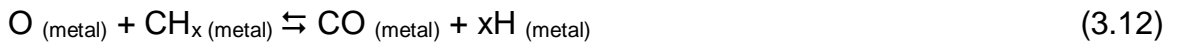


Figura 3.5 – Esquema do mecanismo de reação monofuncional através do modelo Langmuir-Hinshelwood (Adaptado SCHMAL, 2011).

As principais etapas do mecanismo monofuncional da reforma seca do metano foram propostas conforme as equações abaixo (FERREIRA-APARICIO *et al.*, 2000; ARAMOUNI *et al.*, 2017; ABDULRASHEED *et al.*, 2019; AZIZ *et al.*, 2019):



Inicialmente, ocorre a adsorção dissociativa do CH_4 na superfície ativa do metal (equação 3.8), produzindo espécies de hidrogênio e hidrocarbonetos, sendo essa, normalmente, a etapa lenta e determinante da velocidade de reação. O mesmo ocorre com CO_2 que é adsorvido nos sítios metálicos (equação 3.10) e dissociado em CO e O (equação 3.11), podendo essa etapa ocorrer de três maneiras; a coordenação somente do C, a coordenação do C e do O ou apenas a coordenação do O, com ambos os átomos de oxigênio ligados a superfície metálica. As duas últimas geometrias de coordenação são mais favoráveis à DRM (KATHIRASER *et al.*, 2015; ARAMOUNI *et al.*, 2017; ABDULRASHEED *et al.*, 2019; AZIZ *et al.*, 2019).

O H_2 é dessorvido (equação 3.9), já a água é formada eventualmente pelo hidrogênio e oxigênio adsorvidos que formam um grupo hidroxila (equação 3.14) e que reagem com outro hidrogênio adsorvido (equação 3.15) (AZIZ *et al.*, 2019). Os modelos mais desenvolvidos preveem essa migração da hidroxila da partícula metálica ativa para o suporte a temperaturas abaixo de $800\text{ }^\circ\text{C}$ (equação 3.16) (ARAMOUNI *et al.*, 2017). O CH_x então reage com O adsorvido na superfície para formar CO adsorvido (equação 3.12), que é liberado como molécula de CO (equação 3.13).

A Figura 3.7 representa o esquema para o mecanismo monofuncional proposto para a reforma seca do metano:

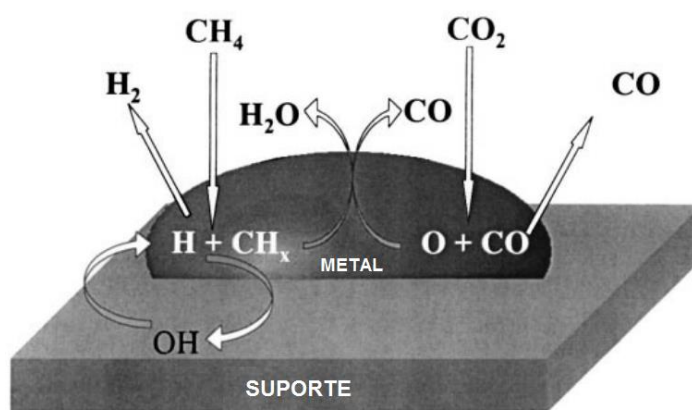


Figura 3.6 – Esquema do mecanismo de reação monofuncional da reforma seca do metano (Adaptado FERREIRA-APARICIO *et al.*, 2000).

Já o mecanismo bifuncional considera a ativação do CH_4 na superfície metálica e a do CO_2 no suporte. Para a dissociação do metano dois tipos de mecanismo são considerados; (1) dissociação direta e (2) dissociação indireta pela formação de um

intermediário, como o CH_x ou o grupo $-\text{CHO}$ com o oxigênio proveniente do suporte (AZIZ *et al.*, 2019).

Quando a superfície do suporte é um ácido de Lewis, o átomo de oxigênio do CO_2 interage quimicamente através do cátion metálico, atuando como uma base de Lewis, enquanto o átomo de carbono do CO_2 interage através do defeito do suporte gerado pela vacância de oxigênio. O CO_2 adsorve ou reage com materiais ácido-base, resultando em três formas comuns: (i) carbonato (CO_3^{2-}) formado por reação com o sítio O, (ii) bicarbonato (HCO_3^-) formado por reação com a superfície OH e (iii) adsorção linear (paralela ou perpendicular à superfície) (ABDULRASHEED *et al.*, 2019; AZIZ *et al.*, 2019).

A Figura 3.8 representa o esquema para o mecanismo bifuncional proposto para a reforma seca do metano.

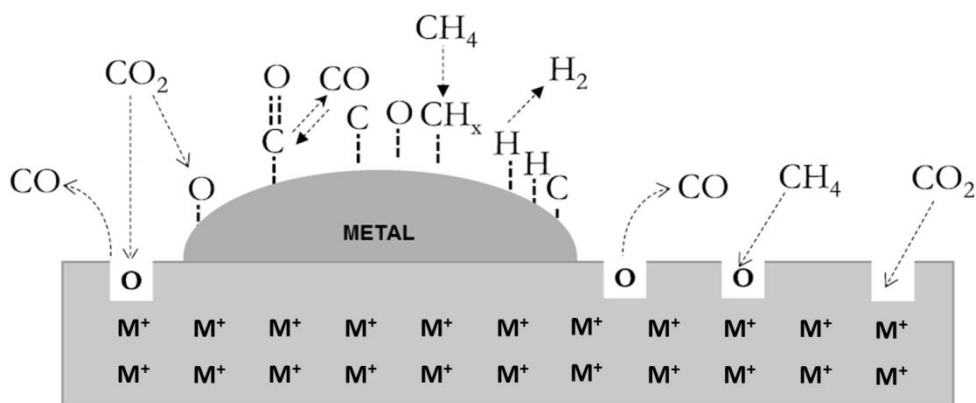


Figura 3.7 – Esquema do mecanismo de reação bifuncional da reforma seca do metano (Adaptado ABDULRASHEED *et al.*, 2019).

Observa-se que o mecanismo de reação catalítica da reforma seca do metano é composto por várias etapas elementares, nas quais não há um consenso claro sobre os detalhes do mecanismo de reação na superfície do catalisador. Mas que sua compreensão aprofundada mostra-se extremamente necessária, posto que as etapas principais da reação envolvem a adsorção e a dissociação dos reagentes na superfície catalítica, e essas estão intimamente ligadas a natureza do catalisador.

3.3 Características dos catalisadores aplicados na reforma seca do metano

Diante das possibilidades econômicas, ambientais e científicas, muitos estudos têm se voltado ao desenvolvimento de catalisadores para a reforma seca do metano. Conforme o levantamento realizado por Gomes (2017), apenas em 2015, cerca de

160 patentes relacionadas a catalisadores envolvidos no processo de reforma seca foram depositadas, evidenciando o empenho da comunidade científica no estudo desses catalisadores específicos, dando um passo a frente em direção à comercialização e industrialização desses materiais.

O desempenho dos catalisadores usados na DRM depende fortemente da escolha da fase ativa, do suporte e do promotor. A atividade catalítica, a estabilidade, as taxas de conversão dos reagentes em gás de síntese, a razão molar H_2/CO , além da morfologia e da quantidade de coque formado na reação, estão inteiramente relacionadas a essas escolhas (ARAMOUNI *et al.*, 2017).

No que se refere a escolha do metal da fase ativa, esses são divididos em dois tipos: metais nobres, como Pt, Ru, Pd, Ir e Rh; e os metais não nobres como Ni, Fe, Co e Cu.

Catalisadores baseados em metais nobres foram exaustivamente investigados para promover a reação endotérmica da reforma seca do metano, dado que esses são ativos, estáveis e resistentes à deposição de carbono. No entanto, devido ao custo elevado e baixa disponibilidade, a aplicação industrial desses materiais não é economicamente viável, direcionando os estudos para o uso dos metais não nobres (ARAMOUNI *et al.*, 2017; AZIZ *et al.*, 2019).

Dentre os metais não nobres, o níquel apresenta atividade catalítica comparável a dos metais nobres, mas sua tendência a deposição de carbono limita o seu uso comercial nas reações de reforma seca do metano. Portanto, modificações em catalisadores baseados em Ni têm sido amplamente estudadas para melhorar o desempenho e resistência às espécies carbonáceas (ZHANG *et al.*, 2018).

Uma das modificações utilizadas para melhorar o desempenho desses catalisadores, é o uso de suportes, um bom suporte deve ter resistência mecânica, elevada área superficial específica e alta estabilidade térmica. Muitos óxidos foram e têm sido estudados para suportar o níquel na reação DRM, dentre eles estão SiO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 , MgO , ZrO_2 , CeO_2 .

De acordo com Aramouni e colaboradores (2017), ao selecionar o suporte deve-se explorar suas propriedades texturais e químicas, como área específica, porosidade, estabilidade térmica, propriedades redox, capacidade de armazenamento de oxigênio e basicidade superficial, visando aprimorar a interação metal-suporte, aumentar a dispersão de partículas metálicas ativas, impedir sua

sinterização, facilitar na redução do catalisador, além de reduzir ou eliminar a formação de espécies carbonáceas.

Outra modificação comum nos catalisadores baseados em níquel é a adição de promotores, pequenas quantidades de óxidos de metais alcalinos (Na_2O e K_2O) ou de metais alcalino-terrosos (MgO e CaO), bem como, de alguns óxidos de terras raras (CeO_2 e La_2O_3) (USMAN, WAN DAUD e ABBAS, 2015; ZHANG *et al.*, 2018). Esses promotores podem atuar tanto no componente ativo quanto no suporte. Quando no suporte, aumentam a estabilidade térmica e atenuam reações indesejáveis, e quando na fase ativa atuam como promotor estrutural ou eletrônico (GOMES, 2017).

A Figura 3.9 ilustra um esquema do papel geral de cada constituinte do catalisador aplicado na reforma seca do metano.

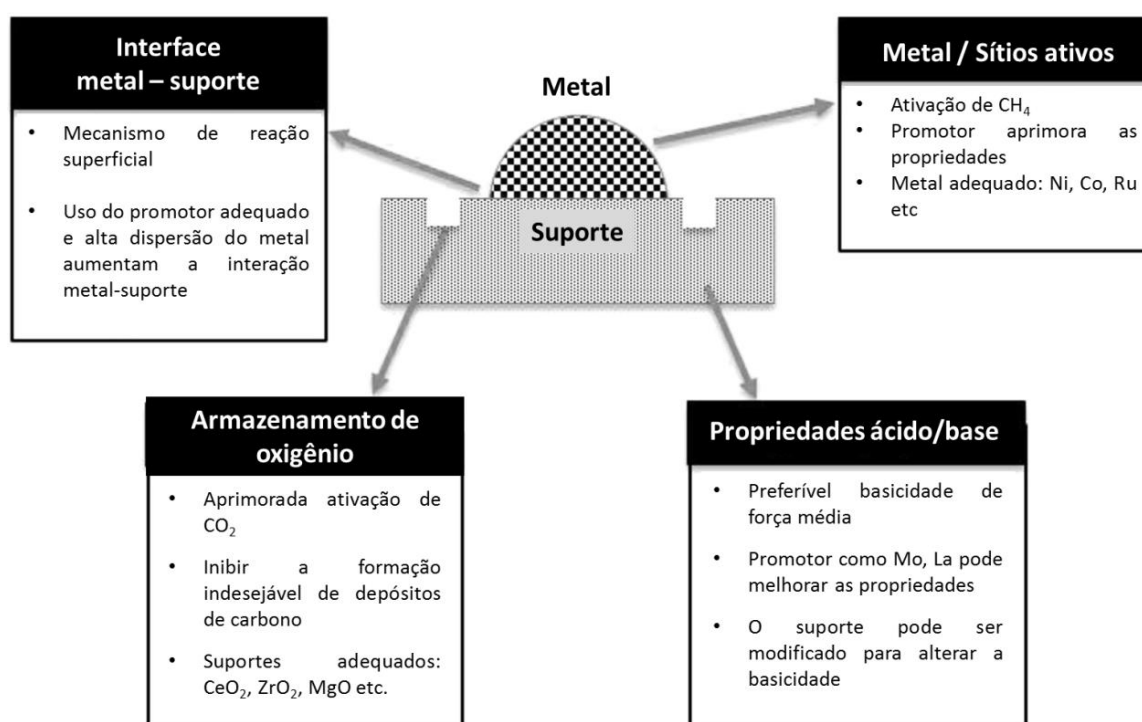


Figura 3.8 – Esquema do papel de cada componente presente no catalisador aplicado na reforma seca do metano (Adaptado AZIZ *et al.*, 2019)

Logo, um projeto de catalisador deve levar em consideração não apenas os efeitos separados do metal ativo, do suporte e do promotor, mas também deve incluir as interações combinadas e mútuas desses componentes.

Tentativas recentes de melhorar a atividade catalítica do Ni e inibir a formação de carbono foram realizadas por combinação de outros metais como sítios ativos. A

exemplo dos catalisadores bimetálicos Ni-Pt, Ni-Rh, Ni-Ce, Ni-Mo, Ni-Co, que são preferidos para reforma seca quando comparados com metais nobres devido ao seu menor custo. Além disso, esses catalisadores demonstram propriedades superiores que os diferenciam de seus análogos monometálicos. Ao contrário de um catalisador que melhora sua atividade pela ação de um promotor, em sistemas bimetálicos, ambos os metais são ativos e trabalham por sinergia (MURAZA e GALADIMA, 2015).

Segundo Abdullah, Ghani e Vo (2017) também é necessário desenvolver precursores para a reação DRM cuja partícula metálica de Ni possua tamanho nano, a fim de melhorar a atividade catalítica e aumentar a conversão dos reagentes e rendimento dos produtos.

Nesse sentido, o uso de óxidos mistos tem sido explorado visto a facilidade de introduzir partículas de níquel em estruturas perovskitas do tipo ABO_3 , que depois de reduzidas formam catalisadores com partículas metálicas muito pequenas e altamente dispersas, além das inúmeras possibilidades de composição que podem ser obtidas a partir desses materiais, incluindo catalisadores bimetálicos com propriedades únicas (VALDERRAMA *et al.*, 2005; XAVIER, 2011).

3.4 Perovskitas como precursores catalíticos

Perovskitas à base de níquel têm sido estudadas como precursores catalíticos promissores na reação de reforma seca de metano, por apresentarem considerável resistência à desativação pela formação de coque (XAVIER, 2011).

São materiais que possuem uma grande diversidade de propriedades físico-químicas, o que deriva do fato de que 90% dos elementos metálicos naturais da tabela periódica serem considerados estáveis na estrutura perovskita (GIANNAKAS *et al.*, 2006). Ademais, esses ainda apresentam elevada estabilidade térmica, capacidade de armazenamento de oxigênio, alta mobilidade de íons oxigênio além de considerável atividade em reações de reforma (SILVA, 2018).

Óxidos mistos com estrutura tipo perovskita (Figura 3.10), decorrem do mineral titanato de cálcio ($CaTiO_3$) conhecido como perovskita, são sólidos com uma estrutura cristalina bem definida representada pela fórmula química ABO_3 (MISONO, 2013).

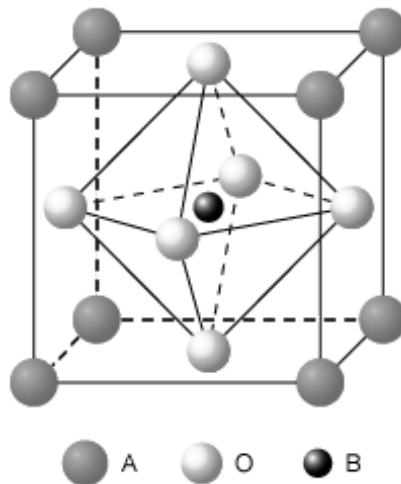


Figura 3.9 – Estrutura ideal do tipo perovskita ABO_3 (Adaptado, VARGAS *et al.*, 2007).

Sua variedade de propriedades físicas e químicas ocorre de acordo com a natureza das espécies que constituem os sítios A e B, sendo amplamente utilizadas como materiais elétricos, eletrônicos, magnéticos e catalisadores (MISONO, 2013).

Para aplicações catalíticas, o cátion A é na maioria dos casos um lantanídeo, metal alcalino ou alcalino-terroso, enquanto o cátion B é um metal de transição das séries 3d, 4d ou 5d. Considerando as valências dos cátions A e B e a necessidade de alcançar a neutralidade na estrutura, diferentes distribuições de carga entre A e B são encontradas, porém, para que a estrutura perovskita seja formada é necessário que a soma das cargas dos cátions A e B seja +6 (PEDROSA *et al.*, 2011; CARRIER; ROYER e MARCEAU, 2018).

A equação (3.17) representa a relação dos raios iônicos de A, B e O, em uma estrutura perovskita ideal.

$$\sqrt{2}(r_B + r_O) = r_A + r_O \quad (3.17)$$

A partir dessa relação, como uma medida do desvio da idealidade para a estrutura cúbica ABO_3 , definiu-se o fator de tolerância t conforme a equação (3.18):

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3.18)$$

Quando $0,75 < t < 1$, a estrutura de perovskita é formada, para $t = 1$ uma estrutura cúbica ideal é observada. À medida que a magnitude de t diminui, a estrutura é distorcida de cúbica para estruturas menos simétricas, como romboédrica (trigonal), tetragonal e ortorrômbica (TONIOLO, 2010; MISONO, 2013; ZHU *et al.*, 2014;

CARRIER; ROYER e MARCEAU, 2018). A Figura 3.11 representa o esquema para a distorção estrutural da perovskita.

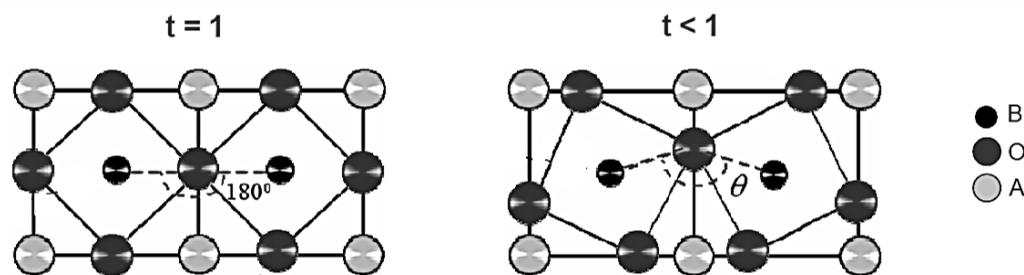


Figura 3.10 – Esquema da distorção estrutural da perovskita. t é o fator de tolerância e θ é o ângulo de ligação (ALMEIDA, 2011).

Exemplos de estruturas perovskita podem ser observados na Tabela 3.2:

Tabela 3.2 – Exemplos de estruturas perovskita.

Estrutura	Fórmula Química
Cúbica	SrTiO_3 , BaMnO_3 , $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_3$, BaTiO_3 ($>120^\circ\text{C}$)
Tetragonal	BaTiO_3 (temperatura ambiente), BiAlO_3 , PbTiO_3
Romboédrica (trigonal)	LaAlO_3 , LaNiO_3 , LaCoO_3 , BaFeO_3
Ortorrômbica	GdFeO_3 , CaTiO_3 , LaRhO_3
Monoclínica	PbSnO_3 , BiCrO_3
Triclínica	BiMnO_3

Fonte: Adaptado MISONO, 2013.

Uma vantagem desses materiais é a possibilidade de substituir parcialmente os elementos dos sítios do cátion A ($A_{1-x}A'_xO_{3\pm\delta}$) e/ou do cátion B ($AB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$), essa flexibilidade na composição permite a preparação de catalisadores bimetálicos com diferentes composições e estados de oxidação. Nos quais para manter a neutralidade da estrutura poliatômica podem resultar em defeitos estruturais ou vacâncias altamente recomendáveis para materiais catalíticos (XAVIER, 2011; CARRIER; ROYER e MARCEAU, 2018).

As vacâncias e os defeitos na estrutura do catalisador são responsáveis em grande parte pela mobilidade de oxigênio dentro da rede cristalina, quanto mais vacâncias, maior é a mobilidade de oxigênio. As vacâncias iônicas afetam a

atividade catalítica ao favorecer ou não a adsorção de reagentes da fase gasosa (TONIOLO, 2010; XAVIER, 2011).

A Figura 3.12 representa esses defeitos estruturais ou vacâncias observadas nas estruturas perovskitas modificadas.

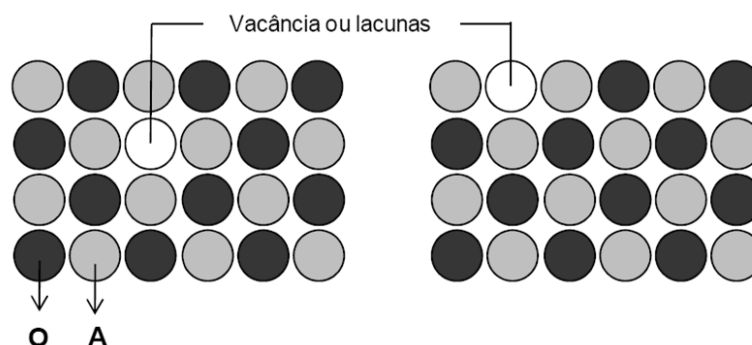


Figura 3.11 – Defeitos estruturais ou vacâncias presentes na estrutura perovskita (ALMEIDA, 2011).

No caso do sítio de oxigênio, a não estequiometria obtida pela aparição de vacâncias é mais comum do que a gerada pelas vacâncias catiônicas, sendo, portanto, as estruturas não estequiométricas mais comuns aquelas com excesso relativo de cátions devido às vacâncias aniônicas (TONIOLO, 2010).

Outra característica bastante importante dos óxidos tipo perovskita (ABO_3) é a sua elevada cristalinidade e organização estrutural. Quando submetidos a uma atmosfera redutora, esses óxidos produzem partículas muito pequenas, provenientes do sítio B e responsáveis pela atividade catalítica, que se distribuem uniformemente no suporte, esse proveniente do sítio A e responsável pela estabilidade térmica. Essas características contribuem para melhora da atividade e resistência a sinterização, que decorrem da alta dispersão do metal sobre o substrato das perovskitas (VALDERRAMA *et al.*, 2005; XAVIER, 2011; GOMES, 2017).

A Figura 3.13 ilustra a formação do catalisador a partir da redução do óxido perovskita.



Figura 3.12 – Formação dos catalisadores a partir da redução dos precursores óxidos do tipo perovskita ABO_3 .

Conforme Araújo e colaboradores (2008), o uso extensivo desses óxidos como catalisadores não se deve apenas à sua capacidade de estabilizar estados incomuns de oxidação do metal de transição (B ou B⁰), mas também à capacidade de fornecer alta mobilidade de oxigênio e alta estabilidade estrutural. Características que as tornam apropriadas para catalisar várias reações, principalmente as de oxirredução, como a reforma seca do metano.

A perovskita do tipo LaNiO₃ é um óxido metálico terra rara típico, que tem sido amplamente investigado dentre as perovskitas de terras raras contendo Ni³⁺. Esse precursor quando reduzido apresenta partículas metálicas de Ni da ordem de nanômetros, altamente dispersas, sobre um suporte básico La₂O₃, indicado para a DRM (PEDROSA *et al.*, 2011).

Gallego e colaboradores (2008) propuseram um mecanismo para precursores perovskita La₂NiO₄ nas condições reacionais da DRM, no qual após a redução e formação do catalisador Ni/La₂O₃, o CO₂ interage com o suporte La₂O₃, formando espécies de oxicarbonato como La₂O₂CO₃ que contribuem para a eliminação do carbono formado, o que é vantajoso para a reforma seca do metano e pode ser observado na Figura 3.14:

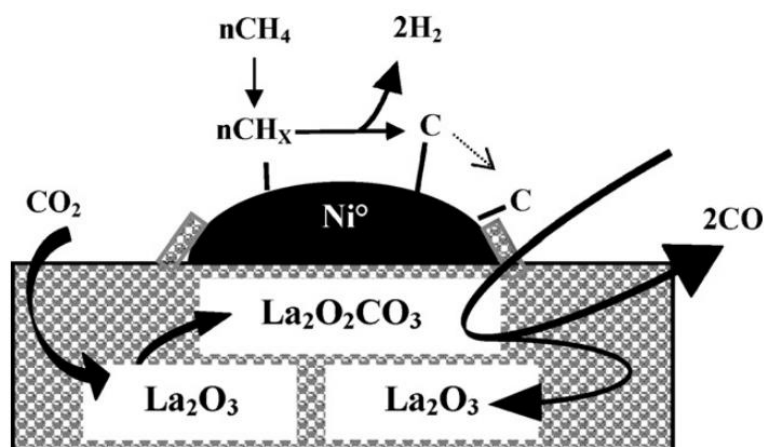


Figura 3.13 – Proposta de mecanismo para o catalisador Ni/La₂O₃ na reforma seca do metano (GALLEGO *et al.*, 2008).

A utilização de La₂O₃ como suporte e Ni como fase ativa é muito explorada e o bom desempenho desse catalisador na reforma seca é conhecido. No entanto, o método de síntese é um dos fatores mais significativos que afetam o desempenho do catalisador, pois exerce um importante papel no controle do tamanho das

partículas de Ni e na interação do metal-suporte, primordial na prevenção de formação de coque.

3.5 Síntese dos óxidos mistos do tipo perovskitas

Como já mencionado, o método de preparação influencia substancialmente nas propriedades físico-químicas e no desempenho de um catalisador. O aumento da área específica e a diminuição do tamanho de partícula dos óxidos de perovskita são essenciais porque a reação superficial requer um contato entre o substrato e a superfície do catalisador (ZHU *et al.*, 2014).

Nas últimas décadas vários métodos de síntese têm sido utilizados para preparação de óxidos mistos com estrutura perovskita, objetivando um material com alta homogeneidade, baixa quantidade de impurezas, monofásico e com tamanho de partícula e área superficial específica, adequados para a atividade catalítica (PEDROSA *et al.*, 2011; ABDULLAH, GHANI e VO, 2017).

Dentre os métodos pode-se destacar: coprecipitação, reações em estado sólido (mistura de óxidos), síntese hidrotérmica, preparações em fase gasosa, sol-gel, precursores poliméricos, complexação de cátions, combustão, síntese por micro-ondas, deposição por laser pulsado e métodos químicos úmidos (ALMEIDA, 2011; ASSIREY, 2019).

O método de complexação de cátions ganhará destaque, pois se trata do processo utilizado neste trabalho. Essa técnica, também conhecida como método do citrato amorfo, permite a síntese de materiais cerâmicos de alta qualidade, o controle da estequiometria e a produção de partículas nanométricas de alta pureza (ALMEIDA, 2011).

Essa rota consiste na preparação de compostos químicos, a partir de uma solução contendo oxigênio e uma solução estável dos íons constituintes. A associação ocorre a partir da adição de um ácido orgânico polifuncional que tenha as funções hidroxila e carboxila, como por exemplo o ácido cítrico, fortemente complexante (ALMEIDA, 2011).

A quantidade mínima de ácido cítrico é utilizada para fazer com que os íons metálicos fiquem ligados ao ácido. Após a adição da solução de ácido cítrico, a solução é mantida sob agitação e aquecimento para homogeneização. Após esta etapa de homogeneização, inicia-se o processo de evaporação da água e saída de

vapores de óxidos de nitrogênio (NO_x). A desidratação produz inicialmente uma solução viscosa (resina polimérica) que depois se transforma em um sólido vítreo e amorfo que se decompõe, com tratamento térmico, obtendo-se os óxidos (ALMEIDA, 2011).

A Figura 3.15 representa as reações de decomposição térmica dos complexos formados na solução.

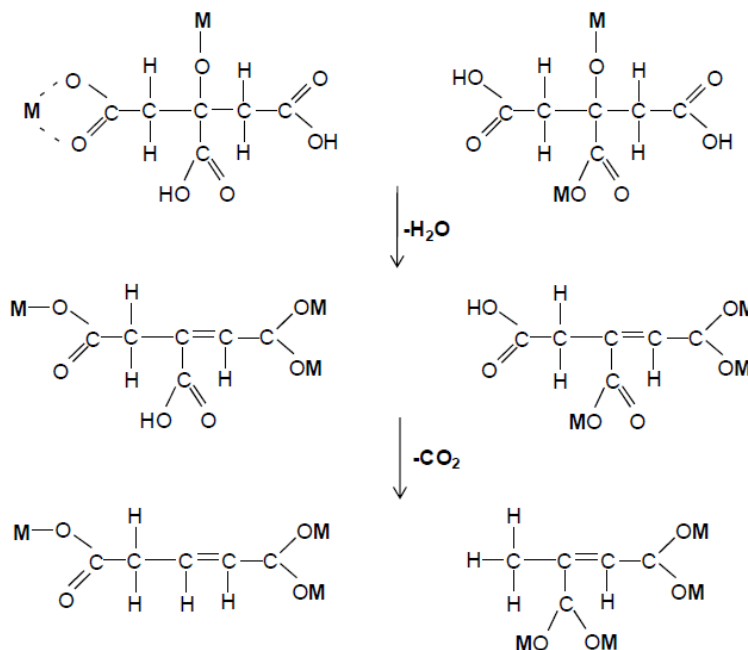


Figura 3.14 – Reações de decomposição térmica do complexo metal–citrato formado durante a síntese (ALMEIDA, 2011).

Os efeitos das rotas de preparação e temperatura de calcinação na composição da fase e estrutura cristalina dos materiais do tipo LaNiO₃ são considerados importantes devido aos seus efeitos nas propriedades eletrônicas, que afetam a condutividade, bem como as propriedades catalíticas do material final (PEDROSA *et al.*, 2011).

Com isso, também vale destacar que as altas temperaturas de calcinação requeridas pela rota citrato, maiores ou iguais a 800°C, conduz a diminuição da área superficial, deixando o catalisador suscetível a sinterização e consequente deposição de carbono. (ALMEIDA, 2011; ZHU *et al.*, 2014).

Para contornar essa dificuldade tem sido proposta a utilização de perovskitas suportadas como precursores catalíticos, resultando na ampliação da área

específica, maior disponibilidade dos reagentes a fase ativa, aumento da atividade e da estabilidade (DUPREZ, 2014; GOMES, 2017).

3.6 Perovskitas suportadas

As perovskitas, como já dito, têm alta estabilidade térmica e hidrotérmica, bem como elevada resistência mecânica, entre outras propriedades. Ainda assim, a aplicação potencial desses óxidos é limitada por sua pequena área específica, menor que $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, e as altas temperaturas de reação necessárias para a DRM.

Desvantagens como essa, inerentes aos processos em altas temperaturas, tendem a ser superadas por meio da adição de suportes e, conseqüentemente, a maximização da área específica.

Santos (2007) avaliou o desempenho dos catalisadores obtidos a partir dos precursores perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ disperso sobre os suportes Al_2O_3 e ZrO_2 , e concluiu que os catalisadores suportados apresentaram melhores conversões, quando comparados com seus equivalentes não suportados.

Rivas e colaboradores (2010) relataram que os óxidos perovskita são bons precursores catalíticos para a reforma seca, pois, na maioria dos casos, apresentam propriedades comparáveis a um catalisador comercial usado na reforma a vapor. Entretanto, a área superficial específica desses catalisadores não atende aos requisitos necessários para a industrialização. Por isso, avaliaram a incorporação desses sólidos na sílica mesoporosa SBA-15 e observaram efeitos positivos sobre a atividade, seletividade, aumento na conversão de CH_4 e CO_2 , razão molar próxima a estequiométrica, além da possibilidade de trabalhar em temperaturas mais baixas, representando uma perspectiva atraente para aplicação industrial.

Wang e colaboradores (2013) realizaram um estudo comparativo sobre a reforma seca do metano utilizando perovskitas LaNiO_3 suportadas em diferentes sílicas mesoporosas (SBA-15, MCM-41 e SiO_2), seus resultados mostraram que a perovskita manteve-se dispersa dentro dos poros do suporte mesoporoso, e a estrutura mesoporosa não foi destruída. Além disso, as amostras suportadas mostraram melhor desempenho catalítico na DRM quando comparadas com a perovskita não suportada.

Mattos e colaboradores (2014) avaliaram o comportamento de catalisadores a base de perovskitas LaNiO_3 suportadas em CeSiO_2 e Al_2O_3 , seus resultados

mostraram que os catalisadores $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$ foram mais ativos e estáveis do que o LaNiO_3 durante a reforma seca do metano. Os autores ainda relataram que o uso do CeSiO_2 como suporte levou à uma diminuição do tamanho de cristalito do níquel de 17 para 13 nm, mas que não foram observadas diferenças significativas no tamanho de cristalito do níquel metálico, quando a perovskita LaNiO_3 foi suportada em alumina.

Como visto os suportes podem promover alta dispersão dos sítios ativos e boa acessibilidade dos reagentes, aumentar a eficácia ou a resistência mecânica de um catalisador, entre outras melhoras na performance catalítica. Além de desempenhar um papel fundamental no mecanismo da DRM, que não só na melhora da atividade, como também, diminui a sinterização, minimizando a deposição de coque.

Contudo, essas propriedades são afetadas pela natureza do suporte e pela intensidade da interação entre a fase ativa e o suporte, que está relacionado não apenas a escolha do suporte adequado, mas também ao método de síntese selecionado para deposição da fase ativa na superfície do suporte.

Métodos usuais utilizam a impregnação via úmida, a troca iônica e o método de deposição-precipitação, no qual, esse último exhibe maior dispersão de Ni e maior interação entre a fase ativa e o material de suporte quando comparado com os outros dois métodos (DIAS e PEREZ-LOPEZ, 2019). No entanto, a metodologia requer várias etapas de síntese que incluem controle de pH, envelhecimento, lavagem e secagem, e posterior calcinação.

Nesse sentido, visando a otimização das etapas de síntese e impregnação, sugere-se a adição do suporte durante a síntese da perovskita pelo método do citrato amorfo. Essa proposta mostra-se vantajosa, visto que o precursor é obtido em uma única etapa, seguida da calcinação. Sabe-se do efeito positivo da rota citrato na qualidade dos materiais sintetizados e a inserção do suporte na rota indica a possibilidade de obtenção de um sólido homogêneo com maximização da área específica.

3.7 Sílica como suporte catalítico

Nas últimas décadas, uma variedade de materiais passou a despertar enorme interesse desde que se iniciou o processo de imobilização de materiais catalíticos em suportes. Dentre as superfícies inorgânicas sobressai o dióxido de silício (SiO_2),

com o intuito de se vislumbrar aplicações tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico.

O dióxido de silício ou sílica tem se mostrado eficaz para a imobilização de catalisadores complexos na sua estrutura mineral, tornando possível a efetivação de reações no estado sólido, com grande semelhança àquelas que ocorrem em solução (FONSECA e AIROLDI, 2003).

A elevada escolha da sílica não surpreende, pois o silício é um dos elementos mais abundantes após o oxigênio, representando cerca de 30% em peso na crosta terrestre (CARRIER; ROYER e MARCEAU, 2018). Ainda apresenta características interessantes para uso em catálise heterogênea: (i) possui área superficial com grupos silanóis reativos; (ii) pode ser funcionalizada para gerar grupos básicos ou ácidos; (iii) é um material de baixo custo, (iv) é relativamente simples de se sintetizar e (v) é possível formar compósitos magnéticos com magnetita, para facilitar os processos de separação final e para permitir a reutilização do catalisador heterogêneo, na linha industrial. (GOMES, FURTADO e SOUZA, 2018).

Porém, é sabido que as fases adequadas da sílica para aplicações catalíticas definitivamente não podem ser preparadas por ativação térmica de uma fonte mineral. Usualmente, materiais sintéticos como a sílica pirogênica, têm se mostrado apropriados na fabricação de catalisadores por possuírem área superficial ajustável, química superficial controlada, alta pureza e elevada estabilidade térmica (EVONIK, 2015).

Embora as partículas da sílica pirogênica não exibam porosidade interna, a pequena dimensão dessas unidades elementares e presença de porosidade interparticular explicam a alta área superficial específica do óxido e a baixa densidade do pó (CARRIER; ROYER e MARCEAU, 2018).

Ademais, a sílica apresenta em sua composição grupos siloxanos, Si-O-Si e silanóis, Si-OH, recobrando toda a sua superfície. A desigual distribuição de densidade eletrônica desse último grupo faz com que os mesmos manifestem um comportamento ácido, ácido de Bronsted (AIROLDI e FARIAS, 1999). O que aparentemente não se mostra favorável para DRM, posto que, a propriedade básica do catalisador aumenta a atividade da DRM por diminuir a energia de ativação dos reagentes, já que essa barreira energética mostra-se sensível à essa basicidade.

Contudo, de acordo com Abdulrasheed e seus colaboradores (2019), enquanto o excesso de locais ácidos no suporte favorece a desativação do catalisador por formação e deposição de coque, o excesso de locais básicos, em contrapartida, favorece a ocorrência da reação RWGS e a oxidação da fase ativa, que também causam desativação do catalisador.

Percebe-se então a necessidade de uma distribuição homogênea de locais ácidos e básicos, para melhorar o processo de reforma seca do metano minimizando as reações paralelas e aumentando a estabilidade do catalisador (ABDULLAH, GHANI e VO, 2017; ABDULRASHEED *et al.*, 2019).

CAPÍTULO III

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação dos catalisadores

4.1.1 Síntese dos precursores do tipo perovskita LaNiO_3

A síntese do óxido com estrutura perovskita LaNiO_3 foi realizada pelo método da complexação de cátions utilizando o ácido cítrico como agente complexante (método do citrato amorfo). Para isso, uma solução de nitrato de níquel foi adicionada a uma solução de ácido cítrico, previamente aquecida, com razão ácido cítrico/íons metálicos igual a 1,5. A mistura foi novamente aquecida até 70 °C e mantida, sob agitação, nessa temperatura por 60 minutos. Em seguida, adicionou-se a solução de nitrato de lantânio, que permaneceu em 90 °C, sob agitação, por mais 60 minutos. Aguardou-se a evaporação da água e formação do gel de coloração verde característico da resina polimérica desejada.

A pré-calcinação da resina polimérica foi realizada em mufla Vulcan a uma taxa de 5 °C.min⁻¹ até 100 °C, por 60 minutos e depois aquecida a uma taxa de 10°C.min⁻¹ até 300 °C, por 120 minutos. O sólido esponjoso obtido foi macerado, peneirado a 80 mesh e calcinado a 800 °C por 240 minutos, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de 50 mL.min⁻¹ de ar sintético. O sólido calcinado obtido foi novamente peneirado a 80 mesh.

4.1.2 Rota de impregnação com adição do suporte na resina polimérica

Para a primeira rota de impregnação, realizou-se a síntese da perovskita LaNiO_3 seguindo o mesmo procedimento descrito no item 4.1.1. No entanto, 70% em massa do suporte SiO_2 foi adicionado, sob agitação, no momento que observou-se a formação da resina polimérica. As etapas pré-calcinação e calcinação foram realizadas sob as mesmas condições descritas anteriormente.

4.1.3 Rota de impregnação por via úmida

Para a segunda metodologia de impregnação, o óxido com estrutura perovskita LaNiO_3 obtido no item 4.1.1 foi impregnado por via úmida no suporte SiO_2 . Para isso, uma mistura suporte e álcool etílico foi mantida, sob agitação, por 24 horas no rota-evaporador. Em seguida, adicionou-se o material obtido no item 4.1.1 mantendo a mistura, ainda sob agitação, por mais 24 horas. Durante todo o procedimento a

temperatura do banho termostático foi mantida em 25 °C. O material foi seco a 100°C por 12 horas e posteriormente calcinado por 3 horas a 800 °C.

As amostras suportadas apresentam 30% em massa de LaNiO₃ em sua composição, e visto que essas possuem a mesma formulação, códigos foram atribuídos com o objetivo de facilitar a discussão dos resultados. A Tabela 4.1 apresenta os códigos das amostras.

Tabela 4.1 – Formulação e código das amostras sintetizadas

Formulação	Rota de impregnação	Código
LaNiO ₃	-	LNREF
30% LaNiO ₃ / 70% SiO ₂	Adição do suporte na resina polimérica	LNS01
30% LaNiO ₃ / 70% SiO ₂	Impregnação por via úmida	LNS02

Todos os reagentes e gases utilizados nas sínteses, caracterizações e testes catalíticos, bem como sua procedência, seguem descritos na Tabela 4.2:

Tabela 4.2 – Procedência e grau de pureza dos reagentes e gases

Reagente	Fabricante	Pureza (%)
Ácido cítrico monohidratado	Sigma – Aldrich	99,0
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	Sigma – Aldrich	97,0
Nitrato de lantânio (III) hexahidratado	Sigma – Aldrich	99,0
Sílica pirogênica AEROSIL® 200	Evonik	99,8
Argônio	Linde Gases	99,995
Hidrogênio	Linde Gases	99,998
Metano	Linde Gases	99,997
Dióxido de Carbono	Linde Gases	99,998
Hélio	Air Liquide	99,999
Hidrogênio/Hélio (mistura)	Air Liquide	5/95
Metano/ Hélio (mistura)	White Martins	10/90
Metano/Dióxido de Carbono/Hélio (mistura)	White Martins	25/25/50
Oxigênio/Hélio (mistura)	Linde Gases	5/95

As Figuras 4.1 e 4.2 esquematizam os procedimentos de síntese adotados.

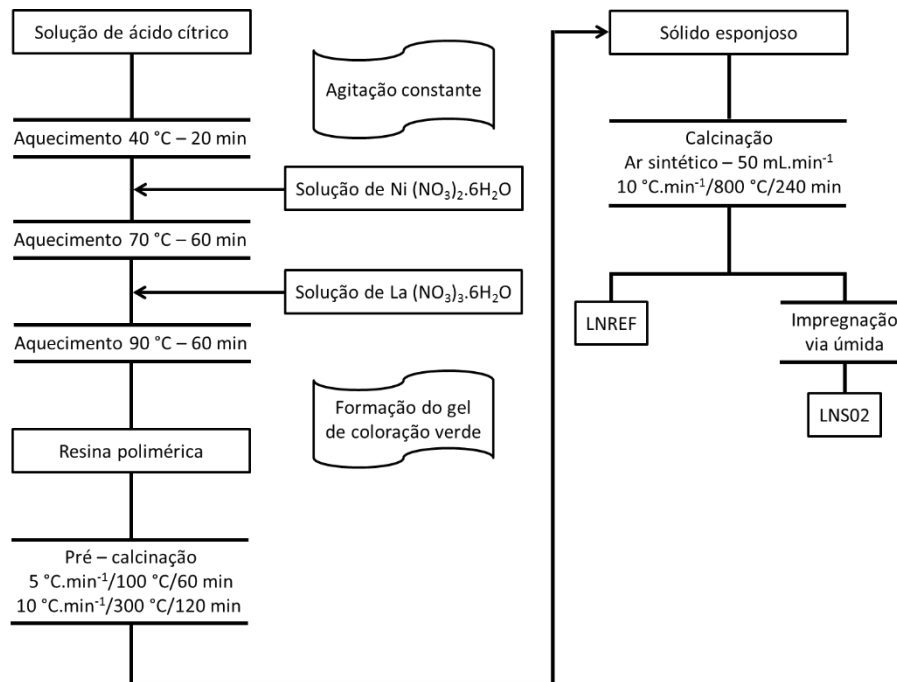


Figura 4.1 – Rota de síntese esquematizada para as amostras LNREF e LNS02.

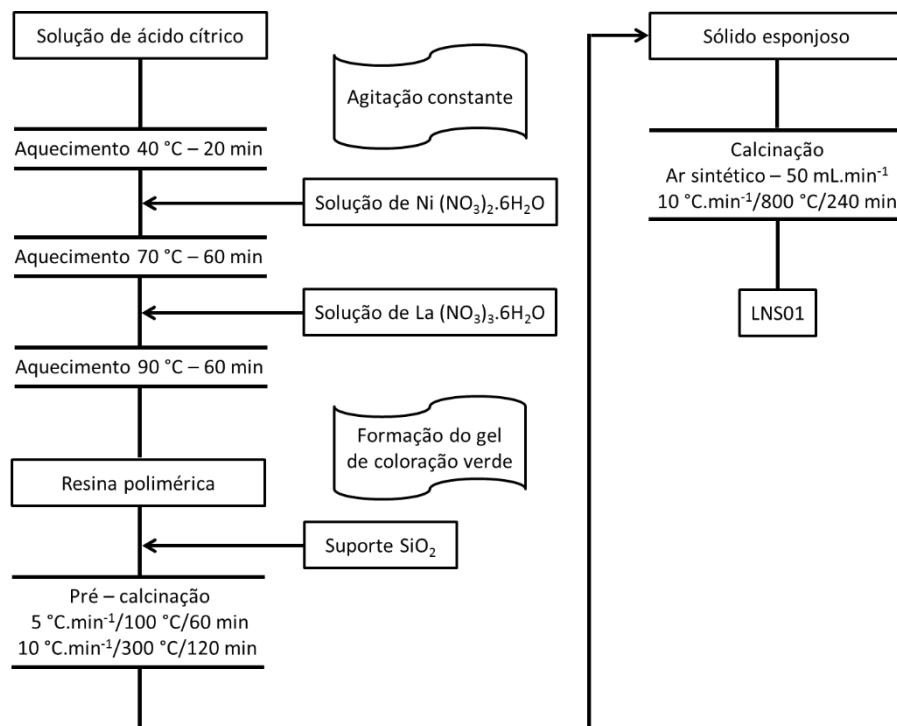


Figura 4.2 – Rota de síntese esquematizada para a amostra LNS01.

4.2 Caracterização das amostras

4.2.1 Termogravimetria (TG)

Para verificar a estabilidade térmica e a temperatura adequada para calcinação dos precursores, foram realizados experimentos termogravimétricos com os materiais não calcinados. Sob atmosfera oxidante, foi monitorada a eliminação de água, dos precursores nitratos e a fração orgânica presentes nos materiais.

As análises de TG foram conduzidas em um equipamento TGA-50H, um cadinho de platina com cerca de 2 mg de amostra foi aquecido sob fluxo de ar sintético 50mL.min⁻¹, na faixa de 30 a 1000 °C, com uma velocidade de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

As análises foram realizadas em parceria com o LABCAT – UFBA.

4.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para determinar os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais, pastilhas das amostras não calcinadas e calcinadas, diluídas em brometo de potássio na proporção de 200: 1, foram analisadas por FTIR em um equipamento PERKIN ELMER modelo Spectrum100-FT-IR, na região de 4000 até 400 cm⁻¹, utilizando-se uma resolução de 4 cm⁻¹ e uma acumulação de 32 varreduras.

As análises foram realizadas em parceria com o GPMC – UNEB.

4.2.3 Difração de raios x (DRX)

Para identificar as fases cristalinas presentes nas amostras calcinadas e reduzidas, difratogramas de raios x foram obtidos utilizando o equipamento Shimadzu, modelo XRD-6100, com fonte de radiação K α de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), no intervalo 2θ de 10-80° a 2 °.min⁻¹ e rotação de 60 rpm.

As amostras foram reduzidas na unidade multipropósito, sob atmosfera redutora de H₂, com fluxo de 30 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 800 °C, permanecendo nesta temperatura por 60 minutos.

A identificação das fases foi realizada comparando-se os difratogramas com as Fichas ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e o *Crystallography Open Database* – COD.

Os tamanhos médios dos cristalitos para o Ni⁰ foram estimados a partir da equação de Debye-Scherrer (equação 4.1), utilizando-se a largura na metade da altura do pico principal em $2\theta = 44^\circ$.

$$\tau = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad (4.1)$$

Em que,

τ = Tamanho médio do cristalito;

λ = Comprimento de onda da radiação x (em nanômetros);

θ = Ângulo de Bragg;

k = Constante adimensional de Scherrer, cuja magnitude depende da forma do cristalito estudado, considerou-se no presente trabalho $k = 0,91$;

β = Largura na metade da meia altura (em radianos).

4.2.4 Área superficial específica, volume e diâmetro de poros

Área superficial específica, volume e diâmetro de poros foram obtidos utilizando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020 Plus 2.00. As amostras foram inicialmente submetidas ao pré-tratamento com objetivo de remover qualquer espécie fisicamente adsorvida. Para isso, sob vácuo, aqueceu-se até 100 °C por 15 minutos, depois 200 °C por mais 15 minutos, e por fim 350 °C até que não houvesse mais a indicação de espécies sendo dessorvidas. Após obtenção e pesagem da amostra pré-tratada, a análise foi realizada utilizando-se N₂ como adsorbato na temperatura de -196 °C e no intervalo P/P₀ entre 0,05-1,00. A área superficial específica foi obtida pela metodologia Brunauer-Emmet-Teller (BET), no range P/P₀ entre 0,05-0,3, e o volume, diâmetro e distribuição de poros pela equação de Barret, Joyner e Halenda (BJH), desconsiderando os pontos P/P₀ abaixo de 0,35.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A morfologia dos precursores foi investigada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em equipamento marca Tescan, e modelo VEGA 3 LMU, equipado com sistema de microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As micrografias foram obtidas nas condições de tensão de

aceleração de 15kV e detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE), e composição química determinada por EDS.

As análises foram realizadas em parceria com o GPPCM/LCM – IFBA.

4.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para determinar a morfologia, composição e a distribuição do tamanho das partículas. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 2100F-200 kV de alta resolução. As medidas de microscopia foram realizadas utilizando a microscopia eletrônica no modo transmissão e energia dispersiva de raios X.

As amostras foram suspensas em acetona usando ultrassom e colocadas em uma grade de cobre revestida de carbono (400 mesh) seguido por secagem em condições ambientes.

As análises foram realizadas em parceria com o LABNANO/CBPF – MCTI.

4.2.7 Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR – H₂)

As análises de TPR – H₂ foram efetuadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas com detector quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200. Os precursores catalíticos foram colocados em um reator com forma de U, conectado diretamente à unidade multipropósito, sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ da mistura H₂/He (5% de H₂), e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ de 30 até 1000°C. Foram acompanhados os sinais m/z referentes a H₂ (m/z = 2) e H₂O (m/z = 18), além da pressão total do sistema. Diferentes massas dos precursores foram utilizadas para se obter o mesmo percentual em Ni.

4.2.8 Reação superficial a temperatura programada na reforma seca do metano (TPSR-DRM)

Para avaliar qualitativamente a atividade dos catalisadores e determinar as condições reacionais dos testes catalíticos, análises de TPSR-DRM foram conduzidas na mesma unidade multipropósito descrita no tópico anterior. Diferentes massas dos precursores foram utilizadas para se obter o mesmo percentual em Ni e diluídas em pó de quartzo na proporção de 3:1 (quartzo/precursor).

Os materiais foram inicialmente reduzidos até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ da mistura H₂/He (5% H₂), permanecendo por 30 minutos nessas condições. Ao final da redução, as amostras foram resfriadas sob fluxo de He até atingirem 30°C. Em seguida, o sistema foi alimentado com fluxo de 60 mL.min⁻¹ da mistura reacional 25%CH₄ / 25%CO₂ / 50%He e aquecido a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ de 30 até 800 °C. Foram acompanhados os sinais m/z referentes a CH₄ (m/z = 16), CO₂ (m/z = 44), H₂ (m/z = 2), CO (m/z = 28) e H₂O (m/z = 18), além da pressão total do sistema.

4.3 Testes Catalíticos de longa duração (16h)

Os testes catalíticos de longa duração foram realizados na unidade de reação PID Microactivity da ENG & TEC. Amostras diluídas em pó quartzo na proporção de 3:1 (quartzo/catalisador) foram colocadas em um reator tubular de quartzo no qual o termopar, inserido pela parte superior do reator, fica em contato direto com o leito catalítico permitindo a leitura da temperatura reacional com tempo de resposta de milisegundos.

Inicialmente, os precursores foram submetidos a etapa de redução com aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 800 °C sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ de H₂ (99,998%), permanecendo na temperatura por 60 minutos. Após a etapa de redução, os catalisadores foram resfriados até 700 °C sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ de Ar (99,995%) e mantidos por 40 min para que todo hidrogênio adsorvido na superfície do catalisador fosse removido.

Posteriormente, habilitou-se os fluxos dos gases 25 mL.min⁻¹ CH₄ (99,997%), 25 mL.min⁻¹, CO₂ (99,998%) e 50 mL.min⁻¹ Ar (99,995%) totalizando 100 mL.min⁻¹ da mistura reacional 25% CH₄ / 25% CO₂ / 50% Ar, os catalisadores foram mantidos a 700 °C sob as condições reacionais por 16 horas. Os gases de saída do reator foram analisados por cromatografia gasosa, através do equipamento Shimadzu CG-2014 equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e coluna Carboxen 1000. Ao término da análise, o sistema foi resfriado até 30 °C sob fluxo 40 mL.min⁻¹ de Ar (99,995%).

Os precursores foram avaliados nos testes catalíticos de longa duração mantendo a mesma massa de Ni e WHSV = 420.000 mL.g_{Ni}⁻¹.h⁻¹.

A conversão dos reagentes CH₄, CO₂ e o rendimento dos produtos H₂ e CO foram determinados pelas equações abaixo:

$$\text{Conversão CH}_4 (\%) = \frac{\text{mol}_{\text{CH}_4,\text{entrada}} - \text{mol}_{\text{CH}_4,\text{saída}}}{\text{mol}_{\text{CH}_4,\text{entrada}}} \times 100 \quad (4.2)$$

$$\text{Conversão CO}_2 (\%) = \frac{\text{mol}_{\text{CO}_2,\text{entrada}} - \text{mol}_{\text{CO}_2,\text{saída}}}{n \text{ mol}_{\text{CO}_2,\text{entrada}}} \times 100 \quad (4.3)$$

$$\text{Rendimento H}_2 (\%) = \frac{\text{mol}_{\text{H}_2,\text{saída}}}{2 \cdot (\text{mol}_{\text{CH}_4,\text{entrada}})} \times 100 \quad (4.4)$$

$$\text{Rendimento CO (\%)} = \frac{\text{mol}_{\text{CO},\text{saída}}}{(\text{mol}_{\text{CH}_4,\text{entrada}}) + (\text{mol}_{\text{CO}_2,\text{entrada}})} \times 100 \quad (4.5)$$

4.4 Caracterização das amostras pós-teste catalítico

4.4.1 Oxidação a temperatura programada (TPO)

A avaliação qualitativa de carbono gerado durante os testes catalíticos foi realizada via oxidação à temperatura programada. Os materiais obtidos pós-testes catalíticos foram colocados no reator em forma de U, conectado diretamente à unidade multipropósito e submetidos ao fluxo de 30 mL.min⁻¹ da mistura O₂/He (5% O₂) sob aquecimento de 10 °C.min⁻¹ de 30 até 1000 °C, os sinais m/z referentes a O₂ (m/z = 32), CO (m/z = 28) e CO₂ (m/z = 44) foram acompanhados juntos com a pressão total do sistema.

CAPÍTULO IV

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das amostras

5.1.1 Termogravimetria (TG)

Os resultados da análise termogravimétrica são apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2, inicialmente a Figura 5.1 traz os resultados da amostra de referência LNREF e a Figura 5.2 um comparativo de todas as amostras.

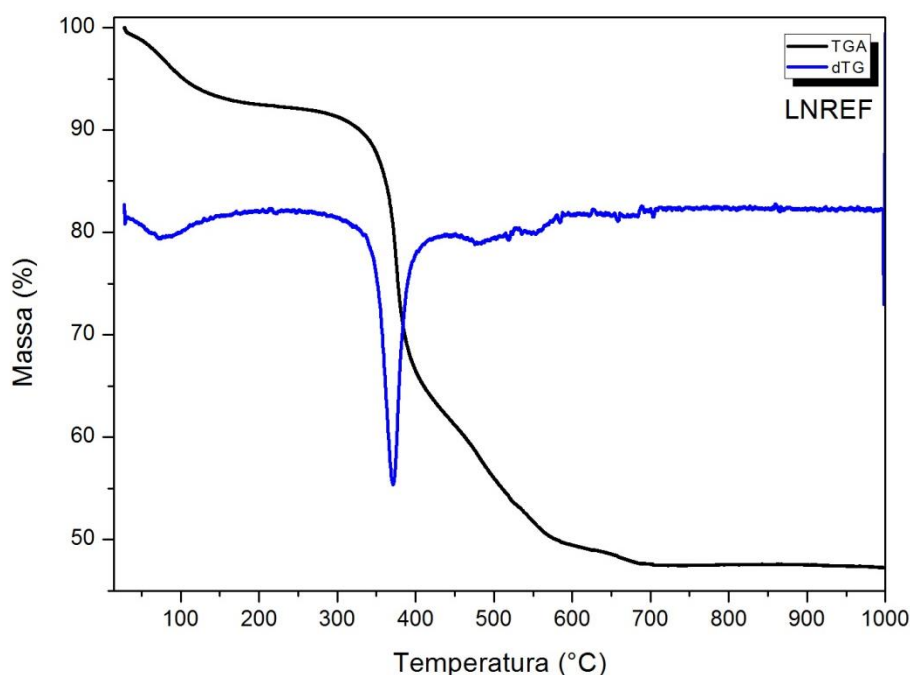


Figura 5.1 – Curva termogravimétrica do precursor catalítico LNREF pré-calcinado.

Para a amostra de referência LNREF três etapas de perda de massa foram observadas, totalizando 53% de perda de massa total e aparente estabilização acima de 700 °C.

Primeiramente, observou-se uma redução de 7% na massa, compreendida entre 20 e 160 °C, que foi atribuída a perda de água. O segundo evento e o maior verificado, com aproximadamente 43% de perda de massa, foi observado entre 160 e 580 °C e associado a decomposição dos citratos livres e íons nitratos. A última etapa ocorreu entre 580 e 700 °C, cerca de 3%, sugerindo a decomposição dos citratos e nitratos remanescentes e de possíveis carbonatos formados no evento anterior para obtenção dos óxidos finais. Acima de 700 °C verificou-se a

estabilização da curva, atribuída a formação da fase perovskita desejada (MARTINELLI, 2007; RIBA *et al.*, 2012).

A Figura 5.2 apresenta a curva termogravimétrica das três amostras para efeito comparativo com a amostra de referência LNREF discutida acima.

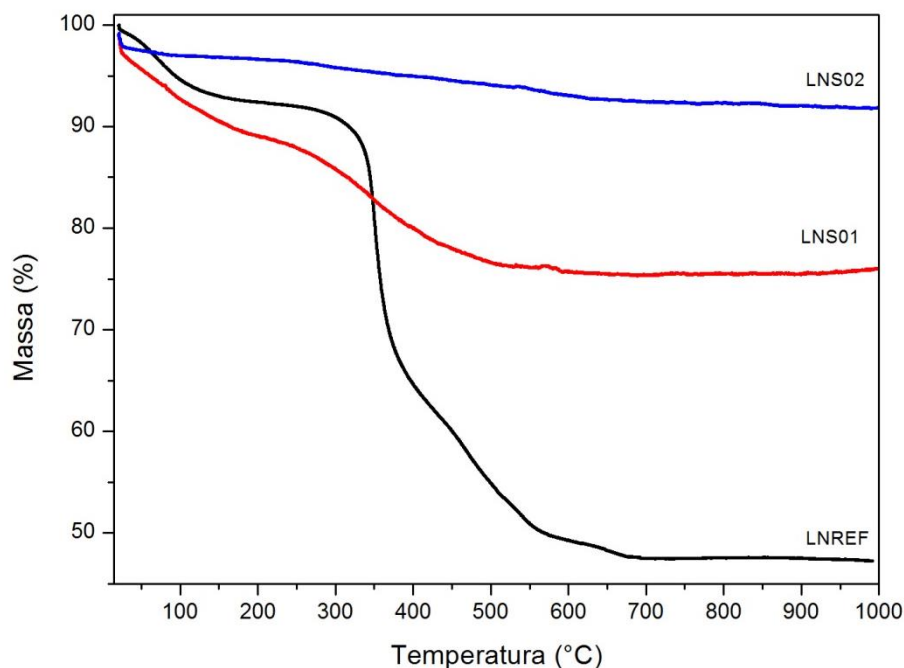


Figura 5.2 – Curvas termogravimétricas dos precursores catalíticos LNREF, LNS01 e LNS02 todos pré-calcinados.

Para a amostra LNS01, também se observou a presença de 3 eventos de perda de massa, que representaram os mesmos supracitados para a amostra LNREF, a perda de massa total observada é de 14%, com suposta estabilização em 600 °C. No entanto, o fato do material compor apenas 30% em massa de LaNiO_3 seus eventos apresentaram-se de forma mais discreta. A SiO_2 que representa os outros 70%, possui temperatura de decomposição acima de 1200 °C, logo nenhuma outra perda de massa foi observada (EVONIK, 2015).

Na curva da amostra LNS02, observou-se uma perda de massa total de 5% atribuída a perda de água, etanol utilizado na síntese e de outras substâncias orgânicas voláteis adsorvidas na superfície da amostra (GONÇALVES *et al.*, 2006).

Como já apresentado no fluxograma experimental no capítulo III, para síntese desse precursor, pegou-se o precursor perovskita LNREF já calcinado e por impregnação via úmida foi depositado o material na superfície do suporte SiO_2 . Dessa forma, tanto a perovskita já calcinada quanto o suporte, são termicamente

estáveis até a temperatura de 1000°C avaliada, e por isso, não apresentaram maiores percentuais de perda de massa (GONÇALVES *et al.*, 2006).

A partir dos resultados obtidos e análise das curvas termogravimétricas, determinou-se em 800 °C a temperatura de calcinação dos precursores catalíticos, visando estabelecer uma faixa de temperatura segura na qual os materiais atingissem uma composição química definida.

5.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados de FTIR foram obtidos visando avaliar e comparar a natureza dos grupos funcionais presentes após os tratamentos térmicos propostos, os espectros dos materiais pré-calcinados seguem apresentados na Figura 5.3:

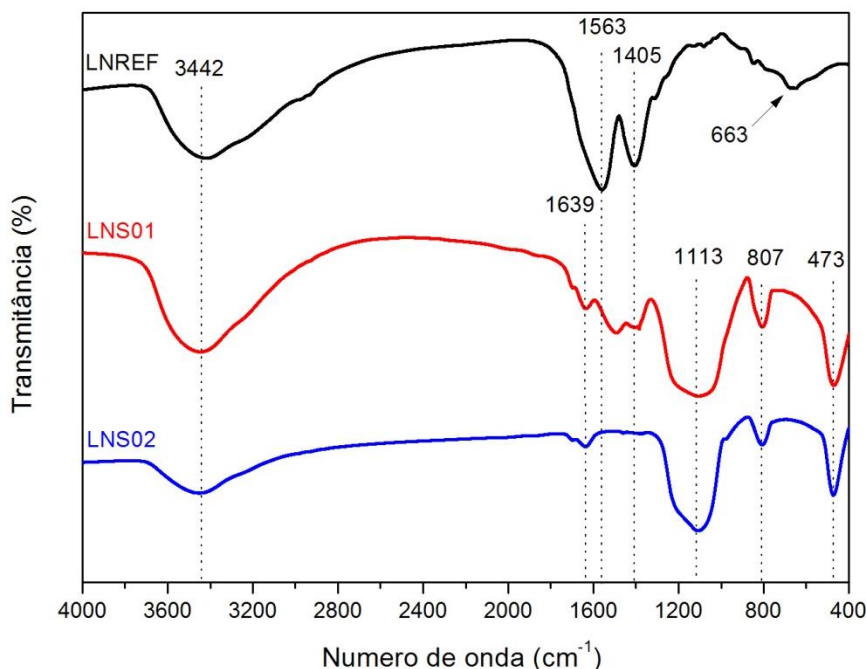


Figura 5.3 – Espectros FTIR para as amostras LNREF, LNS01 e LNS02 pré-calcinadas.

Todos os espectros das amostras pré-calcinadas apresentaram uma banda larga na região entre 3700-3000 cm^{-1} , que puderam ser atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico do grupo O-H do citrato, da água de coordenação e de grupos hidroxilas complexados ao metal (FERNANDES *et al.*, 2002). Para as amostras suportadas LNS01 e LNS02, esse estiramento também pôde representar as hidroxilas dos grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície do suporte, ratificado pela presença da banda em 807 cm^{-1} , característica da ligação Si-O do grupo silanol.

A banda em 1639 cm^{-1} foi atribuída à vibração H–O–H planar da água e as bandas em 1563 e 1405 cm^{-1} à vibração de estiramento assimétrico e simétrico de grupos carboxilato (COO^-), respectivamente. Isso implica, na transformação em grande parte do grupo carboxílico do ácido cítrico em íon carboxilato, complexando os íons de La ou de Ni (MAGALHÃES, 2010; YANG e MOON, 2016). Observou-se um leve deslocamento no estiramento assimétrico para a amostra LNS01, presente em 1492 cm^{-1} , mas que exprimiram as mesmas vibrações desses grupos carboxilatos. Já a amostra LNS02 não apresentou esses estiramentos, visto que o precursor perovskita utilizado na impregnação, já estava calcinado.

Os ombros e pequenas bandas presentes na faixa espectral de 1300 a 600 cm^{-1} representaram vibrações de compostos resultantes da decomposição do citrato (MAGALHÃES, 2010). Além disso, bandas menos intensas em 1100 – 1000 cm^{-1} também indicaram a presença de nitrato iônico (RIDA *et al.*, 2012). Para as amostras suportadas, essas vibrações não foram observadas, sugere-se que essas bandas tenham sido sobrepostas pelas presentes em 1113 , 807 e 473 cm^{-1} atribuídas as ligações Si-O do suporte (RIVAS *et al.*, 2010).

Notou-se uma banda característica do estiramento, em 663 cm^{-1} , que é típica de vibrações da ligação O-H no hidróxido de lantânio (MOURA, SOUZA e RANGEL, 2007). Mas que também pôde representar a frequência da ligação Ni-O (CHIOARU *et al.*, 2008).

Com objetivo de monitorar a eliminação dos compostos resultantes da decomposição dos precursores na etapa de calcinação realizada, estudos comparativos das amostras pré-calcinadas e calcinadas são apresentados.

Para a amostra LNREF calcinada, a permanência da banda, agora de menor intensidade, entre 3700 – 3000 cm^{-1} indicaram a presença da ligação O-H devido água adsorvida ou de grupos hidroxilas complexados ao metal.

O espectro ainda revelou a decomposição total dos compostos resultantes da rota citrato, visto que para a amostra calcinada, nada mais foi observado na faixa espectral de 1600 a 600 cm^{-1} .

A Figura 5.4 apresenta o estudo comparativo para a amostra LNREF.

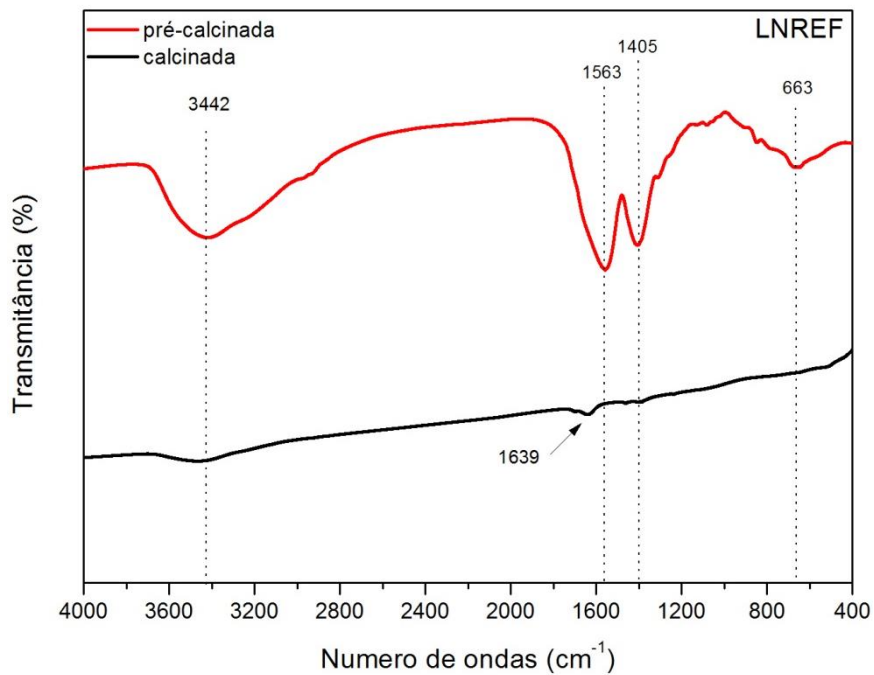


Figura 5.4 – Espectros FTIR comparativos para a amostra LNREF pré-calcinada e calcificada.

A banda em 1639 cm^{-1} foi atribuída a vibração H–O–H planar da água, mas pôde indicar a presença de espécies bicarbonato formadas a partir da reação do dióxido de carbono com sítios do tipo O^{2-} e OH^- evidenciando a existência de sítios básicos na superfície do material (MOURA, SOUZA e RANGEL, 2007). Essa banda também foi observada nos espectros do estudo comparativo da amostra LNS01, ilustrado na Figura 5.5:

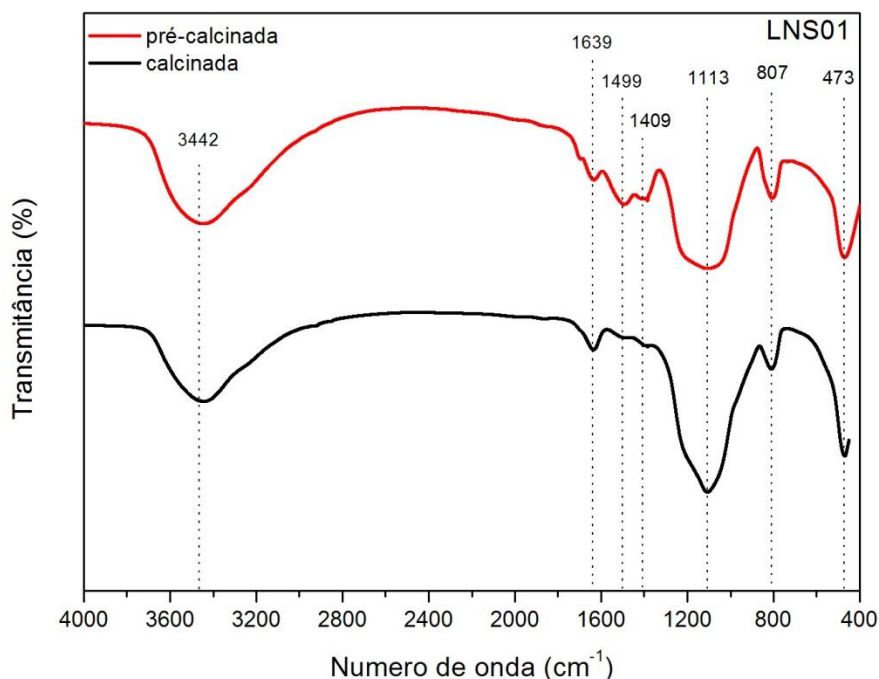


Figura 5.5 – Espectros FTIR comparativos para a amostra LNS01 pré-calcinada e calcificada.

Para a amostra LNS01 calcinada, verificou-se a permanência da banda larga na região entre 3700-3000 cm^{-1} , atribuída às mesmas vibrações de estiramento assimétrico do grupo O-H já mencionadas para a amostra LNREF calcinada. Contudo, dada sua maior intensidade, essa foi associada principalmente às hidroxilas dos grupos silanóis (Si-OH) na superfície do suporte.

Verificou-se, no entanto, a preservação das bandas em 1113, 807 e 473 cm^{-1} atribuídas as ligações Si-O da sílica, uma vez que essa apresentou temperatura de decomposição maior que a utilizada para calcinação, como já observado na análise termogravimétrica.

Os mesmos estiramentos podem ser ressaltados nos espectros comparativos da amostra LNS02 na Figura 5.6:

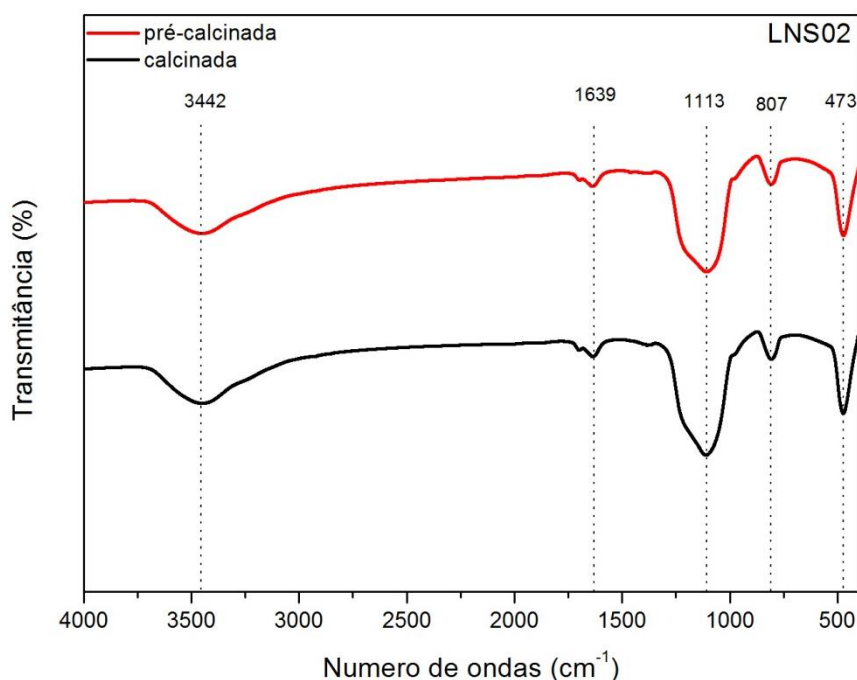


Figura 5.6 – Espectros FTIR comparativos para a amostra LNS02 pré-calcinada e calcinada.

A amostra LNS02 não apresenta diferenças significativas entre os espectros. Como já mencionado, o precursor utilizado na impregnação já havia sido calcinado e o suporte utilizado apresenta estabilidade térmica dentro da faixa de temperatura trabalhada.

Por fim, os resultados dos espectros de FTIR de todas as amostras corroboram com as curvas termogravimétricas apresentadas, nas quais, observou-se a decomposição térmica para água, citratos livres e íons nitratos, bem como a estabilidade térmica do suporte.

5.1.3 Difração de raios - x (DRX)

Os difratogramas obtidos para as amostras calcinadas estão apresentados na Figura 5.7:

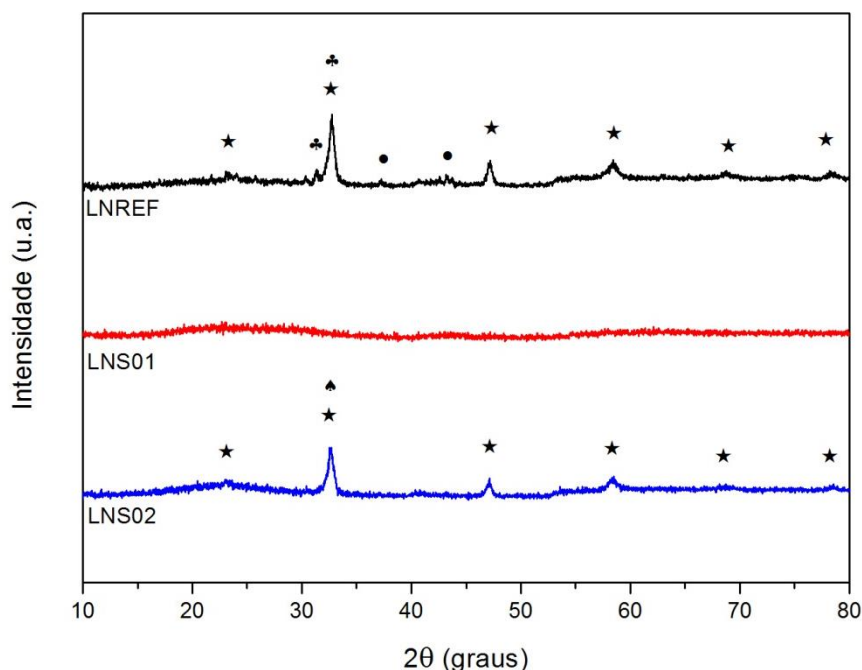


Figura 5.7 – Difratogramas de raios - x das amostras calcinadas. Os picos correspondem as fases: (★) LaNiO_3 romboédrica, (▲) La_2NiO_4 tetragonal, (●) NiO e (◆) La_2NiSi_3 hexagonal.

As amostras LNREF e LNS02 apresentaram os picos característicos da fase perovskita LaNiO_3 romboédrica evidenciando que o método de síntese e a temperatura de calcinação utilizada foram apropriadas para obtenção do produto desejado.

No entanto, nenhum pico de difração foi observado para a amostra LNS01 que apresentou difratograma característico de materiais amorfos como o suporte SiO_2 . De acordo com Zhang e colaboradores (2019) isso ocorre devido à alta dispersão das partículas da fase perovskita na superfície do suporte. O mesmo foi sugerido por Nguyen e seus colaboradores (2002) que não observou picos da estrutura perovskita e nem dos óxidos La e Co para amostras com percentuais de LaCoO_3 menores ou iguais a 30%, propondo que esses estivessem altamente dispersos na forma de partículas ou camadas finas na superfície da sílica.

Para a amostra LNREF também foram observados picos relativos à formação de fases secundárias atribuídas ao óxido de níquel (NiO) e ao niquelato de lantânio

(La_2NiO_4). Esse último podendo ser descrito como uma sucessão de camadas de perovskita LaNiO_3 alternadas com a camada de LaO , sugerindo a presença desse óxido de lantânio segregado e não observado no difratograma (RABELO-NETO *et al.*, 2018). A existência da fase segregada NiO e de outros óxidos durante a síntese de perovskitas, são descritas na literatura como consequências da alta razão molar $\text{Ni}:\text{La}$, da influência das taxas de aquecimento e de baixas temperaturas de calcinação (TONIOLO, 2010; GOMES, 2017; SILVA, 2019).

O difratograma da amostra LNS02 revelou uma diminuição na intensidade dos picos de difração, além de um pequeno deslocamento para ângulos mais altos e ausência da fase segregada de NiO . Fatores que podem estar atrelados ao efeito de diluição e incorporação dos óxidos perovskitas a matriz de sílica (RIVAS *et al.*, 2010). Sugere-se ainda, a presença da fase silicida de lantânio e níquel (La_2NiSi_3) com estrutura hexagonal em virtude de uma provável interação dos elementos La e Ni com o Si presente no suporte. A literatura reporta o uso desses materiais no melhoramento do desempenho eletroquímico de baterias íon-lítio, entretanto, não foram encontrados relatos semelhantes ao observado nesse trabalho.

Visando avaliar as fases presentes após a etapa de redução dos precursores, os catalisadores obtidos foram analisados por DRX e os picos identificados conforme os difratogramas ilustrados na Figura 5.8:

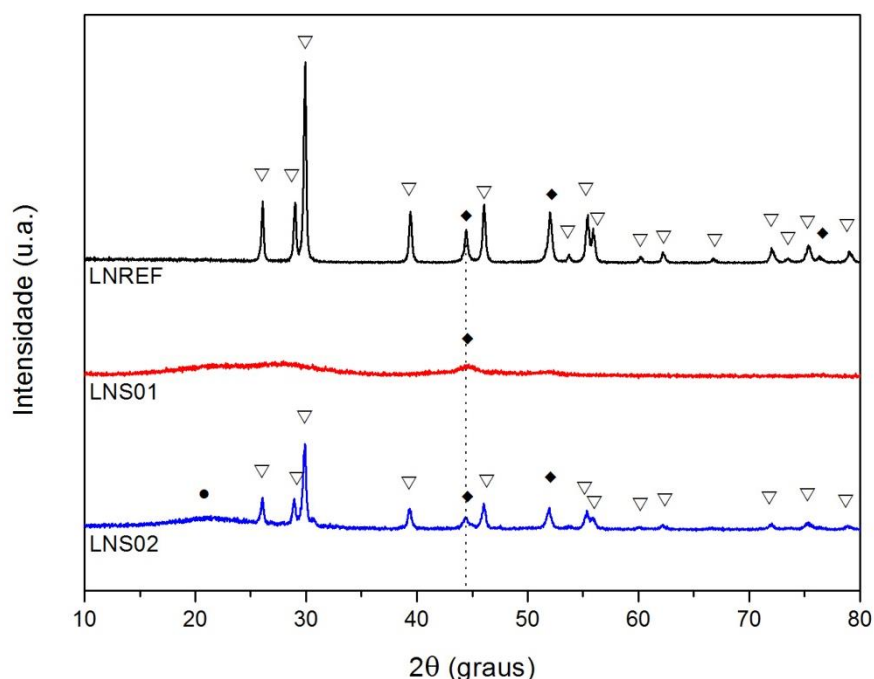


Figura 5.8 – Difratogramas de raios-x das amostras reduzidas. Os picos correspondem as fases: (•) SiO_2 , (▽) La_2O_3 e (◆) Ni^0 .

Para a amostra de referência LNREF observou-se a ausência de todas as fases anteriores observadas, verificada apenas a presença do óxido de lantânio com estrutura hexagonal e do níquel metálico cúbico, propondo a formação desejada do catalisador Ni/La₂O₃. Essa modificação estrutural com o rompimento da estrutura perovskita, já bem estabelecida na literatura, ocorre pelo fato desses materiais apresentarem uma estrutura cúbica distorcida, devido ao alongamento ou contração das ligações químicas, que é rompida quando submetida ao aquecimento em atmosfera redutora (TONIOLO, 2010; WANG *et al.*, 2013; SILVA, 2019).

O mesmo foi observado por Gomes (2017) que avaliou o processo de redução das fases da perovskita LaNiO₃ por DRX *in situ*, de acordo com o autor inicialmente foi verificada a formação da fase La₂Ni₂O₅, caracterizada como uma perovskita deficiente em oxigênio, para então, posterior formação das fases Ni⁰ e La₂O₃ esperadas. Ainda de acordo com o autor, as fases que são geradas na redução da LaNiO₃ à Ni/La₂O₃, dependem de fatores como método de síntese e condições de tratamento das amostras, sejam elas, calcinação e/ou redução.

A amostra LNS02 manteve a diminuição da intensidade dos picos de difração e um número menor de fases observadas, além de menor cristalinidade quando comparada com a amostra de referência. Ademais, o difratograma apresentou picos relativos ao óxido de lantânio com estrutura hexagonal e níquel metálico cúbico, além da banda em $2\theta = 20,4^\circ$ atribuído ao suporte SiO₂, indicando a provável formação do catalisador desejado Ni/La₂O₃/SiO₂.

O difratograma do catalisador obtido a partir da redução do precursor LNS01 preservou sua característica amorfa, contudo notou-se a fase presente em $2\theta = 44,4^\circ$ atribuída ao níquel metálico. Conforme já discutido, o possível efeito de diluição e de incorporação dos óxidos perovskitas a sílica, impedem a incidência dos raios x nessa fase do material (NGUYEN *et al.*, 2002; RIVAS, *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2019). Dada a impossibilidade de avaliar as fases presentes e sugerir a composição do catalisador após a redução, para fins de comparação e discussão dos resultados obtidos nesse trabalho, considerou-se a formação do catalisador almejado Ni/La₂O₃/SiO₂, visto que o precursor LNS01 apresenta mesma natureza química do LNS02.

Os resultados das análises de DRX das amostras reduzidas possibilitaram estimar o tamanho médio do cristalito da fase Ni⁰, em $2\theta = 44,4^\circ$, utilizando a

equação de Debye-Scherrer (equação 4.1), os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.1:

Tabela 5.1 – Tamanho médio do cristalito Ni⁰ estimado pela equação de Debye-Scherrer.

Amostra	Tamanho médio Ni⁰ (nm)
LNREF	55
LNS01	27
LNS02	31

Para a amostra LNREF o valor encontrado está em consonância com outros estudos, Costa (2018) realizou a medida do tamanho das partículas metálicas de níquel por microscopia eletrônica de transmissão, para o catalisador obtido a partir do precursor LaNiO₃ o valor do Ni⁰ variou de 40-60 nm.

Os resultados mostraram que o uso do suporte proporcionou uma diminuição no tamanho do cristal de Ni, já que para as amostras suportadas LNS01 e LNS02 estimou-se valores menores do cristalito em relação a amostra LNREF. Esse fator foi fortemente evidenciado pelo fato da amostra LNS02 ter sido sintetizada a partir da LNREF e ainda assim, estimar uma redução no tamanho do cristalito em mais de 40%. As amostras suportadas não apresentaram diferenças significativas no tamanho médio, pouco mais de 10%, o que não permitiu estabelecer comparações entre os métodos de síntese empregados.

5.1.4 Área superficial específica, volume e diâmetro de poros

A Tabela 5.2 apresenta os resultados das medidas de área superficial específica pelo método BET, e diâmetro e volume de poros obtidos por BJH.

Tabela 5.2 – Área superficial específica, volume e diâmetro de poros dos precursores.

Amostra	Área (m².g⁻¹)	Diâmetro médio de poro (nm)	Volume de poro (cm³.g⁻¹)
LNREF	<10,0	2,1	0,013
LNS01	126,4	6,0	0,664
LNS02	102,6	1,9	0,392
Suporte SiO ₂ *	171,7	1,9	0,518

*Calcinado sob mesmas condições dos precursores (800 °C - 4 h).

A amostra LNREF apresentou valor de área específica menor que $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, algo já esperado, dado que a área desses materiais é significativamente influenciada pelas elevadas temperaturas de calcinação.

As amostras suportadas LNS01 e LNS02 apresentaram área superficial maior que $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Quando comparadas entre si, verificou-se que a amostra LNS01 apresentou valores maiores para todos os parâmetros texturais avaliados.

Mudanças importantes foram observadas quando comparadas as amostras LNS01 e LNS02 com o suporte puro calcinado, ambos os precursores suportados apresentaram diminuição da área específica, sugerindo a incorporação desses óxidos à superfície da sílica (RIVAS, *et al.*, 2010). Embora o suporte utilizado não possua porosidade interna, a pequena dimensão de suas unidades elementares e a presença da porosidade interparticular, explica a alta área superficial específica desse óxido (CARRIER; ROYER e MARCEAU, 2018).

No que se refere ao diâmetro médio de poro, não houve diferença significativa entre a amostra LNS02 e o suporte, de forma contrária observou-se um aumento considerável quando comparada a amostra LNS01, que apresentou o diâmetro médio de poro três vezes maior do que o suporte puro.

Para tal fato, sugere-se que durante a síntese, o óxido perovskita da amostra LNS01, caso tenha sido formado, ocupou e bloqueou, majoritariamente, os poros de menor tamanho na superfície do suporte, aumentando assim, a média dos poros resultantes ou não ocupados, observações semelhantes são encontradas na literatura (NGUYEN *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2013). Tal evidência mostrou-se importante e indica que a síntese em uma única etapa, propiciou além do aumento da área superficial, a possibilidade de formação de menores partículas, já que o mesmo evento não foi observado para a amostra LNS02.

As variações na superfície desses materiais suportados estão relacionadas às diferentes distribuições dos precursores nos espaços interparticulares da sílica, gerando fases de naturezas diferentes, como resultado dos diferentes métodos de preparação dos catalisadores, mais especificamente, das diferentes ordens de mistura dos reagentes (MARTINS, 2014).

Essas variações reafirmam o fato da amostra LNS01 apresentar o difratograma totalmente amorfo propondo que o precursor LaNiO_3 estivesse altamente disperso na sílica.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As Figuras 5.9 - 5.14 apresentam as micrografias obtidas para as amostras LNREF, LNS01 e LNS02, bem como suas análises químicas.

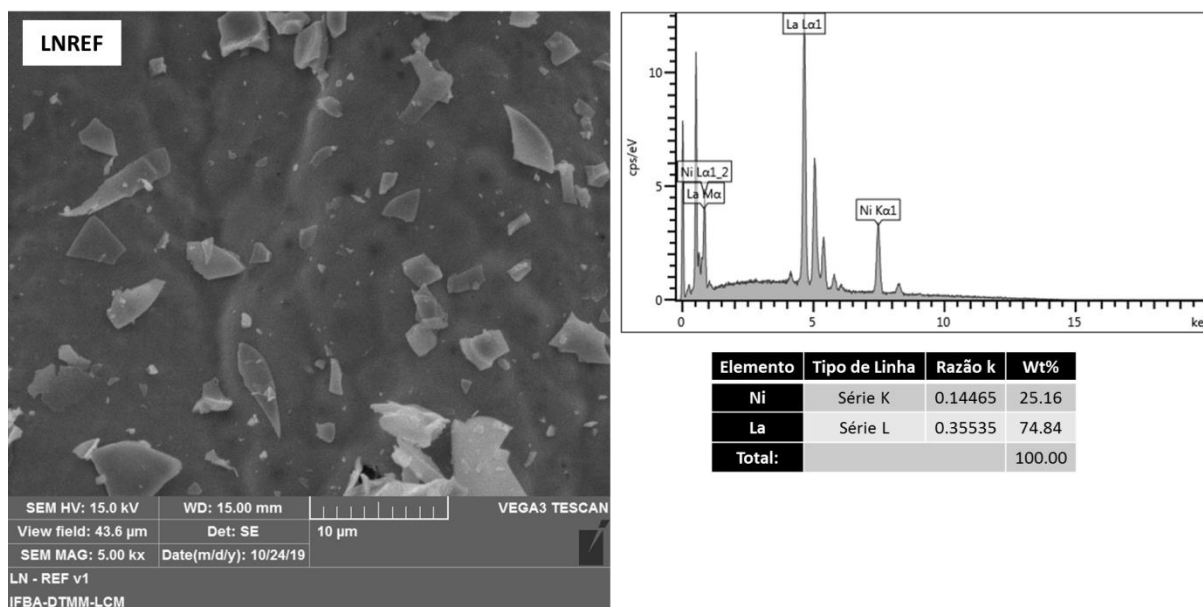


Figura 5.9 – Micrografia MEV e espectro EDS da amostra LNREF (SEM MAG 5.00 kx).

A técnica possibilitou a visualização de detalhes da morfologia das partículas sintetizadas e a análise química localizada na região de interesse.

Para a amostra de referência LNREF observou-se uma superfície aparentemente lisa, mas com a presença de diversos fragmentos que podem estar relacionados com os óxidos segregados identificados na análise de DRX (TONIOLO, 2010). O espectro de EDS apresentou composição elementar esperada, no entanto, teores de oxigênio foram ignorados devido a possibilidade de contaminação.

Um comparativo entre as duas amostras suportadas, LNS01 e LNS02, com mesma ampliação da amostra de referência, segue apresentado na Figura 5.10.

Entre essas amostras foram verificadas características semelhantes no que se refere a total ausência de uniformidade das partículas e heterogeneidade da superfície, além da presença de aglomerados. No entanto, quando comparadas somente entre si, as partículas da amostra LNS02 mostraram-se mais aglomeradas e com tamanhos supostamente maiores.

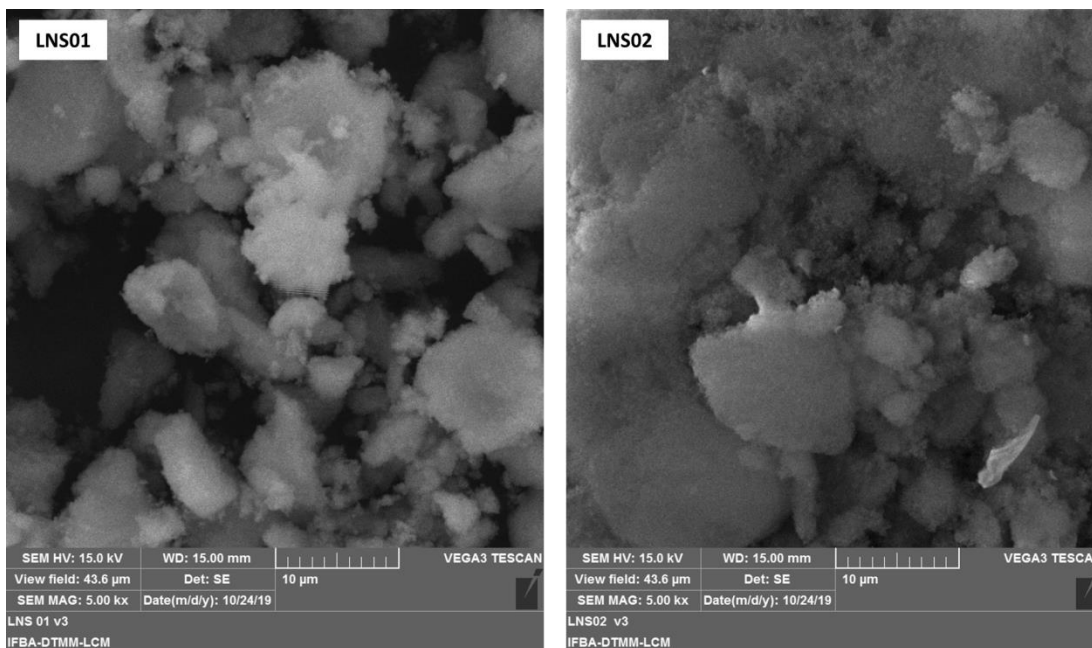


Figura 5.10 – Micrografias MEV das amostras LNS01 e LNS02 com mesma ampliação da amostra LNREF.

Micrografias no modo BSE (elétrons retroespalhados) também foram obtidas para as amostras suportadas, a análise possibilitou obter um contraste composicional entre as partículas do suporte de SiO_2 e do LaNiO_3 . As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam as micrografias para as amostras LNS01 e LNS02, respectivamente.

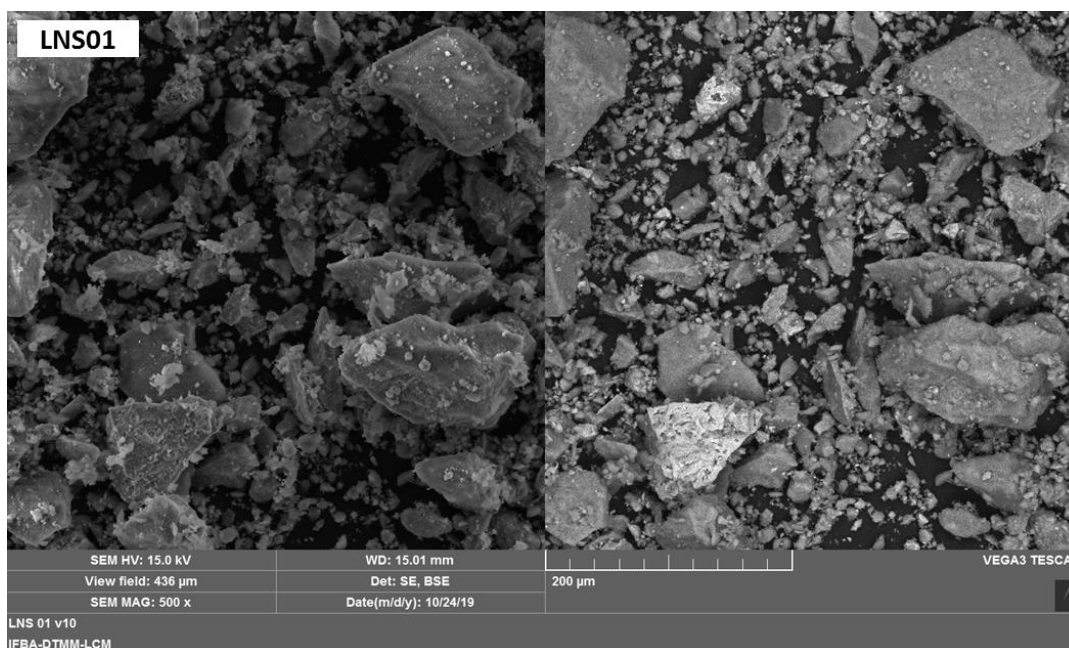


Figura 5.11 – Micrografias MEV para a amostra LNS01. Modo BSE a esquerda, a parte clara do contraste representa LaNiO_3 .

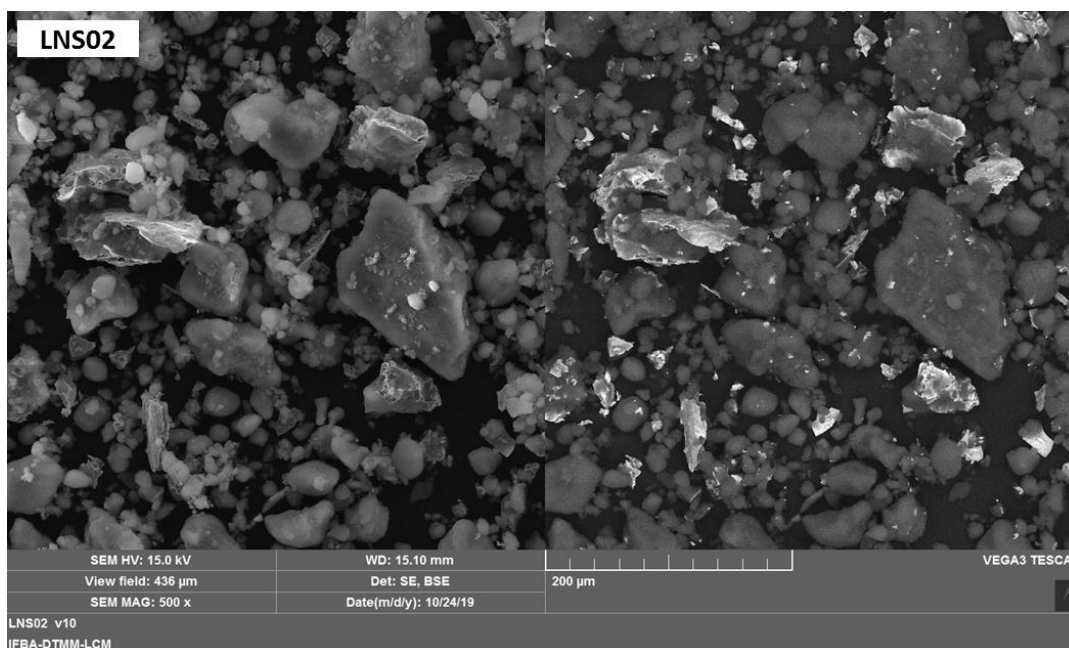


Figura 5.12 – Micrografias MEV para a amostra LNS02. Modo BSE a esquerda, a parte clara do contraste representa LaNiO_3 .

O uso da técnica no modo BSE objetivou elucidar como as partículas do óxido perovskita estavam dispostas sobre a superfície do suporte. Nas imagens, a parte clara representou a LaNiO_3 , enquanto que a escura o suporte SiO_2 .

As micrografias obtidas evidenciaram a grande diferença entre as duas amostras suportadas. Notadamente, o precursor LNS01 apresentou muito mais pontos claros na sua micrografia, sugerindo assim, que o óxido perovskita, estivesse mais disperso na sua superfície, quando comparado ao precursor LNS02.

Análises de energia dispersiva foram realizadas em diferentes pontos das micrografias ilustradas acima (Figuras 5.11 e 5.12). Representações dos pontos avaliados são apresentadas nas Figuras 5.13 e 5.14, no entanto, optou-se por colocar dois espectros por amostra visando apenas ilustrar como os resultados foram obtidos, os demais espectros estão disponíveis no APÊNDICE I.

Para a amostra LNS01 (Figura 5.13) os seis pontos avaliados registraram a composição de Ni, La e Si com percentuais bem próximos das proporções utilizadas na síntese (vide APÊNDICE I).

Já para a amostra LNS02 (Figura 5.14) os espectros dos pontos 17, 20 e 22 exibiram apenas Si, os pontos 18, 19 e 23 majoritariamente La e Ni, e o ponto 21, Si e La, esse último podendo estar relacionado com a fase silicida identificada no difratograma de DRX. Tais fatos indicaram a alta segregação do óxido perovskita

para essa amostra, visto que nenhum ponto apresentou os elementos constituintes nas proporções empregadas na síntese.

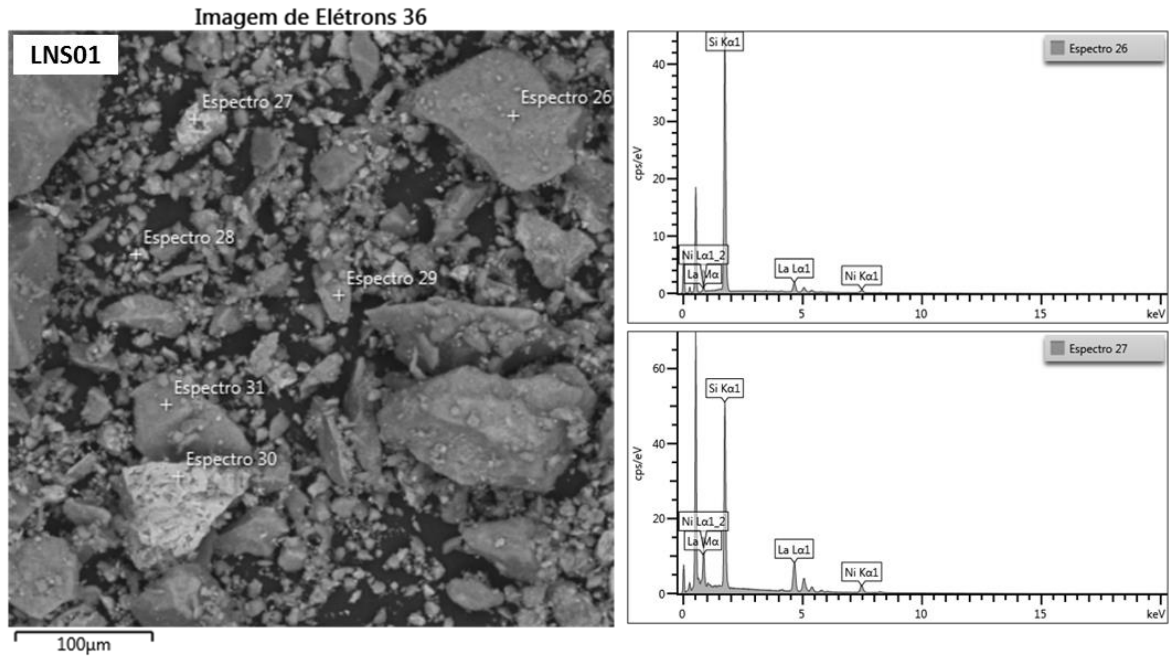


Figura 5.13 – Micrografia MEV no modo BSE e espectros EDS dos pontos 26 e 27 da amostra LNS01.

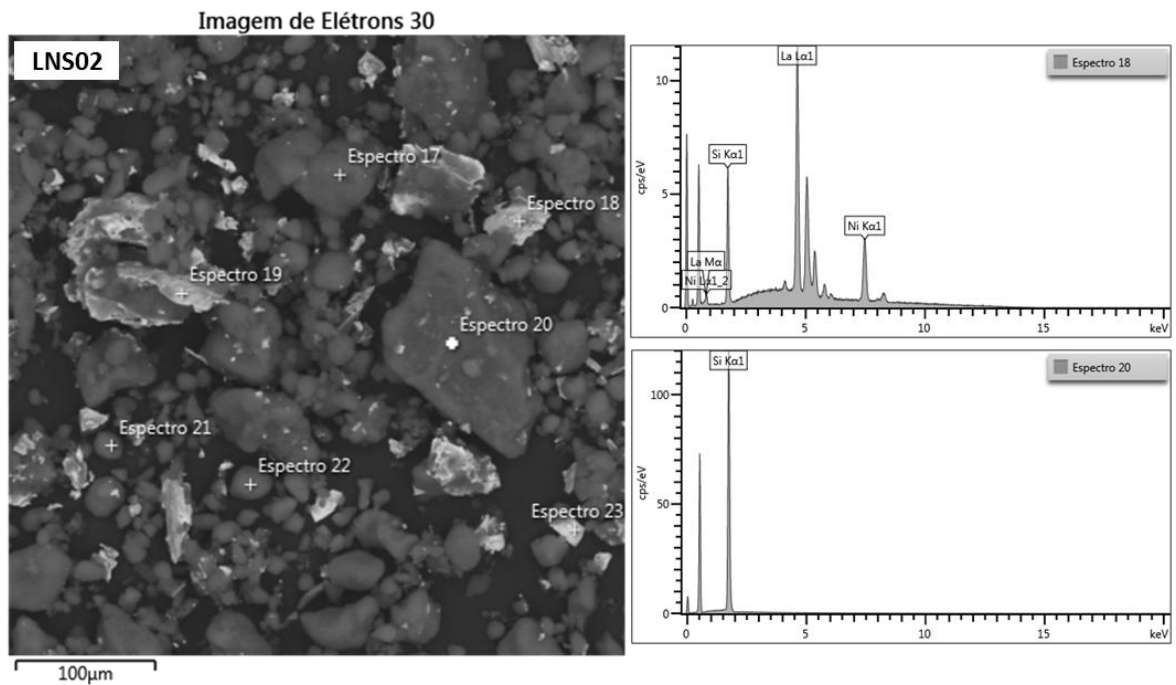


Figura 5.14 – Micrografia MEV no modo BSE e espectros EDS dos pontos 18 e 20 da amostra LNS02.

5.1.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As Figuras 5.15–5.17 mostram as imagens obtidas por MET em baixas ampliações visando obter um panorama geral da morfologia desses materiais.

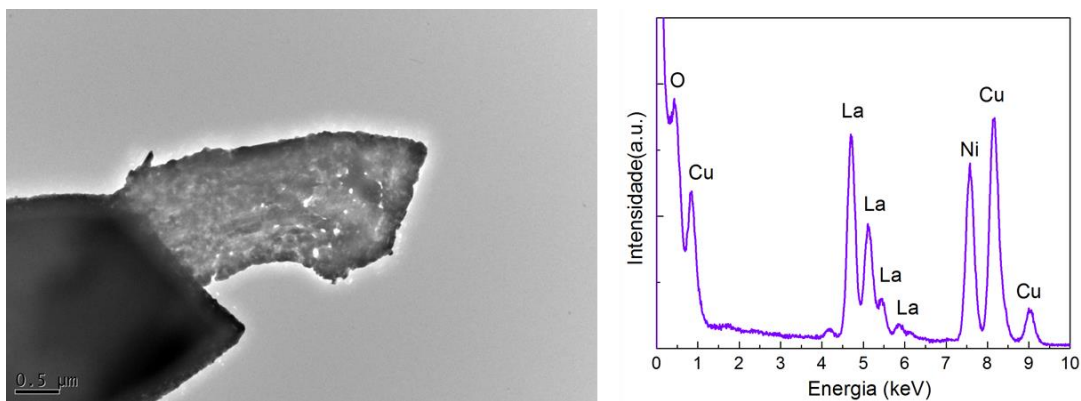


Figura 5.15 – Micrografia MET e análise química da amostra LNREF.

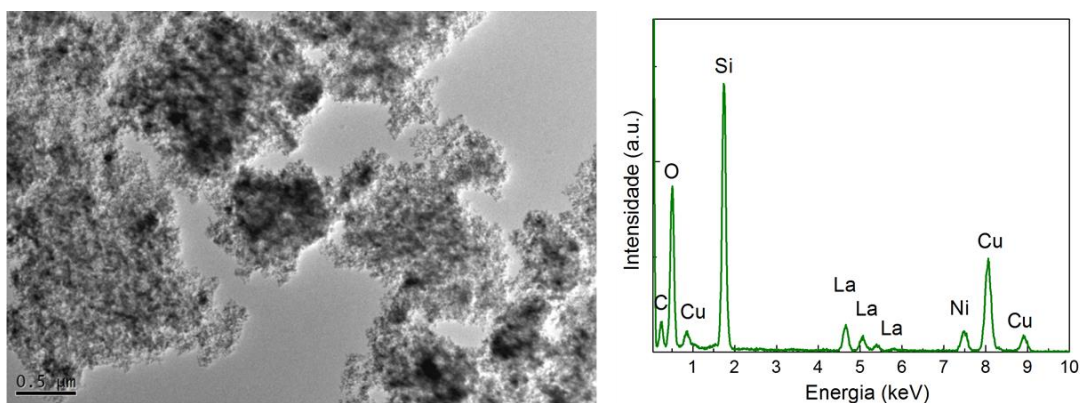


Figura 5.16 – Micrografia MET e análise química da amostra LNS01.

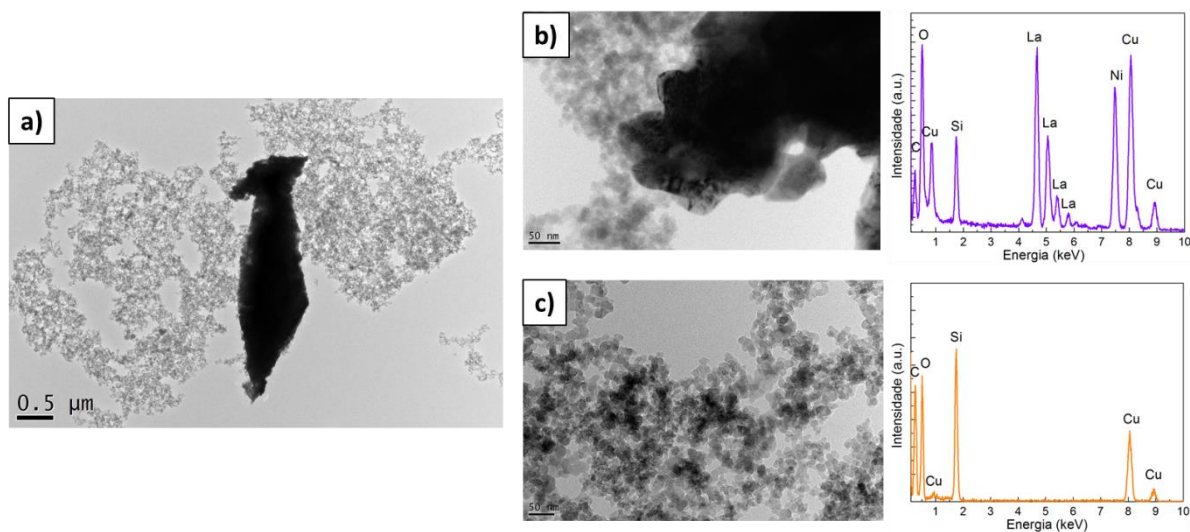


Figura 5.17 – Micrografias MET e EDS da amostra LNS02: a) em baixa ampliação, b) ampliação da área escura e análise química e c) ampliação da área clara e análise química.

Os precursores em estudo exibiram morfologias bem distintas entre si. Diferentemente, do que foi observado na análise de MEV, a amostra LNREF (Figura 5.15) apresentou partículas bem aglomeradas, de tamanhos e formatos variados, enquanto que a LNS01 (Figura 5.16) exibiu aparente homogeneidade.

Já LNS02 (Figura 5.17) mostrou-se bem heterogênea, com grandes partículas de LaNiO_3 pouco dispersas sobre a superfície do suporte, evidenciadas pelas partes nas quais observou-se apenas o suporte e confirmadas pelas análises químicas apresentadas nas Figuras 5.17b e 5.17c acima. Essas observações corroboraram com os resultados obtidos por MEV para essa amostra.

A análise por microscopia de transmissão também possibilitou avaliar a distribuição do tamanho dos precursores sintetizados. A Figura 5.18 e a Tabela 5.3 representam, respectivamente, a distribuição do tamanho de partícula e os valores obtidos a partir do ajuste log-normal.

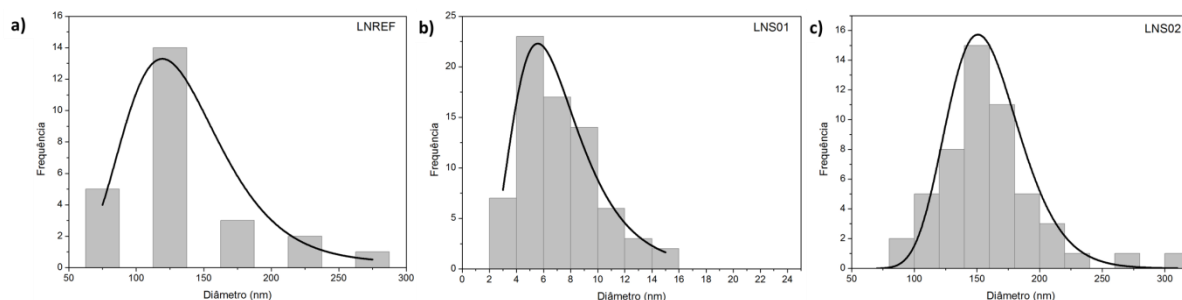


Figura 5.18 – Histogramas de distribuição do tamanho de partícula para as amostras: a) LNREF; b) LNS01 e c) LNS02.

Tabela 5.3 – Valores extraídos do ajuste log-normal dos histogramas: ($\langle D \rangle$) diâmetro médio, (D_m) mediana, (Δ) desvio padrão e (D_s) assimetria.

Amostra	$\langle D \rangle$ (nm)	D_m (nm)	Δ (nm)	D_s
LNREF	159	153	30,5	0,58
LNS01	7	6	3,3	1,44
LNS02	135	124	40,2	0,91

O histograma da amostra LNS01 revelou valores de tamanho de partícula extremamente menores do que as demais amostras, entre 3-15 nm e diâmetro médio de 7 nm. Embora seu histograma tenha apresentado a maior assimetria, 1,44,

o valor do desvio padrão foi relativamente menor do que os demais, 3,33 nm, indicando que as partículas pouco variaram em relação à média.

Já para a amostra LNREF os tamanhos estavam no intervalo entre 75-275 nm, e exibiram diâmetro médio de 159 nm. Enquanto que a LNS02 variou entre 70-310 nm, com diâmetro médio de 135 nm.

Apesar do histograma se mostrar menos assimétrico para essas amostras, o desvio padrão evidencia a alta variabilidade da distribuição e o distanciamento da média. Logo, tornou-se mais coerente a comparação pela mediana. Sendo assim, ainda que a LNS02 tenha o maior desvio padrão, o fato de a mediana ser menor, 124 nm, sugere que essa amostra tenha apresentado mais partículas menores do que a LNREF, cuja mediana foi de 153 nm.

Dessa forma, foi possível estabelecer a seguinte tendência da ordem de tamanho de partículas para as amostras: LNS01 << LNS02 < LNREF.

Os resultados obtidos a partir da análise de MET possibilitaram reforçar alguns entendimentos suscitados nas análises anteriores.

Em relação ao DRX, observações importantes devem ser consideradas. O fato da amostra LNS01 ter apresentado difratograma totalmente amorfo, pode ser agora explicado pela alta dispersão do precursor sob o suporte, dificultando a identificação das fases cristalinas presentes. Em contrapartida a LNS02, que também contém sílica, apresentou fases cristalinas que agora são justificadas pela pouca dispersão e presença de aglomerados do óxido perovskita sob o suporte.

Além disso, a ordem de tamanhos de partículas obtidas por MET corroboram com as de Ni⁰ calculadas por Debye-Scherrer. Ainda que sejam medidas diferentes, sugere-se que partículas menores do precursor catalítico formem também menores partículas metálicas quando reduzidos.

No que se refere às medidas de área, o aumento da média de diâmetro obtida para a amostra LNS01 quando comparado com o suporte puro calcinado, e justificado pela possibilidade da ocupação e obstrução dos menores poros do suporte, foi reforçado dado o intervalo de tamanho de partícula obtido entre 3-15 nm para essa amostra.

Ademais, as micrografias de MET validaram a homogeneidade e heterogeneidade demonstradas inicialmente nas micrografias de MEV no modo BSE, das amostras LNS01 e LNS02, respectivamente.

5.1.7 Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR - H₂)

A atividade catalítica de um óxido perovskita está intimamente relacionada às suas propriedades redox. Diante disso, a redutibilidade das amostras foi avaliada por meio de experimentos TPR em atmosfera de hidrogênio. Os perfis de redução obtidos são ilustrados na Figura 5.19:

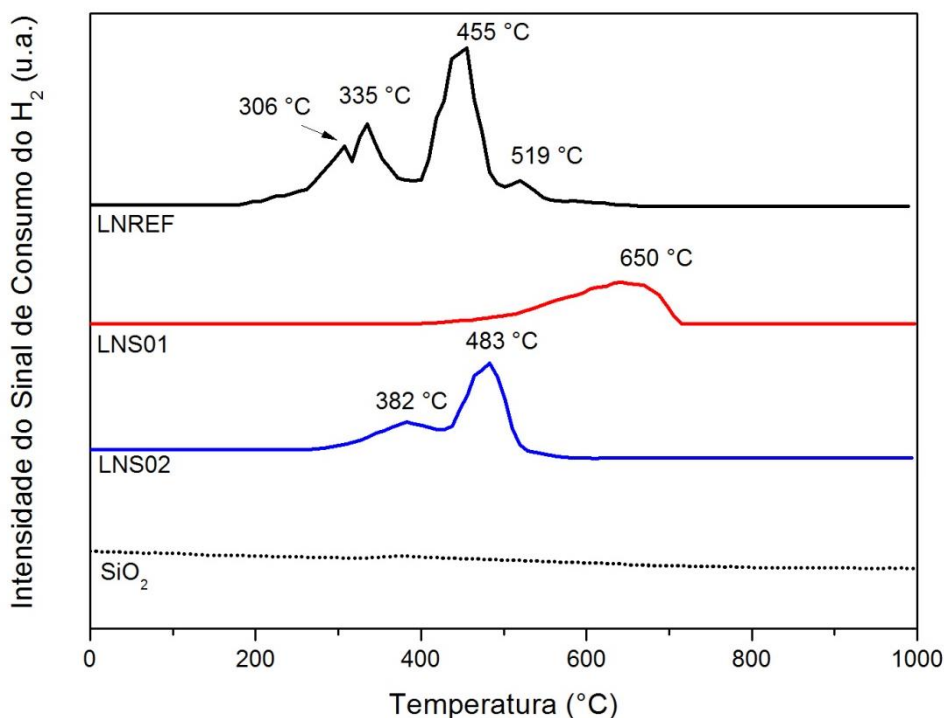


Figura 5.19 – Perfis de TPR - H₂ para amostras LNREF, LNS01, LNS02 e o suporte SiO₂ calcinado.

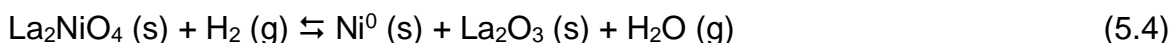
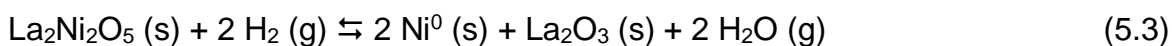
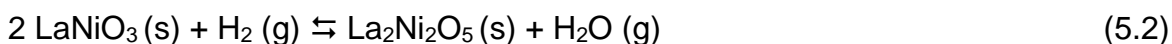
A literatura reporta que as perovskitas apresentam duas etapas principais de redução. A primeira envolve a redução do íon B, formando uma estrutura com uma valência de carga menor que a estrutura inicial e, em seguida, a etapa de redução do íon B a fase metálica (GARCIA, 2013; ZHANG *et al.*, 2019).

Para a amostra de referência LNREF foram observados quatro picos de redução. O primeiro em 306 °C relacionado à redução das espécies segregadas de NiO (equação 5.1), que já haviam sido identificadas na análise de DRX (WANG *et al.*, 2013). Essa temperatura também pôde representar o início da redução da LaNiO₃ e formação do intermediário La₂Ni₂O₅ (equação 5.2), conforme observado por Rabelo-Neto e colaboradores (2018) na análise de DRX em atmosfera redutora.

Em 335 °C observou-se o segundo pico de redução também atribuído a formação do intermediário $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ e redução completa da LaNiO_3 (RIVAS *et al.*, 2010).

O terceiro e maior evento ocorreu em 455 °C e correspondeu a redução da espécie intermediária $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ para formação do Ni^0 e do suporte La_2O_3 (equação 5.3) (ARAÚJO *et al.*, 2008). Já o evento observado em 519 °C referiu-se a redução da La_2NiO_4 (equação 5.4), também identificada na análise de DRX.

As equações correspondentes aos eventos de redução supracitados seguem listadas:



Para as amostras suportadas, inicialmente analisou-se o suporte SiO_2 calcinado, com o objetivo de verificar se esse apresentava eventos de redução dentro das condições de teste empregadas. Como visto na Figura 5.19, não foi observado consumo de hidrogênio para o suporte puro.

A LNS01 registrou um perfil de redução bem divergente da amostra de referência. Com a presença de um único ombro amplo, iniciado em 404 °C, atingindo sua altura máxima em 650 °C e finalizado em 714 °C, sugerindo que todos os eventos de redução ocorreram dentro desse intervalo de temperatura.

Para essa amostra, pouco se sabe sobre as fases presentes antes e após a redução. No entanto, o difratograma da amostra reduzida apresentou a fase de Ni^0 , possibilitando inferir que o evento de redução observado refere-se a essa espécie e ocorreu em maiores temperaturas devido a perceptível diminuição de partículas já mencionada, a forte interação com o suporte e/ou recobrimento dos sítios de Ni dificultando o acesso ao reagente H_2 .

Relatos semelhantes são encontrados na literatura, nos quais tanto o aumento da temperatura, quanto da amplitude do pico foram observados (ZHANG *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2019). Rivas e colaboradores (2010) reportaram que o fato da redução da perovskita ter ocorrido em temperaturas mais altas com ampliação do

sinal, indicava não só uma forte interação entre o Ni da perovskita e a sílica mesoporosa SBA-15, mas também estaria associada a presença de partículas menores que diminuíram a redutibilidade do material.

O mesmo foi relatado por Wang e colaboradores (2013) que compararam a redução dos materiais LaNiO_3 , $\text{LaNiO}_3/\text{SBA-15}$ e $\text{LaNiO}_3/\text{MCM-41}$ e evidenciaram, para as amostras suportadas, o aumento do sinal e deslocamento dos picos em direção a altas temperaturas, também justificada pela presença de partículas ultrafinas e a forte interação entre o Ni da perovskita e o suporte.

O perfil da amostra LNS02 apresentou dois picos em 382 e 483 °C que foram atribuídos, respectivamente, a redução da LaNiO_3 e formação do intermediário $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ (equação 5.2), e posterior redução para formação do Ni^0 e do suporte La_2O_3 (equação 5.3). Esse resultado corroborou com a análise de DRX, visto que essa amostra não apresentou as fases relativas NiO e La_2NiO_4 observadas para o precursor de referência. Ressaltou-se que o pequeno aumento das temperaturas de redução pode ser explicado pela interação da LaNiO_3 com o suporte SiO_2 , mas que essa se mostrou menor quando comparada com a LNS01 que registrou seu pico máximo em 650 °C.

Os resultados evidenciaram o efeito significativo do método de síntese e da presença do suporte sob a redução do Ni presente nas amostras. A amostra LNREF apresentou maior facilidade de redução, enquanto que a amostra LNS01 a menor facilidade, essa sugerida pelas menores partículas presentes e a possibilidade de uma forte interação metal-suporte.

Essa interação entre o metal ativo e o suporte desempenha um papel crucial na melhoria da atividade catalítica e na diminuição da desativação devido a formação de coque. Logo, catalisadores com forte interação metal-suporte desenvolvem resistência térmica e evitam a migração e consequente sinterização dos metais ativos diante das altas temperaturas exigidas para a DRM (ABDULRASHEED *et al.*, 2019).

5.1.8 Reação superficial a temperatura programada na reforma seca do metano (TPSR-DRM)

As análises de TPSR objetivaram avaliar a atividade dos catalisadores diante da reação de reforma seca do metano em regime transiente de temperatura, assim

como estimar o efeito desses na ocorrência de reações paralelas. Os testes também foram realizados na ausência de catalisador, com a finalidade de verificar a reação em fase homogênea (branco), e na presença do suporte SiO₂ calcinado, objetivando averiguar seus efeitos sob a DRM. A Figura 5.20 mostra os perfis de TPSR – DRM obtidos para os materiais estudados.

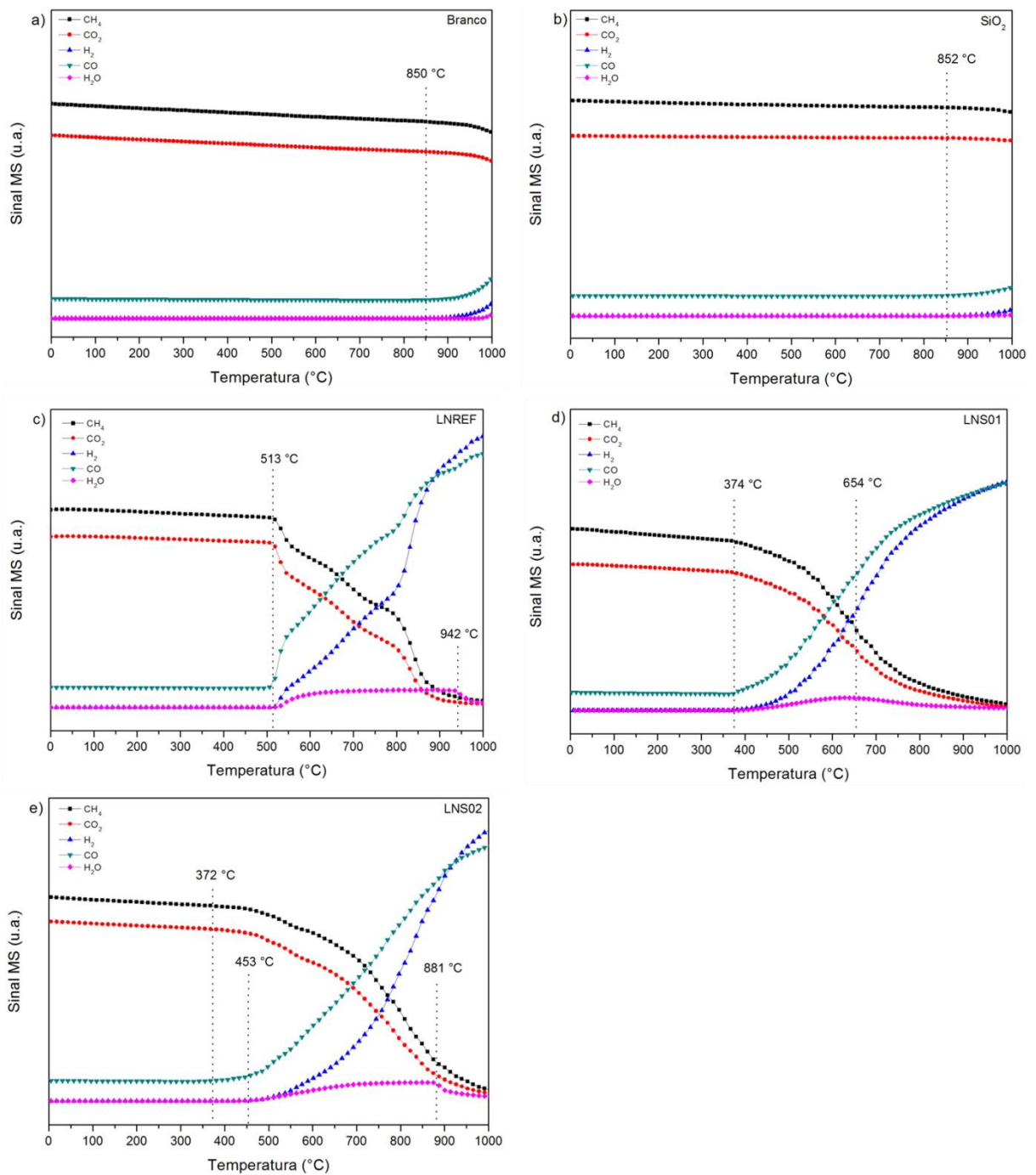


Figura 5.20 – Perfis de TPSR - DRM para: a) Branco; b) SiO₂; c) LNREF; d) LNS01 e e) LNS02. Composição: 25% CH₄ : 25% CO₂ : 50% He. WHSV: 250.000 mL.g_{Ni}⁻¹.h⁻¹.

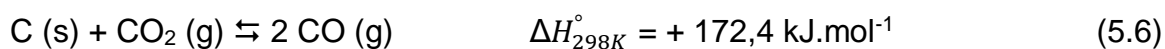
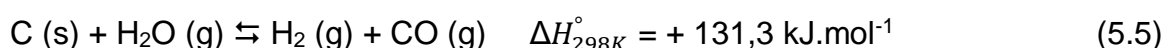
Dentro das condições de análise empregadas, a reação em fase homogênea da reforma seca do metano (Figura 5.20a) teve início em 850 °C e observou-se a formação de água em 970 °C, dada a faixa de temperatura sugere-se a ocorrência da reação de RWGS (equação 3.7) por essa se tratar de uma reação endotérmica.

Como esperado, o suporte (Figura 5.20b) não se mostrou ativo, verificou-se o início da reação em 852 °C, temperatura na qual já se tem a reação em fase homogênea.

Como a DRM é uma reação endotérmica, maiores conversões de CH₄ e CO₂ e formações dos produtos H₂ e CO podem ser obtidas com o aumento da temperatura. Entretanto, a importância da temperatura de reação não está só na determinação das conversões dos reagentes, mas também no sentido de controlar as reações colaterais que podem ocorrer paralelamente (KATHIRASER *et al.*, 2015).

Essas reações paralelas podem ser favorecidas ou não com a diminuição ou o aumento da temperatura, por isso compreender o efeito dos catalisadores dentro de um regime transiente de temperatura é fundamental na avaliação do desempenho catalítico.

De acordo com o estudo realizado por Gomes (2017) o aumento da temperatura diminui a formação de carbono e favorece sua oxidação através da água gerada de reações paralelas (equação 5.5) e/ou pela reação reversa de Boudouard (equação 5.6), as equações abaixo representam as reações de oxidação do carbono.



Todos os catalisadores estudados foram ativos para a reforma seca do metano com temperaturas de reação inferiores a fase homogênea observada, contudo, a formação de água também foi verificada indicando a ocorrência de reações paralelas. As reações de formação de água envolvem a hidrogenação do CO₂ e do CO, equações 3.5 e 3.6 respectivamente, e reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS), equação 3.7.

Para a amostra de referência LNREF, o início da DRM foi observado em 513 °C com consumo dos reagentes CH₄ e CO₂ e formação simultânea do gás de síntese, e

da H₂O. A partir de 942 °C observou-se o consumo de água podendo indicar a oxidação do carbono (equação 5.5).

Assim como na reação de reforma a vapor do metano, na qual a formação de carbono pode ser reduzida usando excesso de vapor. Espera-se que a presença do vapor no sistema DRM possa ser utilizada para oxidar o carbono formado (CHEIN *et al.*, 2015; KATHIRASER *et al.*, 2015).

O perfil desta amostra apresentou muitas oscilações na intensidade do sinal de produtos e reagentes, indicando possíveis variações na concentração desses devido a incidência de reações paralelas. Mas, por não se tratar de um método quantitativo de análise, essas observações servem apenas como um comparativo entre as amostras.

Já o perfil de TPSR da amostra LNS01 mostrou-se muito mais estável sugerindo a ausência de reações paralelas, exceto pela formação de água observada. Para essa amostra a temperatura de início da reação foi ainda menor, 374 °C, e o consumo dos reagentes e a formação simultânea dos produtos também foram observados. Contudo, a intensidade do sinal da água foi menor quando comparada com as demais amostras e seu consumo iniciado em menor temperatura, 654 °C.

Além disso, em temperaturas mais elevadas, ocorreu uma sobreposição das linhas dos produtos H₂ e CO sugerindo que esses estivessem em concentrações semelhantes e a reação sucedendo em condições ideais, uma vez que nessa faixa de temperatura não foi observada a presença da água como subproduto.

A amostra LNS02 apresentou um perfil intermediário, com características semelhantes às duas outras amostras, LNREF e LNS01. O início do consumo dos reagentes foi observado em 372 °C, no entanto, a formação de H₂ só ocorreu em 453 °C, indicando que as reações paralelas que consomem hidrogênio estivessem ocorrendo simultaneamente a DRM. Em 881 °C foi verificado o consumo de água, com provável ocorrência da oxidação do carbono (equação 5.5).

De maneira geral, as análises indicaram a atividade dos catalisadores diante da reforma seca do metano, no entanto, evidências como a formação de água e a oscilação dos sinais de reagentes e produtos sugeriram a ocorrência de reações paralelas.

Destaca-se também o efeito do suporte na diminuição da energia de ativação dos reagentes, uma vez que a reação inicia para as amostras suportadas em

temperatura inferiores, aproximadamente 140 °C menor, do que a amostra de referência (KATHIRASER *et al.*, 2015; ABDULLAH, GHANI e VO, 2017).

Entre as amostras suportadas, pouca diferença ou nenhuma foi observada em relação a barreira energética, no entanto, a DRM para a amostra LNS01 mostrou ter sido menos afetada por reações paralelas.

Sabe-se que os métodos de preparação têm grande efeito no desempenho do catalisador, e que resultam em diferentes composições de estrutura, tamanho e dispersão da partícula metálica, área superficial, redutibilidade, e que em última análise afetam o desempenho catalítico, minimizam a formação de carbono e melhoram a seletividade (ZHANG *et al.*, 2018).

Perante os resultados obtidos até aqui, menor tamanho de partícula e maior área superficial e maior interação metal-suporte são observadas para a amostra LNS01, sugerindo que essas características tenham minimizado os efeitos das reações colaterais quando esse catalisador foi aplicado na reforma seca do metano.

5.2 Testes Catalíticos de longa duração (16h)

Os testes catalíticos em regime permanente de temperatura objetivaram avaliar a estabilidade dos catalisadores na reação de reforma seca do metano.

As condições de teste empregadas tiveram como base o estudo realizado por Gomes (2017) no qual se determinou os melhores parâmetros de análise para que fossem minimizados a influência da reação em fase homogênea e os efeitos de transferência de massa, e com isso, poder atribuir diretamente os resultados obtidos à cinética dos catalisadores avaliados.

A fim de verificar se de fato não houve contribuição da reação em fase homogênea, foi realizado um teste na ausência do catalisador (Branco), no qual nenhum dos reagentes foi convertido dentro das condições de análise estudadas.

Como já esperado, todas as amostras foram ativas para a DRM. No entanto, essas apresentaram maiores conversões de CO₂ quando comparado ao CH₄, sugerindo que a reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS) tenha ocorrido durante todo o teste catalítico.

As Figuras 5.21 e 5.22 apresentam os dados de conversão para o CH₄ e CO₂, respectivamente.

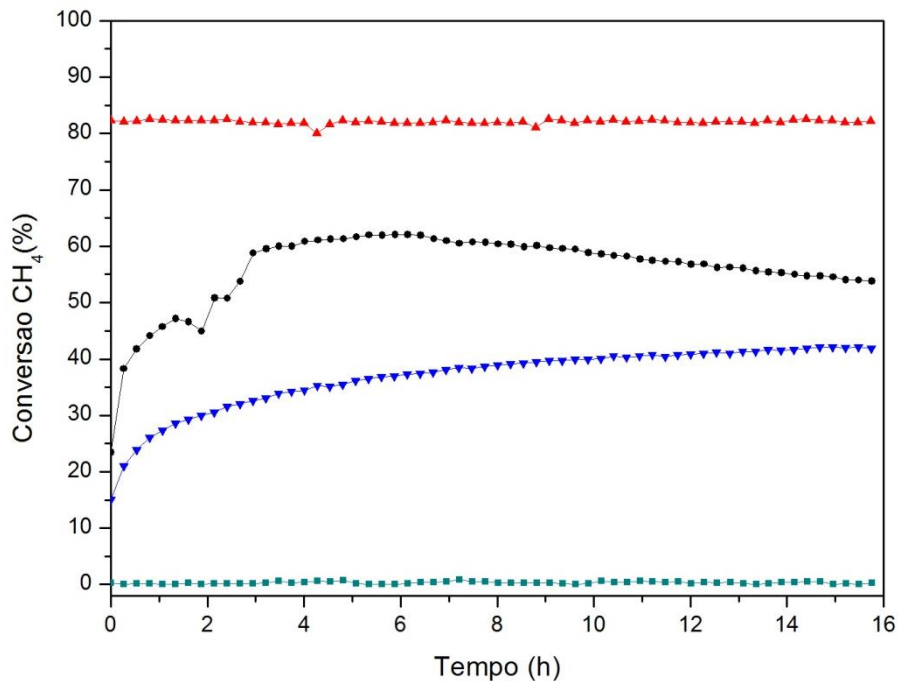


Figura 5.21 – Conversão do CH₄ no teste catalítico de longa duração DRM. Composição: 25% CH₄: 25% CO₂: 50% Ar; WHSV: 420.000 mL.g_{Ni}⁻¹.h⁻¹; Temperatura: 700 °C. Legenda: -■- Branco; -●- LNREF; -▲- LNS01; -▼- LNS02

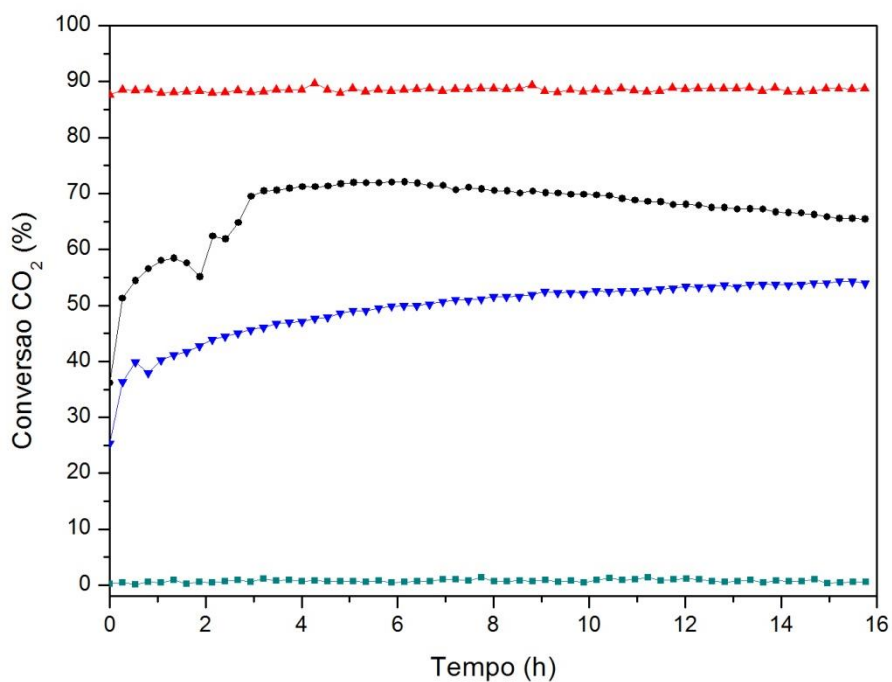


Figura 5.22 – Conversão do CO₂ no teste catalítico de longa duração DRM. Composição: 25% CH₄: 25% CO₂: 50% Ar; WHSV: 420.000 mL.g_{Ni}⁻¹.h⁻¹; Temperatura: 700 °C. Legenda: -■- Branco; -●- LNREF; -▲- LNS01; -▼- LNS02

Para as amostras LNREF e LNS02 verificou-se um tempo de indução característico do catalisador derivado do precursor perovskita LaNiO_3 , e não observado para a amostra LNS01.

Essa etapa de condicionamento ou tempo de indução está relacionado com as intensas mudanças apresentadas pelo catalisador $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ durante as primeiras horas de avaliação catalítica. Como o CH_4 é ativado na superfície metálica para formar o H_2 , espécies de carbono Ni - CH_x são obtidas enquanto o CO_2 é adsorvido no suporte La_2O_3 para formar $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Figura 3.4), esse último reage com o carbono e restaura o Ni a sua condição original. A medida que a taxa de deposição de carbono se torna igual à taxa de eliminação de carbono, nenhuma indução ou desativação é observada (GALLEGO, 2008; GOMES, 2017).

A amostra LNREF apresentou o tempo de indução mais pronunciado, cerca de 3 horas, atingindo após 6 h de teste as conversões máximas de CH_4 (Figura 5.21) e de CO_2 (Figura 5.22). No entanto, o resultado evidenciou indícios de desativação do catalisador, sem aparente estabilização dentro das 16 h de teste avaliadas.

Maiores conversões de CH_4 (Figura 5.21) e de CO_2 (Figura 5.22) foram obtidas para a amostra LNS01, acima de 80 %. Esse catalisador também apresentou maior estabilidade, no qual não foi verificada nenhuma oscilação na atividade catalítica.

Já para a amostra LNS02 verificou-se um constante aumento da conversão, sem indícios de desativação e nem de estabilização dentro das 16h de teste avaliadas. As menores conversões de CH_4 (Figura 5.21) e de CO_2 (Figura 5.22) foram obtidos para esse catalisador.

A Tabela 5.4 apresenta os valores mínimos e máximos de conversão determinados para os catalisadores estudados.

Tabela 5.4 – Conversões mínimas e máximas para os catalisadores avaliados na reforma seca do metano.

Amostra	Conversão CH_4 (%)		Conversão CO_2 (%)	
	Mínima	Máxima	Mínima	Máxima
LNREF	23,41	62,06	36,13	72,04
LNS01	80,09	82,57	87,61	89,71
LNS02	15,09	42,12	25,31	54,30

O catalisador formado a partir do precursor LNS01 não só apresentou os maiores valores de conversão, como também as menores variações entre os máximos e mínimos, bem como, entre o CH₄ e o CO₂, evidenciando a estabilidade observada nos testes catalíticos. Esse fato pode ser justificado por uma maior dispersão do Ni⁰ neste material, admitindo uma correlação direta entre o tamanho de partículas (Figura 5.18) e a dispersão das partículas (Figura 5.13), e, portanto, um maior número de sítios ativos (COSTA, 2018).

Embora a amostra LNREF tenha apresentado conversão máxima de 62,06% de CH₄, verificou-se que após 6,4 h de reação o catalisador apresentou uma queda na conversão atingindo 53,84 % quando finalizada as 16 h de teste. Essa aparente desativação pode estar relacionada com os maiores valores de tamanho de partícula do precursor, a menor área superficial específica, visto a facilidade de sinterização das partículas metálicas e consequente desativação por deposição de carbono. Na faixa de temperatura trabalhada, além da formação de coque por decomposição do metano (equação 3.3), ainda se tem influência da reação de Boudouard (equação 3.4).

Os máximos de conversão para o catalisador LNS02 foram determinados nas últimas horas de reação, indicando que as 16 h de teste não foram suficientes para que o catalisador permanecesse estável, sugerindo que modificações estruturais ainda estivessem ocorrendo mesmo após várias horas de reação.

Dados de rendimento aos produtos H₂ e CO também foram determinados e seguem apresentados na Figura 5.23:

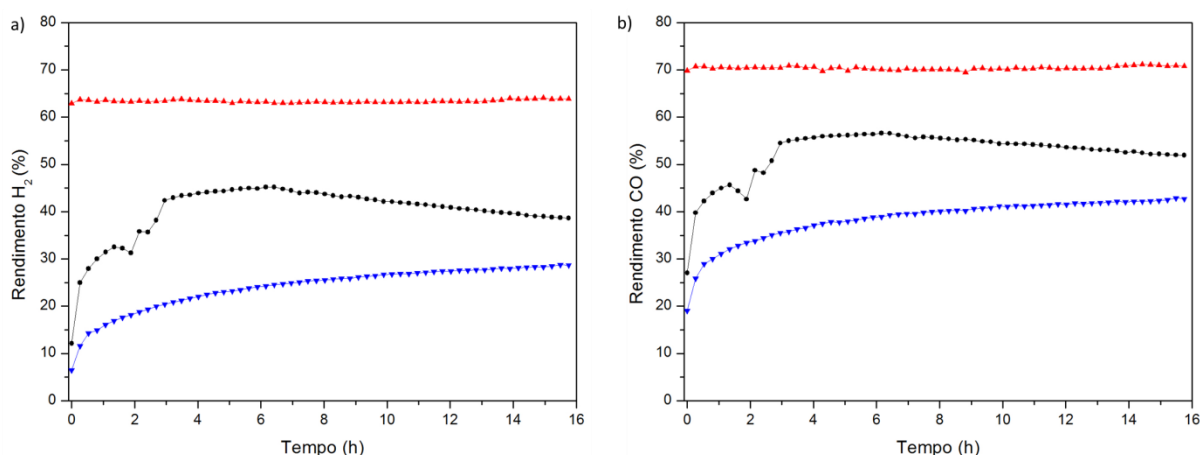


Figura 5.23 – Teste catalítico de longa duração na reforma seca do metano: a) rendimento H₂ e b) rendimento CO. Composição: 25% CH₄; 25% CO₂; 50% Ar; WHSV: 420.000 mL.gNi⁻¹.h⁻¹; Temperatura: 700 °C. Legenda: -●- LNREF; -▲- LNS01; -▼- LNS02

Como era previsto, foram obtidos maiores rendimentos do produto CO (Figura 5.23b), corroborando com a maior conversão do CO₂ observada e justificada pela ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS). Essa reação caracteriza-se pelo maior rendimento de CO, visto que além de consumir o H₂ produzido, gera CO como produto da reação (equação 3.7).

Outra desvantagem da ocorrência da RWGS é que essa acarreta em uma relação H₂/CO menor que a unidade conforme ser observado na Figura 5.24:

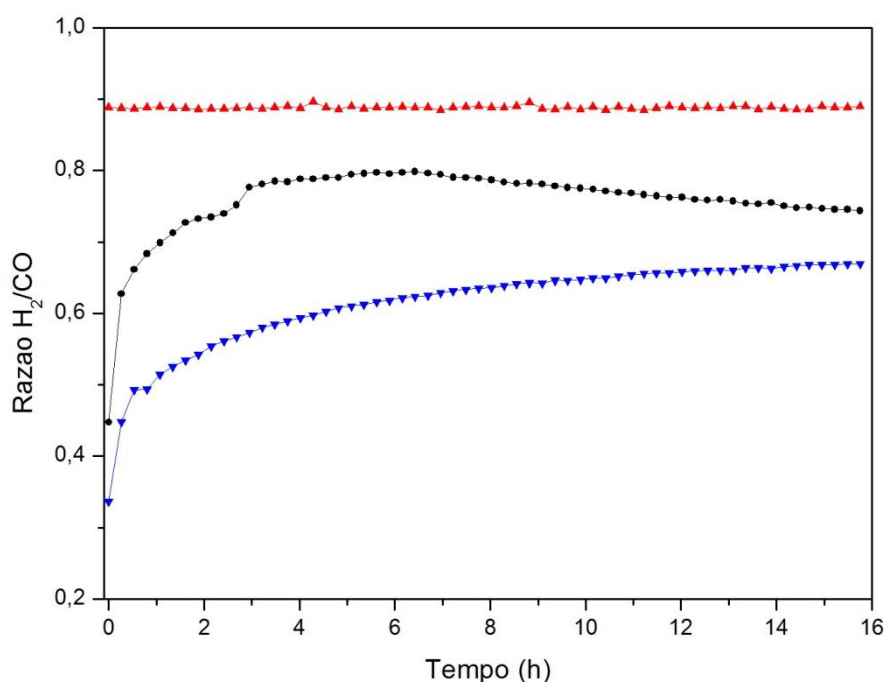


Figura 5.24 – Razão H₂/CO no teste catalítico de longa duração na reforma seca do metano. Composição: 25% CH₄: 25% CO₂: 50% Ar; WHSV: 420.000 mL.gNi⁻¹.h⁻¹; Temperatura: 700 °C. Legenda: -●- LNREF; -▲- LNS01; -▼- LNS02

Todas as amostras apresentaram a relação H₂/CO menor do que 1, confirmando a ocorrência de reações paralelas, em especial a RWGS. Os dados de razão H₂/CO também confirmam as observações dos perfis de TPSR.

Para a amostra de LNS01 a razão dos produtos ficou bem próximo a 1, evidenciando menor influência da reação reversa de deslocamento gás-água, tal fato já havia sido sugerido no TPSR, diante da ausência de oscilações dos sinais, e o menor sinal de H₂O observado.

Já a amostra LNS02 apresentou grande influência da RWGS, evidências dessa reação mais pronunciada também foram observadas na análise de TPSR, na qual o

sinal de H_2 só aparece em temperaturas maiores, sugerindo o seu consumo por reações paralelas.

Para minimizar o efeito da RWGS temperaturas maiores podem ser utilizadas, entretanto, essas condições promovem o aumento da deposição de carbono, através da decomposição catalítica do metano (equação 3.3), que por ser uma reação endotérmica é favorecida a altas temperaturas (ABDULRASHEED *et al.*, 2019).

Os resultados dos testes catalíticos confirmam todas as análises e hipóteses levantadas pelos resultados anteriores, exceto pelo fato da LNS02, quando comparada com LNREF, ter apresentado o menor tamanho do Ni^0 , menores tamanhos de partículas do precursor, maior área superficial e maiores temperaturas de redução, e ainda assim seus resultados catalíticos apontarem para atividade catalítica menor do que a amostra de referência. Esse fato pode ser explicado pela heterogeneidade do material, no qual se observou porções em que havia apenas o suporte SiO_2 não ativo para a DRM.

Ademais, os resultados anteriores já apontavam para um possível melhor desempenho catalítico da amostra LNS01, que foi confirmado nos testes catalíticos de longa duração. A amostra apresentou os melhores resultados de conversão dos reagentes e rendimentos dos produtos, além da razão H_2/CO próxima a estequiométrica. Embora a reação tenha ocorrido a $700\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura na qual ainda se tem influência da formação de coque via reação de Boudouard, nenhuma evidência de desativação foi verificada para esse catalisador dentro das condições de análise empregadas.

5.3 Caracterização das amostras pós-teste catalítico

5.3.1 Oxidação a temperatura programada (TPO)

Após avaliação dos catalisadores nos teste de longa duração da reação de reforma seca do metano, esses foram submetidos à oxidação a temperatura programada para avaliar a deposição de carbono residual (coque) sob sua superfície.

O coque é um dos principais obstáculos no desenvolvimento de catalisadores para a DRM. As espécies carbonáceas podem ser classificadas como carbono amorfo, pirolítico e grafítico, sendo o carbono grafítico o mais crítico, pois esse tipo

de carbono leva à desativação significativa da superfície do Ni. Além disso, quanto maior o tamanho da partícula metálica, maior a extensão de formação do carbono grafítico, logo se espera que o tamanho de partícula tenha tido efeito crucial na formação de coque para os catalisadores avaliados.

Os perfis de TPO obtidos são apresentados na Figura 5.25:

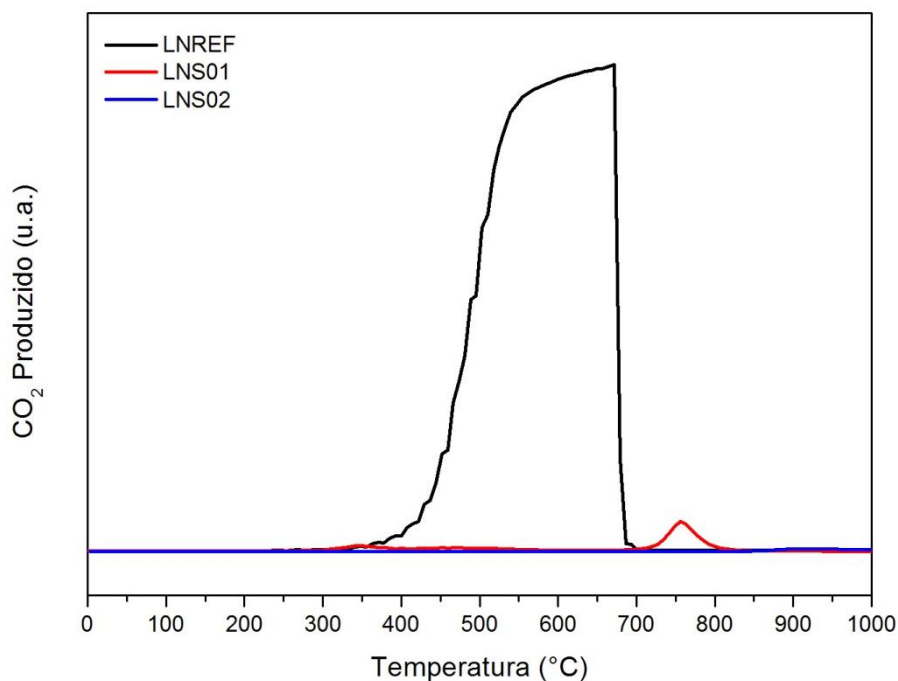


Figura 5.25 – Perfil de TPO pós teste catalítico para as amostras LNREF, LNS01 e LNS02.

Tabela 5.5 – Área Integrada do sinal de CO₂ obtido no TPO pós teste catalítico.

Amostra	Área integrada (Sinal CO ₂)
LNREF	$2,03 \times 10^{-8}$
LNS01	$4,01 \times 10^{-10}$
LNS02	***

*** Não foi possível determinar nas condições avaliadas.

É possível observar pelos perfis de TPO apresentados que notoriamente a amostra de referência LNREF apresentou a maior quantidade de carbono presente no catalisador após o teste catalítico, corroborando com a desativação observada no teste catalítico dessa amostra. O pico compreendeu a faixa de 423 °C a 701 °C sugerindo que as três espécies de carbono estivessem presentes.

O suporte La_2O_3 tem função importante na oxidação das espécies carbonáceas na superfície do catalisador e na restauração do Ni a sua condição original (Figura 3.4). No entanto, a medida que a taxa de deposição de carbono é maior que à taxa de eliminação de carbono, a desativação é observada.

As equações 5.7 - 5.9 representam as etapas para oxidação das espécies carbonáceas através adsorção do CO_2 no suporte La_2O_3 .



Já para a amostra LNS01 a intensidade do sinal de CO_2 foi muito menor quando comparada com a amostra de referência. No entanto, a temperatura na qual foi observada a maior oxidação do carbono, 756 °C, corresponde a oxidação de estruturas carbonáceas mais bem organizadas, como a grafítica. Essas estruturas são geralmente mais resistentes a oxidação, e se acumulam na superfície do catalisador.

Dentro das condições de análise trabalhadas, não foram observadas quantidades significativas de formação do CO_2 para a amostra LNS02, esse fato pode ser justificado pelas baixas conversões obtidas para esse catalisador.

Mais uma vez, os resultados sugerem a eficácia do catalisador LNS01. As taxas de conversão máxima do metano e do dióxido de carbono para essa amostra foram cerca de 1,3 vezes maiores do que a amostra de referência, no entanto, quando comparados os valores do pico integrado dos sinais de CO_2 percebeu-se uma formação de carbono 50 vezes menor.

Sugere-se, então, que embora a diferença entre as conversões não tenha sido tão significativa, a notória diminuição na formação de espécies carbonáceas evidenciou que a reação de reforma seca do metano quase não foi influenciada pelas reações paralelas quando o catalisador LNS01 foi aplicado.

CAPÍTULO V

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante de todos os resultados obtidos e discutidos é possível estabelecer algumas considerações finais:

Os resultados indicaram que o método de síntese do citrato amorfo e a temperatura de calcinação foram satisfatórios para a decomposição dos materiais precursores e obtenção da fase perovskita desejada. No entanto, a análise de DRX da amostra LNS01 não possibilitou elucidar as fases presentes, sugerindo que, se presente, as partículas da fase perovskita estivesse altamente dispersas na superfície do suporte dificultando a identificação de suas fases cristalinas.

Os difratogramas de DRX das amostras reduzidas permitiram identificar a destruição da fase perovskita e a formação do catalisador Ni/La₂O₃, e para as amostras suportadas Ni/La₂O₃/SiO₂. O tamanho médio do cristalito da fase Ni⁰ estimado por Debye-Scherrer possibilitou estabelecer a seguinte ordem entre os catalisadores: LNS01 < LNS02 < LNREF, propondo que a presença do suporte promoveu a diminuição da fase metálica.

Os resultados obtidos de área superficial e porosidade indicaram que a diferença de síntese entre os materiais suportados gerou diferentes distribuições dos precursores nos espaços interparticulares da sílica, mas que para as duas sínteses houve o aumento da área superficial desejada.

Uma melhor compreensão da estrutura das amostras foi obtida através das microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, na qual se verificou a homogeneidade da LNS01 e a heterogeneidade da LNS02 e ainda se estabeleceu a seguinte tendência da ordem de tamanho de partículas para as amostras: LNS01 << LNS02 < LNREF, corroborando com os demais resultados.

No que se refere a redutibilidade dos materiais, os resultados evidenciaram o efeito significativo do método de síntese e da presença do suporte sob a redução do Ni presente nas amostras. A amostra LNREF apresentou maior facilidade de redução, no entanto, temperaturas maiores foram obtidas quando a amostra LNS02 foi avaliada. Já a amostra LNS01 apresentou menor redutibilidade, justificada pelas menores partículas presentes e a forte interação metal-suporte.

Todos os catalisadores estudados foram ativos para a reforma seca do metano com temperaturas de reação inferiores a fase homogênea. No entanto, os perfis de

TPSR apresentaram a formação de água indicando a ocorrência de reações paralelas. Além disso, destacou-se o efeito do suporte na diminuição da energia de ativação dos reagentes, uma vez que a reação inicia para as amostras suportadas em temperatura inferior a obtida para a amostra de referência.

A amostra LNS01 mostrou ter sido menos afetada por reações paralelas, sugerindo que características como menor tamanho de partícula e maior área superficial e maior interação metal-suporte, tenham minimizado os efeitos das reações colaterais quando esse catalisador foi aplicado na reforma seca do metano.

Fato também confirmado pelos testes catalíticos de longa duração visto o melhor desempenho observado para o catalisador LNS01. Essa amostra apresentou os melhores resultados de conversão dos reagentes e rendimentos dos produtos, além da razão H_2/CO próxima a estequiométrica.

Além do mais, os resultados de TPO também indicaram a eficiência do catalisador LNS01, em virtude da formação de carbono 50 vezes menor quando comparada com a amostra de referência LNREF. No que concerne a amostra LNS02, dentro das condições de estudo, não foi possível determinar a presença de espécies carbonáceas, fato justificado pelos menores valores de conversão obtidos para esse catalisador.

De maneira geral, verificou-se que a sílica se mostrou apropriada na produção dos catalisadores dada sua elevada área superficial e alta estabilidade térmica, que promoveu a dispersão dos sítios ativos e a acessibilidade aos reagentes, melhorando a desempenho catalítico. Embora apresente a superfície ácida, possibilitou estabelecer um equilíbrio com o uso de perovskitas $LaNiO_3$, visto que a presença do La_2O_3 na superfície ácida da sílica, melhorou a basicidade e reduziu a formação de coque.

Logo, o catalisador adequado para esta reação seria aquele que não somente acelerasse e tivesse uma alta conversão inicial na reação, mas também evitasse a formação de depósitos carbonáceos e de água, características verificadas para a amostra LNS01, sugerindo que o método de síntese proposto por esse trabalho possibilitou obter um material com alta homogeneidade, baixa quantidade de impurezas, monofásico e com tamanho de partícula e área superficial, adequados para a atividade catalítica.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

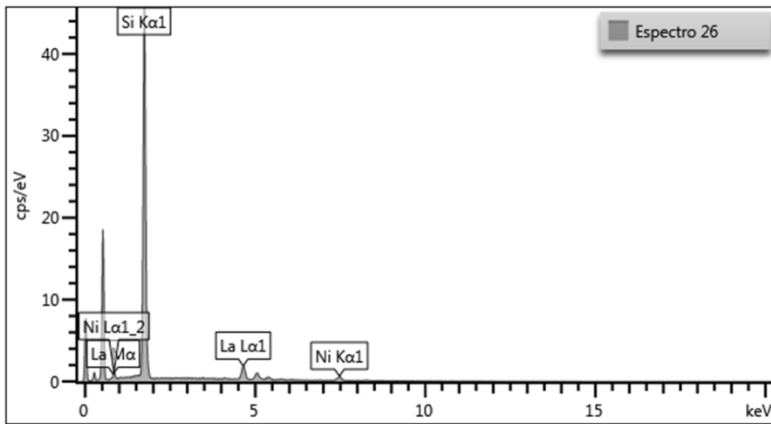
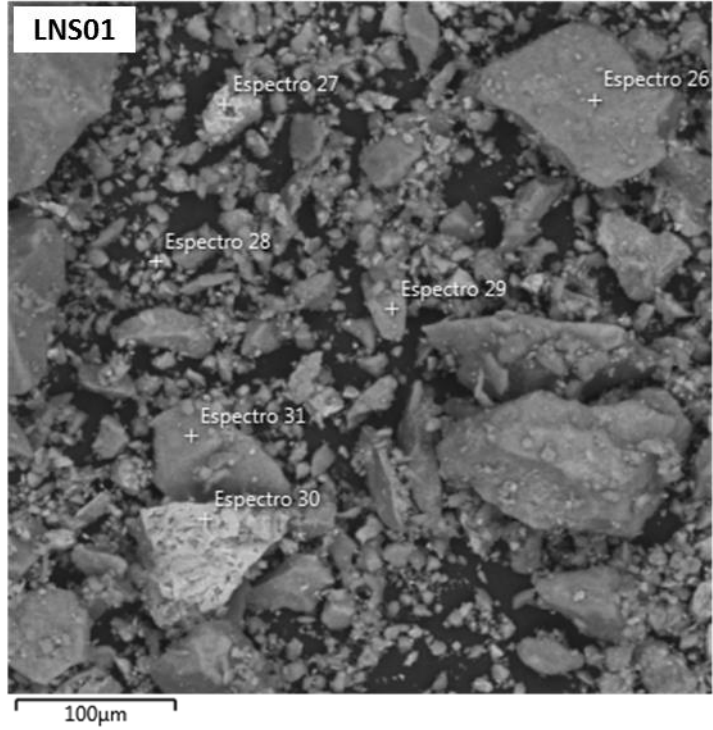
Com base nos resultados apresentados ao longo deste trabalho é possível propor os seguintes trabalhos futuros:

- ✓ Avaliar o efeito da adição de outros suportes na rota citrato.
- ✓ Avaliar o efeito da adição do suporte na síntese de perovskitas parcialmente substituídas.
- ✓ Explorar novas técnicas de caracterização para elucidar as fases que formaram na síntese do precursor LNS01 e confirmar a presença da fase perovskita.
- ✓ Realizar os testes de longa duração no intervalo de 700 a 800 °C, visando diminuir a formação de água e de espécies carbonáceas.
- ✓ Caracterizar os catalisadores pós-testes catalíticos objetivando quantificar e identificar o coque formado durante a avaliação de longa duração.
- ✓ Analisar a acidez da sílica antes e após a calcinação.

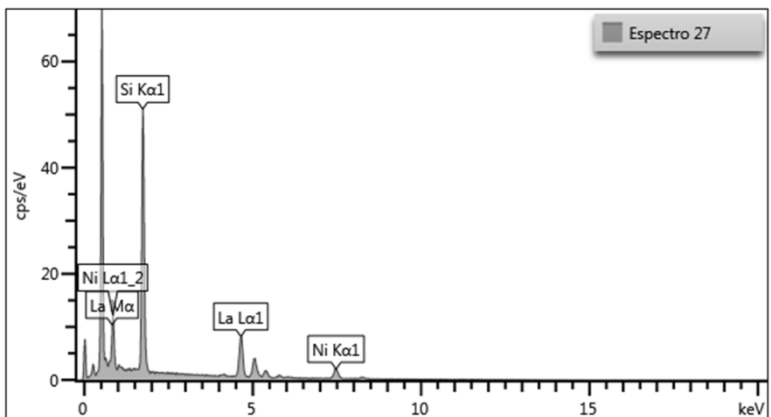
APÊNDICE I

ESPECTROS DE EDS – AMOSTRA LNS01

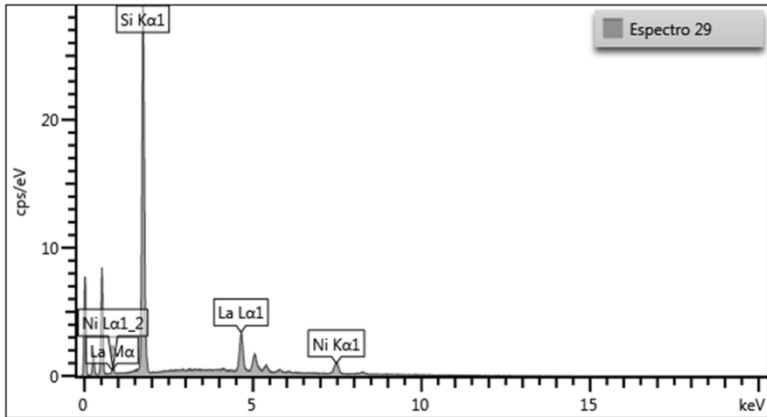
Imagem de Elétrons 36



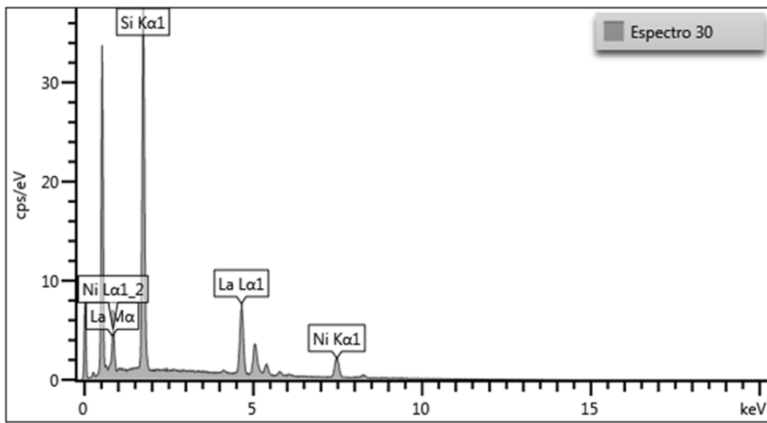
Elemento	Tipo de Linha	Razão k	Wt%
Si	Série K	0.13918	63.46
Ni	Série K	0.02157	9.36
La	Série L	0.05150	27.18
Total:			100.00



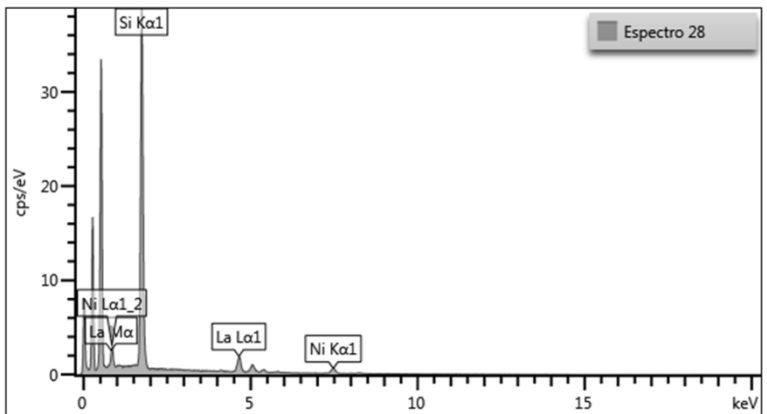
Elemento	Tipo de Linha	Razão k	Wt%
Si	Série K	0.15313	32.41
Ni	Série K	0.08670	15.63
La	Série L	0.23718	51.96
Total:			100.00



Elemento	Tipo de Linha	Razão k	Wt%
Si	Série K	0.08829	40.47
Ni	Série K	0.04025	16.17
La	Série L	0.08885	43.36
Total:			100.00



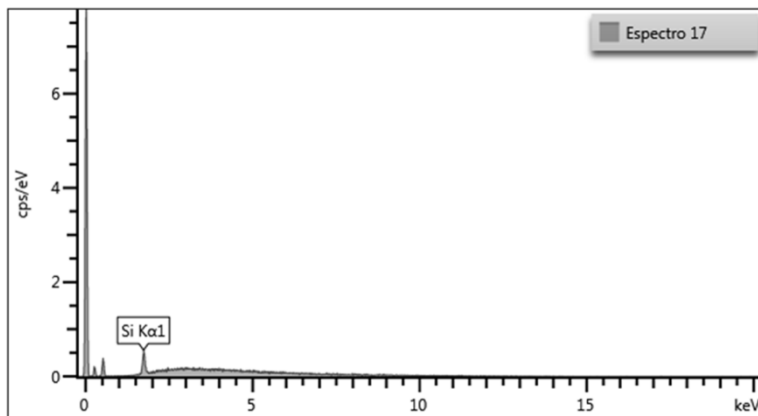
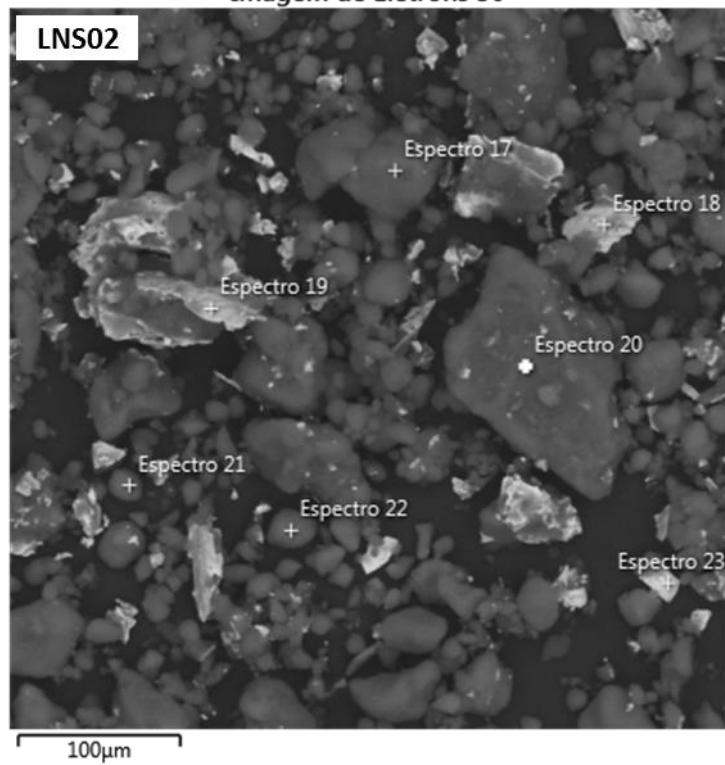
Elemento	Tipo de Linha	Razão k	Wt%
Si	Série K	0.11369	27.98
Ni	Série K	0.09493	19.63
La	Série L	0.20864	52.39
Total:			100.00



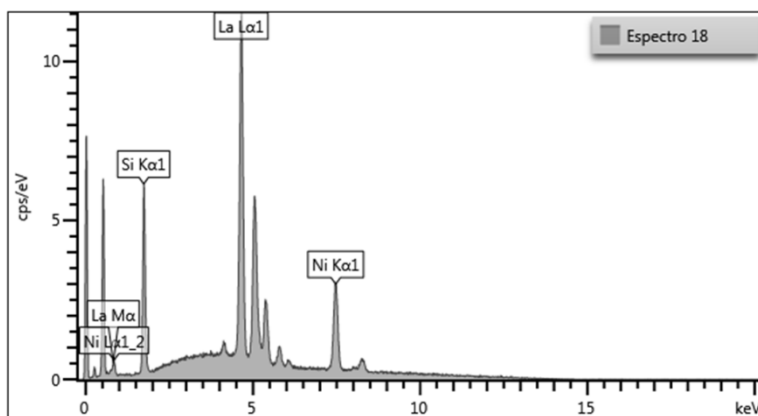
Elemento	Tipo de Linha	Razão k	Wt%
Si	Série K	0.11907	59.63
Ni	Série K	0.02517	11.83
La	Série L	0.04996	28.54
Total:			100.00

ESPECTROS DE EDS – AMOSTRA LNS02

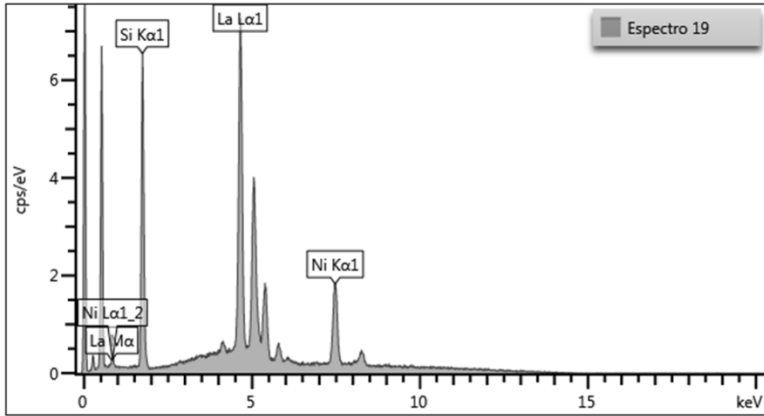
Imagem de Elétrons 30



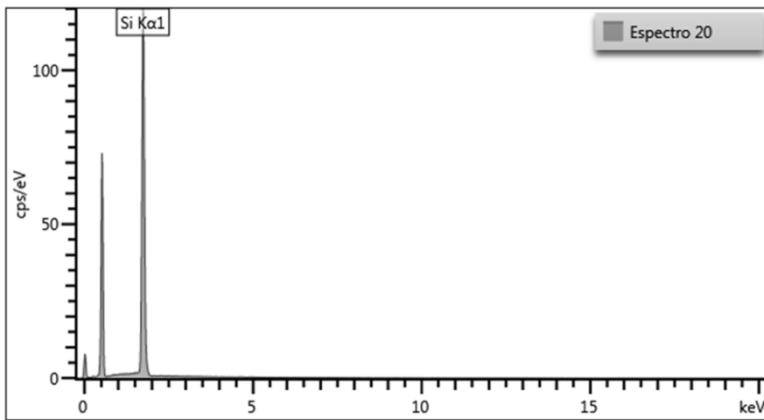
Elemento	Tipo de Linha	Razão k	Wt%
Si	Série K	0.00143	100.00
Total:			100.00



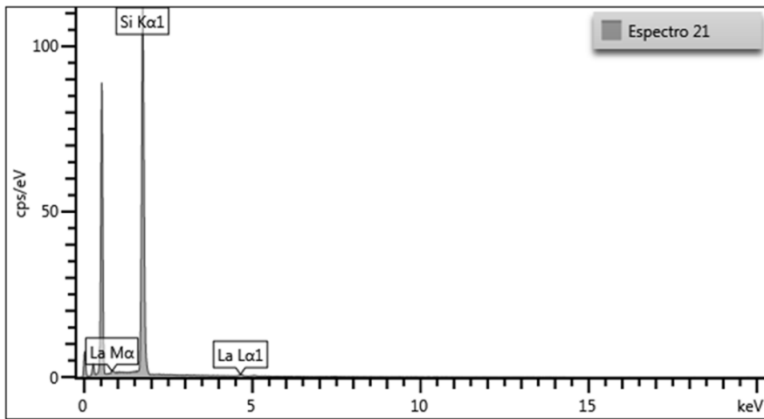
Elemento	Tipo de Linha	Razão k	Wt%
Si	Série K	0.01817	4.23
Ni	Série K	0.13045	23.57
La	Série L	0.32981	72.20
Total:			100.00



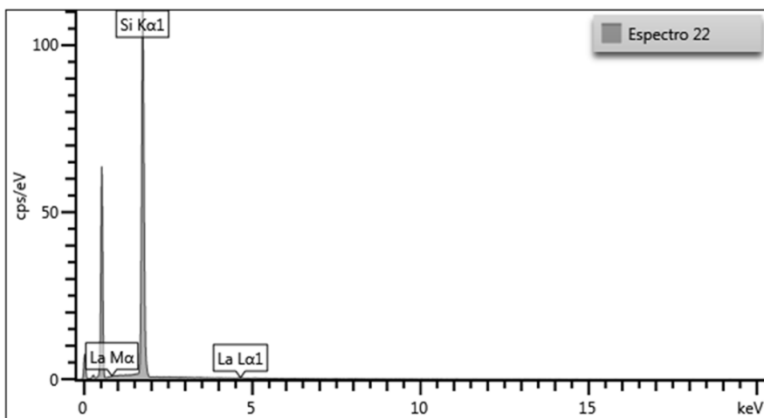
Elemento	Tipo de Linha	Razão k	Wt%
Si	Série K	0.01944	6.87
Ni	Série K	0.08065	22.31
La	Série L	0.21124	70.82
Total:			100.00



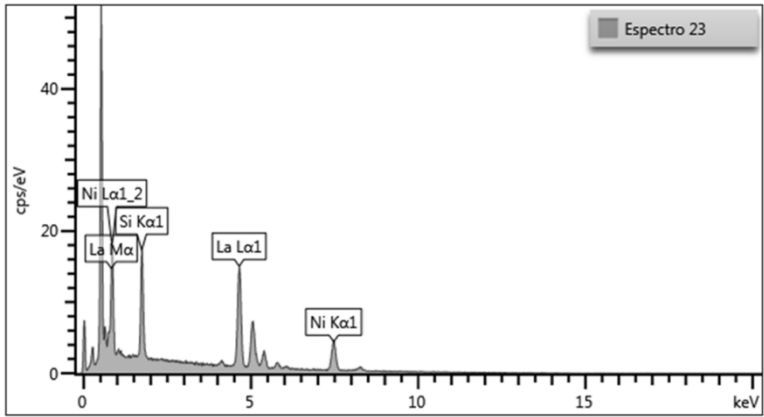
Elemento	Tipo de Linha	Razão k	Wt%
Si	Série K	0.37379	100.00
Total:			100.00



Elemento	Tipo de Linha	Razão k	Wt%
Si	Série K	0.34223	95.10
La	Série L	0.01328	4.90
Total:			100.00



Elemento	Tipo de Linha	Razão k	Wt%
Si	Série K	0.33969	98.09
La	Série L	0.00492	1.91
Total:			100.00



Elemento	Tipo de Linha	Razão k	Wt%
Si	Série K	0.04709	7.75
Ni	Série K	0.19197	24.83
La	Série L	0.43006	67.42
Total:			100.00

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, A. M. et al. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 165, p. 602-627, 2018.

ABDULLAH, B.; GHANI, N. A. A. e VO, D. N. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 170-185, 2017.

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.

ABREU, A. J. **Efeito da adição de CeO₂ no catalisador Ni/Al₂O₃ aplicado as reações de reforma a vapor e com dióxido de carbono do metano**. 2007. 125 f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

ACAR, C. e DINCER, I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 1-12, 2014.

AIROLDI, C. e FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Quim. Nova**, v. 23, p. 496-503, 1999.

FONSECA, M. G. e AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de flossicatos com organossilanos. **Quim. Nova**, v. 26, p. 699-707, 2003.

ALMEIDA, P. M. M. **Produção de hidrogênio a partir da reforma em fase líquida do glicerol sobre catalisadores baseados em perovskitas**. 2011. 117 f. Dissertação (Mestre em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

ANDRADE, T. A economia do hidrogênio. **Ambiente & Sociedade**, v. 5, p. 223-226, 2003.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 3ª ed. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf>> Acesso em: 25 set. 2019.

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.

ASSIREY, E. A. R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 27, p. 817-829, 2019.

AZIZ, M. A. A. et al. A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 101, p. 139-158, 2019.

CARRIER, X.; ROYER, S. e MARCEAU, E. **Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis**. Paris: Elsevier, 2018. 618 p.

CHEIN, R. Y. et al. Thermodynamic analysis of dry reforming of CH₄ with CO₂ at high pressures. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 26, p. 617-629, 2015.

CHIOARU, L. C. et al. Synthesis and characterization of new precursors for lanthanum nickelate perovskite. **Scientific Bulletin-University Politehnica of Bucharest**, v. 70, p. 16-22, 2008.

COSTA, D. S. **Estudo de catalisadores baseados em Ni e Nb aplicados na oxidação parcial catalítica do metano**. 2018. 109 f. Tese (Doutor em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.

DUPREZ, D. et al. Perovskite as substitute of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 10292-10368, 2014.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **Air Quality and Climate Change Research**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>> Acesso em: 25 set. 2019

EVONIK Industries. Industry Information 2242: **Inorganic Materials for Catalyst Innovation**. Disponível em: <<https://www.aerosil.com/product/aerosil/downloads/ii-2242-inorganic-materials-for-catalyst-innovation-en.pdf>> Acesso em: 18 set. 2019.

FARIA, E. C. et al. Hydrogen production through CO₂ reforming of methane over Ni/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 228, p. 138-144, 2014.

FERNANDES, J. D. G. et al. Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO₃ perovskite via Pechini method. **Materials Letters**, v. 53, p. 122-125, 2002.

FERREIRA-APARICIO, P. et al. Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 202, p. 183-196, 2000.

GALLEGO, G. S. et al. Carbon dioxide reforming of methane over La₂NiO₄ as catalyst precursor – Characterization of carbon deposition. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 200-209, 2008.

GARCIA, S. R. **Produção de Hidrogênio por reforma a vapor e oxidativa do etanol utilizando óxidos do tipo perovskita**. 2013. 137 f. Tese (Doutor em

Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

GIANNAKAS, A. E. et al. Characterization and catalytic investigation of NO+CO reaction on perovskites of the general formula $\text{La}_x\text{M}_{1-x}\text{FeO}_3$ (M=Sr and/or Ce) prepared via a reverse micelles microemulsion route. **Applied Catalysis A: General**, v. 309, p. 254-262, 2006.

GOMES, R. S. **Estudo de catalisadores a base de níquel na reação de reforma seca do metano e a influência do bário nas propriedades catalíticas**. 2017. 104f. Dissertação (Mestre em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R. e SOUZA, M. C. A Sílica e suas Particularidades. **Rev. Virtual Quim.**, v. 10, p. 1018-1038, 2018.

GONÇALVES, G. et al. Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by sol–gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 3697-3707, 2006.

HARE, B. J. et al. Thermochemical conversion of carbon dioxide by reverse water-gas shift chemical looping using supported perovskite oxides. **Catalysis Today**, v. 323, p. 225-232, 2018.

IEA – International Energy Agency. **Key World Energy Statistics 2019**. Disponível em: <<https://www.iea.org/statistics/>> Acesso em: 18 set. 2019.

KATHIRASER, Y. et al. Kinetic and mechanistic aspects for CO₂ reforming of methane over Ni based catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 62-78, 2015.

MAGALHÃES, R. N. S. H. **Emprego de óxidos do tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M = Ce, Sr) na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (selox)**. 2010. 202 f. Tese (Doutor em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MARTINELLI, D. M. H. **Síntese e caracterização de catalisadores de LaNiO_3 não suportados e suportados em Al_2O_3 e ZrO_2 para a reforma a vapor do metano**. 2007. 92 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MARTINS, A. R. **Avaliação de catalisadores de níquel modificados na reforma a vapor de etanol**. 2014. 152 f. Tese (Doutor em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

MATTOS, L. V. et al. Produção de hidrogênio a partir da reforma seca do metano, usando catalisadores a base de perovskitas LaNiO_3 suportadas em Al_2O_3 e CeSiO_2 . In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20, 2014. Florianópolis: **Anais COBEQ**, 2014.

MEZALIRA, D. Z. **Preparação e caracterização de catalisadores metálico suportados para a reação de reforma do gás metano com dióxido de carbono para obtenção do gás de síntese**. 2007. 68 f. Dissertação (Mestre em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MISONO, M. Chapter 3 - Catalysis of Perovskite and Related Mixed Oxides. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 176, p. 67-95, 2013.

MOURA, J. S., SOUZA, M. O. G. e RANGEL, M. C. Efeito da Adição de Magnésio nas Propriedades Texturais de Catalisadores à Base de Níquel e Óxido de Lantânio. **Revista Matéria**, v. 12, p. 29-38, 2007.

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

NGUYEN, S. V. et al. Mesoporous silica supported LaCoO_3 perovskites as catalysts for methane oxidation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 54, p. 51-61, 2002.

NIKOO, M. K. e 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.

PEDROSA, A. M. G. et al. Síntese da perovskita do tipo LaNiO_3 através do método dos precursores quelantes usando ETDA: otimização do teor de agente quelante. **Quim. Nova**, v. 34, p. 1339-1342, 2011.

DIAS, Y. R. e PEREZ-LOPEZ, O. W. Carbon dioxide methanation over Ni-Cu/ SiO_2 catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 203, 112214, 2019.

QUIROGA, M. M. B. e LUNA, A. E. C. Kinetic Analysis of Rate Data for Dry Reforming of Methane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, p. 5265-5270, 2007.

RABELO-NETO, R. C. et al. CO_2 reforming of methane over supported LaNiO_3 perovskite-type oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 349-361, 2018.

RAMOS, A. L. D. et al. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Quim. Nova**, v. 34, p. 1704-1716, 2011.

RIDA, K. et al. Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO_3 perovskite prepared by Pechini method. **Journal of Rare Earths**, v. 30, p. 210, 2012.

RIVAS, I. et al. Perovskite-type oxides in methane dry reforming: Effect of their incorporation into a mesoporous SBA-15 silica-host. **Catalysis Today**, v. 149, p. 388-393, 2010.

SAEIDI, S. et al. Hydrogen Production: Perspectives, Separation with special emphasis on Kinetics of WGS Reaction: A state-of-the-art review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 49, p. 1-25, 2016.

SANTOS, L. F. **Perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, suportadas em alumina e zircônia, aplicadas à Combustão do Metano**. 2007. 123 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2011.

SILVA, B. C. **Estudo cinético, termodinâmico e experimental da reforma seca do metano em presença de oxigênio empregando precursores catalíticos do tipo perovskita**. 2018. 161 f. Dissertação (Mestre em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, 2018.

SILVA, T. A. **Avaliação de parâmetros da Oxi- CO_2 utilizando perovskitas do tipo LaNiO_3** . 2019. 127 f. Dissertação (Mestre em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, 2019.

TANIOLO, F. S. **Óxidos mistos do tipo perovskita para a geração de gás de síntese**. 2010. 220 f. Tese (Doutor em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

TARLANI, A. et al. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane and its practical relevance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 2445-2451, 2015.

USMAN, M., WAN DAUD, W. M. A., ABBAS, H. F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters – A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 710-744, 2015.

VALDERRAMA, G. et al. Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 785–791, 2005.

VALDERRAMA, G., NAVARRO, C. U., GOLDWASSER, M. R. CO_2 reforming of CH_4 over Co-La based perovskite-type catalyst precursors. **Power Sources**, v. 234, p. 31-37, 2013.

VARGAS, R. A. et al. Síntese e Caracterização dos Pós de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. **Revista Matéria**, v. 12, p. 8 – 21, 2007.

WANG, N. et al. A comparison study on methane dry reforming with carbon dioxide over LaNiO_3 perovskite catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41 and silica carrier. **Catalysis Today**, v. 212, p. 98-107, 2013.

XAVIER, T. P. **Reforma de biogás para produção de hidrogênio usando catalisadores tipo perovskitas a base de lantânio e níquel, dopados com cério**. 2011. 89 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

YANG, J. e GUO, Y. Nanostructured perovskite oxides as promising substitutes of noble metals catalysts for catalytic combustion of methane. **Chinese Chemical Letters**, v. 29, p. 252-260, 2017.

YANG, E. H. e MOON, D. J. Synthesis of LaNiO_3 Perovskite by EDTA-Cellulose Method and Comparison with Conventional Pechini Method: Application to Steam CO_2 Reforming of Methane. **RCS Advances**, v. 6, p. 112885-112898, 2016.

ZHANG, G. et al. A review of $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010-2017). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 15030-15054, 2018.

ZHANG, G. et al. LaNiO_3 nanocube embedded in mesoporous silica for dry reforming of methane with enhanced coking resistance. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 266, p. 189-197, 2018.

ZHANG, G. et al. SiO_2 supported highly dispersed Pt atoms on LaNiO_3 by reducing a perovskite-type oxide as the precursor and used for CO oxidation. **Catalysis Today**, 2019.

ZHU, J. et al. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. **ACS Catalysis**, v. 4, p. 2917-2940, 2014.