



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

FELIPE ROCHA ARAÚJO

ESTUDO DE PRECURSORES TIPO PEROVSKITAS $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ NA OBTENÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA REFORMA SECA DO CH_4 EM PRESENÇA DE O_2

**SALVADOR
AGOSTO DE 2016**



FELIPE ROCHA ARAÚJO

ESTUDO DE PRECURSORES TIPO PEROVSKITAS $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ NA OBTENÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA REFORMA SECA DO CH_4 EM PRESENÇA DE O_2

Dissertação submetida 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.

Orientadora: Profa. Dra. Lílian Simplício Rodrigues

FICHA CATALOGRÁFICA

Rocha Araújo, Felipe

Estudo de precursores tipo Perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ na obtenção de gás de síntese a partir da reforma seca do CH_4 em presença de O_2 / Felipe Rocha Araújo. -- Salvador, 2016.

142 f. : il

Orientador: Lilian Maria Tosta Simplício.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação em Química) -- Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2016.

1. Reforma do metano. 2. Perovskita. 3. Lantânio. 4. Cério. 5. Níquel. I. Tosta Simplício, Lilian Maria. II. Título.

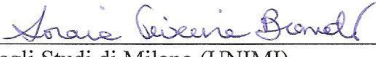
TERMO DE APROVAÇÃO

FELIPE ROCHA ARAÚJO

“ESTUDO DE PRECURSORES TIPO PEROVSKITAS $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ NA OBTENÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA REFORMA SECA DO CH_4 EM PRESENÇA DE O_2 ”

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. Lilian Maria Tosta Simplicio Rodrigues 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

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

Marluce Oliveira da Guarda Souza 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade do Estado da Bahia

Salvador, 12 de agosto de 2016.

DEDICATÓRIA

*Dedico a meus pais Kleber e Jeiva,
a minha avó Janais e minha irmã Maria Luiza.*

Meu filho, se você aceitar as minhas declarações
E guardar no coração os meus mandamentos,
Ouvindo atentamente a sabedoria e inclinando o seu
coração ao discernimento;
Além disso, se você clamar pelo entendimento
E erguer a voz pedindo discernimento;
Se você persistir em procurar essas coisas como a
prata e continuar a buscá-las como a tesouros
escondidos;
Então você entenderá o que significa temer a Jeová
E achará o conhecimento de Deus.
Pois é Jeová quem dá sabedoria;
Da sua boca procedem conhecimento e
discernimento.
Ele reserva a sabedoria prática para os justos;
É um escudo para os que andam em integridade.
Ele protege as veredas da justiça
E guarda o caminho dos que lhe são leais.
Assim você entenderá o que é certo, justo e direito,
Todo o caminho do bem.

(Provérbios 2:1-9)

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Lílian Simplício pela orientação, paciência, ensinamentos, confiança e amizade. Mesmo não me conhecendo antes, acreditou no meu potencial e capacidade em desenvolver o trabalho ao longo desses dois anos. Sou muito grato pela oportunidade de ter sido seu primeiro aluno de mestrado, aprendi muito ao longo desses dois anos e sei que ainda tenho muito a aprender.

A Thiago Anastácio e Mariana Cardoso, pela contribuição na parte experimental, companhia, amizade e todos os momentos divertidos que nós tivemos ao longo desses dois anos, sou muito grato pela ajuda de vocês dois. Como estamos juntos desde o início do trabalho, espero ter contribuído na formação de vocês como futuros químicos. Agradeço a Lana Gabriela pela ajuda na parte experimental, companhia e confiança.

A todos os membros da Família GCP, por terem me acolhido tão bem ao longo desse tempo. Sou muito grato a Prof^a. Dr^a. Soraia Teixeira pela confiança, ensinamentos, por ter me recebido muito bem, mesmo sem me conhecer e pela disposição em ajudar no que fosse preciso. Agradeço muito pela ajuda de Milena durante esse tempo, obrigado pela paciência em me ajudar e pela amizade. Agradeço a Ruan, Denilson, André e Fabiano pela companhia, ajuda, ensinamentos e por todos os momentos divertidos e engraçados que tivemos ao longo dessa convivência. A Vilberto pelas análises realizadas e pela companhia.

A minha querida e estimada Prof^a. Dr^a. Genira Araújo da UNEB, por sua dedicação, respeito, ensinamentos, paciência, confiança, amizade e por ter desenvolvido em mim o desejo pela pesquisa.

Aos meus colegas da UNEB, em especial Emammuelle pelo incentivo e amizade.

A Minha família, pelo amor, dedicação, compreensão e carinho. Ao meu Pai Kleber e minha Mãe Jeiva pela dedicação como pais e por todo incentivo e valorização ao estudo. A minha avó Janais por todo amor, carinho, dedicação, amizade e por todos os momentos felizes que passamos juntos em família. A minha irmã Maria Luiza pelo amor de irmão e amizade.

Aos meus amigos, que sempre me incentivaram nesta caminhada.

A Jeová Deus, por mais essa vitória na minha vida!

“Ensinar não é transferir conhecimento,
mais criar possibilidades para a sua
produção ou construção”

(Paulo Freire)

RESUMO

No presente trabalho perovskitas das séries $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x= 0,0; 0,3; 0,7$) e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,3; 0,7; 1,0$) foram sintetizadas, caracterizadas e avaliadas na reforma seca do CH_4 em presença de O_2 (Oxi- CO_2). As perovskitas foram sintetizadas pelo método citrato e caracterizadas através das técnicas de TGA, DRX, FRX, MEV, BET, TPR- H_2 , TPSR e TPO. Os difratogramas das amostras apresentaram picos característicos das fases perovskita e mostraram que foram obtidos materiais com alta cristalinidade indicando que o método de síntese foi satisfatório. Além disso, as análises de FRX indicaram que as perovskitas apresentaram a estequiometria desejada. Resultados de BET mostraram que as amostras apresentaram baixas áreas, típicas de materiais tipo perovskitas. Perfis de TPR- H_2 mostraram que a substituição do Ni pelo Fe dificulta a redutibilidade das espécies, aumentando a temperatura dos eventos de redução, enquanto a substituição do La pelo Ce facilita a redução do níquel, proporcionando a redução do material em temperaturas mais baixas. As análises de TPSR indicaram que os materiais apresentaram-se ativos para a Oxi- CO_2 e que o mecanismo geral da reação ocorre em duas etapas: combustão total seguida de reforma do metano. Os testes catalíticos mostraram que os materiais apresentaram boa conversão e seletividade ao gás de síntese, obtendo-se razão H_2/CO de acordo com a estequiometria da reação. Foi verificado que todas amostras foram estáveis e ativas ao longo das 10h de reação. O método de ativação das amostras foi eficaz na obtenção da fase ativa como comprovam os resultados de DRXT bem como a atividade observada. As análises de TPO pós-TPSR e pós-teste catalítico, demonstraram uma redução na deposição de carbono ao se adicionar Ce ou Fe na estrutura LaNiO_3 , evidenciando que a substituição parcial do La por Ce ou Ni por Fe contribuiu para formação de sistemas catalíticos mais estáveis e resistentes à deposição de carbono na superfície catalítica, no tempo de teste. Foi possível concluir que a incorporação do Ce e Fe na estrutura LaNiO_3 aliado a condições adequadas diminui a formação de espécies carbonáceas na Oxi- CO_2 sendo os catalisadores avaliados promissores para obtenção de gás de síntese.

Palavras chaves : Reforma do Metano, Perovskita, Lantânio, Cério, Níquel, Ferro.

ABSTRACT

In the present work perovskite materials $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0.0; 0.3; 0.7$) and $\text{LaNi}_{1-x}\text{FexO}_3$ ($x = 0.0; 0.3; 0.7; 1.0$) were synthesized, characterized and evaluated in the dry reforming of CH_4 in the presence of O_2 (Oxy- CO_2). The perovskites were synthesized by citrate method and characterized by the TGA techniques, XRD, XRF, SEM, BET, TPR- H_2 , TPSR and TPO. The XRD patterns of the materials presented the perovskite phase and that high crystallinity materials were obtained indicating that the synthesis method was successful. Formation of phase segregated phases, La_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , CeO , was also observed. XRF analysis showed that the desired perovskite stoichiometry was also achieved and BET results showed that the samples presented small areas, typical of perovskite materials. TPR- H_2 profiles showed that Ni substitution by Fe hinders the reducibility of species, increasing the materials reduction temperature and the substitution of La by Ce improves the reducibility of the materials, shifting the reduction to lower temperatures. TPSR analysis indicated that the materials are active for Oxy- CO_2 and that the reaction occurred in two main steps: Total combustion followed by reforming of methane. Long term catalytic activity tests showed that the materials presented good conversion and selectivity to synthesis gas, obtaining H_2/CO ratio according to the reaction stoichiometry. It was found that all materials were stable and active during 10h of reaction. It was also found that the materials activation method was effective to obtain the active phase, as evidenced by DRXT results and catalytic performance. TPO analysis post-TPSR and catalytic tests demonstrated a reduction on carbon deposition by adding Ce or Fe in LaNiO_3 structure, showing that the partial substitution of La by Ce or Ni for Fe improved the stability and resistance to carbon deposition on the catalyst surface. It was concluded that the incorporation of Ce and Fe in LaNiO_3 structure coupled to appropriate conditions decreases the formation of carbonaceous species in the Oxy- CO_2 being evaluated promising catalysts to obtain synthesis gas.

Key words: Reform of methane, Perovskite, Lanthanum, Cerium, Nickel, Iron.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1. Energia de Gibbs em função da temperatura para as reações principais na Oxi-CO ₂ (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012).....	36
Figura 3.2. (a) conversão do CH ₄ , (b) conversão do CO ₂ , (C) rendimento a H ₂ , (d) rendimento a CO, (e) Razão H ₂ /CO, (f) rendimento de H ₂ O e (g) deposição de carbono na Oxi-CO ₂ em diferentes razões de O ₂ /CH ₄ a 1 atm, razão CO ₂ /CH ₄ igual a 1. (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012).....	37
Figura 3.3. Mecanismo proposto para a oxidação parcial (Adaptado de Nguyen e colaboradores (2014).....	45
Figura 3.4. Estrutura ideal da perovskita ABO ₃ com o cátion A no centro da cela e B no centro do octaedro com íons oxigênios nos vértices (adaptado de PEÑA e FIERRO, 2001).....	51
Figura 3.5. Estrutura cúbica ideal de uma perovskita ABO ₃ (MALLOW, 1999)..	52
Figura 3.6. TPD-O ₂ das amostras reduzidas LaNiO ₃ e LaNi _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	54
Figura 4.1. Fluxograma de Síntese das perovskitas da série LaNi _{1-x} Fe _x O ₃	62
Figura 4.2. Fluxograma de Síntese das perovskitas da série La _{1-x} Ce _x NiO ₃	63
Figura 4.3. Síntese das amostras pelo método citrato.....	64
Figura 4.4. Síntese das amostras pelo método citrato.....	64
Figura 4.5. Controladores de fluxo MKS, modelo 247 acoplado ao reator.....	69
Figura 4.6. Cromatógrafo a gás utilizado nos testes catalíticos.....	70
Figura 5.1. Análise Termogravimétrica da amostra LaNiO ₃	72
Figura 5.2. Análise Termogravimétrica das séries LaNi _{1-x} Fe _x O ₃	73
Figura 5.3. Análise Termogravimétrica das séries La _{1-x} Ce _x NiO ₃	74
Figura 5.4. Perfis de DRX das amostras da série LaNi _{1-x} Fe _x O ₃	76
Figura 5.5. Perfis de DRX da série LaNi _{1-x} Fe _x O ₃ entre 30° e 35°	77
Figura 5.6. Perfis de DRX da série La _{1-x} Ce _x NiO ₃	78
Figura 5.7. Perfis de DRX da série La _{1-x} Ce _x NiO ₃ entre 20° e 40°	79
Figura 5.8. Perfis de TPR-H ₂ da série LaNi _{1-x} Fe _x O ₃	81
Figura 5.9. Perfis de TPR-H ₂ da série La _{1-x} Ce _x NiO ₃	84
Figura 5.10. Difractogramas da amostra LaNiO ₃	86
Figura 5.11. Difractogramas da amostra LaFeO ₃	87
Figura 5.12. Difractogramas da amostra LaNi _{0,3} Fe _{0,7} O ₃	88

Figura 5.13. Difractogramas da amostra $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$	88
Figura 5.14. Difractogramas da amostra $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$	89
Figura 5.15. Difractogramas da amostra $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$	90
Figura 5.16. Micrografias com x50 : a) LaNiO_3 e b) LaFeO_3	94
Figura 5.17. Micrografias com x50 : a) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e b) $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$	95
Figura 5.18. Micrografias com x50 : a) $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ e b) $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$	96
Figura 5.19. Micrografias da amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$: a) x500 e b) x1500.....	97
Figura 5.20. Micrografias da amostra $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$: a) x500 e b) x1500.....	98
Figura 5.21. Reação Homogênea de Conversão do CH_4 em função da temperatura. Fluxo de reagentes de 40mLmin^{-1} de CH_4 , 20mLmin^{-1} de CO_2 e 10mLmin^{-1} de O_2	99
Figura 5.22. Perfil de TPSR da perovskita LaNiO_3 . Fluxo de reagentes: 40mLmin^{-1} de CH_4 , 20mLmin^{-1} de CO_2 e 10mLmin^{-1} de O_2	100
Figura 5.23 - Perfil de TPSR da perovskita $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$. Fluxo de reagentes: 40mLmin^{-1} de CH_4 , 20mLmin^{-1} de CO_2 e 10mLmin^{-1} de O_2	101
Figura 5.24 - Perfil de TPSR da perovskita $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$. Fluxo de reagentes: 40mLmin^{-1} de CH_4 , 20mLmin^{-1} de CO_2 e 10mLmin^{-1} de O_2	101
Figura 5.25 - Perfil de TPSR da perovskita LaFeO_3 . Fluxo de reagentes: 40mLmin^{-1} de CH_4 , 20mLmin^{-1} de CO_2 e 10mLmin^{-1} de O_2	102
Figura 5.26. Perfil de TPSR da perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$.Fluxo de reagentes: 40mLmin^{-1} de CH_4 , 20mLmin^{-1} de CO_2 e 10mLmin^{-1} de O_2	103
Figura 5.27. Perfil de TPSR da perovskita $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$. Fluxo de reagentes: 40mLmin^{-1} de CH_4 , 20mLmin^{-1} de CO_2 e 10mLmin^{-1} de O_2	104
Figura 5.28. Perfil de TPSR da perovskita LaNiO_3 . Fluxo de reagentes: 20mLmin^{-1} de CH_4 , 20mLmin^{-1} de CO_2 e 10mLmin^{-1} de O_2	105
Figura 5.29. Conversão do CH_4 e CO_2 das séries $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	107
Figura 5.30. Seletividade a H_2 e CO das séries $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$..	110
Figura 5.31. Razão H_2/CO das séries $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	113
Figura 5.32. Razão $\text{H}_2/\text{CH}_4(\text{Conv})$ das séries $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	113
Figura 5.33. H_2 Experimental e H_2 Teórico da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	115
Figura 5.34. H_2 Experimental e H_2 Teórico da séries $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$	115
Figura 5.35. Razão H_2 Experimental/ H_2 Teórico das séries $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	116

Figura 5.36. Perfi de TPO da amostra LaNiO_3 pós TPSR.....	119
Figura 5.37. Sinal do CO_2 no TPO da série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ pós TPSR.....	120
Figura 5.38. Sinal do CO_2 no TPO da série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ pós TPSR.....	120
Figura 5.39. Sinal do CO_2 no TPO da amostra LaNiO_3 pós TPSR.....	121
Figura 5.40. Sinal do CO_2 no TPO da série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ pós Teste Catalítico.....	122
Figura 5.41. Sinal do CO_2 no TPO da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ pós Teste Catalítico.....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Composição do gás natural (WEI, 2016).....	22
Tabela 3.1. Conversão (X) e Rendimento do produto (Y) para processos de reforma combinado com o $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{O}_2 = 1/1/0,5$ e diferentes temperaturas, à pressão atmosférica. (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012).....	39
Tabela 3.2. Conversão do reagente (X) e o rendimento do produto (Y) para diferentes proporções de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ a pressão atmosférica e 700°C . (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012).....	41
Tabela 3.3. Tamanho do cristalito e área superficial específica da perovskita $\text{SrFeO}_{2,85}$ em diferentes condições de preparação.(Adaptado de Majid e colaboradores, 2005)	59
Tabela 4.1. Reagentes utilizados nas sínteses dos precursores perovskitas.....	61
Tabela 5.1. Teores reais e teóricos dos elementos constituintes das amostras.....	75
Tabela 5.2. Áreas superficiais específicas das amostras.....	91
Tabela 4.3. Área Integrada do sinal do CO_2 pós teste catalítico para a série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$	124

LISTAS DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG	Análise Termogravimétrica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
DRX	Difração de Raios X
DRXT	Difração de Raios X com Variação de Temperatura
FRX	Fluorescência de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
TPD	Dessorção à Temperatura Programada
TPO	Oxidação à Temperatura Programada
TPR	Redução à Temperatura Programada
TPSR	Reação Superficial a Temperatura Programada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	33
3. REVISÃO DA LITERATURA	35
3.1 REFORMA SECA DO CH ₄ EM PRESENÇA DE O ₂ (OxiCO ₂).....	35
2.1.1 Termodinâmica da Oxi-CO ₂	35
2.1.2 Mecanismo da Reação de Reforma Seca do CH ₄ em Presença de O ₂	42
3.2 CATALISADORES UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE	45
3.3 PEROVSKITA	50
2.3.1 Características Gerais e Estruturais	50
2.3.2 Catalisadores Tipo Perovskita na Oxi-CO ₂	55
2.3.3 Métodos de Preparação e Principais Rotas de Síntese	55
4. MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1 REAGENTES UTILIZADOS	61
4.2 PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS	62
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES	64
4.3.1 Análise Termogravimétrica (ATG)	65
4.3.2 Fluorescência de Raios X (FRX)	65
4.3.3 Difração de Raios X (DRX).....	65
4.3.4 Redução à Temperatura Programada (TPR-H ₂)	66
4.3.5 Área Superficial Específica (Método B.E.T.)	66
4.3.6 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV).....	67

4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	67
4.4.1 Reação Superficial a Temperatura Programada com Alimentação de CH₄/CO₂/O₂ (TPSR).....	67
4.4.2 Testes Catalíticos	68
4.4.3 Oxidação à Temperatura Programada (TPO).....	69
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1 Caracterização dos Precursores.....	72
5.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	72
5.1.2 Fluorescência de Raios X (FRX)	75
5.1.3 Difração de Raios X (DRX).....	76
5.1.4 Redução à Temperatura Programada (TPR-H₂)	81
4.1.5 DRX com Variação de Temperatura (DRXT)	85
4.1.6 Área Superficial Específica (Método B.E.T.)	91
4.1.7 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)	92
5.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA	99
5.2.1 Reação Homogênea	99
5.2.2 Reação superficial a Temperatura Programada.....	100
5.2.3. Testes Catalíticos de longa duração 10 h	106
5.3 Caracterizações Pós TPSR e Pós Teste Catalítico	118
5.3.1 Perfis de TPO Pós TPSR	118
5.3.2 Perfis de TPO Pós Teste Catalítico de 10h	122
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	126
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	131
8. REFERÊNCIAS	132

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a dependência mundial do petróleo tem gerado interesse no uso de fontes alternativas de combustível (WANG *et al.*, 2004). Os combustíveis fósseis são um recurso finito e as demandas energéticas do mundo estão constantemente aumentando. Fontes alternativas de combustível não são mais opcionais para a humanidade, mais sim uma necessidade (ELSAYED *et al.*, 2015). Reservas globais de petróleo, o combustível fóssil dominante e fonte primária de energia global, estão rapidamente se esgotando. Os altos preços do petróleo resultante do desequilíbrio na demanda de petróleo bruto e da oferta, a contaminação ambiental e as alterações climáticas têm contribuído para um aumento do interesse no desenvolvimento de fontes de energia alternativa e diversificação das respectivas fontes de obtenção (KOO *et al.*, 2014).

Outra preocupação dos pesquisadores e ambientalistas gira em torno das emissões de gases que têm causado aquecimento global, como o dióxido de carbono que resulta da queima de combustíveis fósseis e desmatamento. (SANTOSA, 2015). De modo a reduzir os elevados níveis de dióxido de carbono na atmosfera, a utilização de combustíveis limpos, assim como técnicas mais eficazes para a captura de carbono, têm sido propostas. Neste contexto, o gás natural surgiu como uma ótima alternativa para aplicação em veículos automotivos e processos industriais (SANTOSA, 2015). O gás natural é um combustível promissor do ponto de vista ambiental pois contém menos carbono por unidade de energia produzida e, portanto, produz menor emissão de CO₂, quando comparado a outros combustíveis fósseis (WEI, 2016). Dessa forma, a combustão de gás natural emite menos CO₂ quando comparado à maioria dos outros combustíveis derivados do petróleo (GANGADHARAN *et al.*, 2012; SANTOSA, 2015).

As reservas de gás natural são maiores do que as reservas de petróleo, dessa forma, a sua utilização é favorável do ponto de vista econômico (BALLARINI *et al.*, 2012). O gás natural desempenha um papel estratégico

crescente nos mercados globais de geração de energia e transporte de combustíveis (VELASCO *et al.*, 2015). Durante as últimas décadas, a proporção de gás natural no consumo global como fonte de energia primária aumentou de 11% em 1960 para 22% em 2010 e, com a crescente demanda econômica, esse consumo continua a se expandir conforme o esperado. Segundo uma previsão da Agência Internacional de Energia, a demanda para o gás natural está prevista para crescer de 3,4 tm^3 (trilhões de metros cúbicos) em 2011 para 5 tm^3 em 2035, com uma taxa anual de aumento de 1,6% (XIONG, 2015).

O metano (CH_4) é o principal constituinte de gás natural, no qual sua concentração fica entre 87- 96%, dependendo da fonte de obtenção do gás. Assim, a sua conversão em produtos com maior valor agregado, vai se tornar cada vez mais importante nas próximas décadas (RYI *et al.*, 2014; WEI, 2016). Além do metano, o gás natural contém traços de alcanos leves, tais como o etano, propano, n-butano, isobutano e pentanos. Pode também conter dióxido de carbono e nitrogênio como pode ser observado na Tabela 01. A composição total bem como o conteúdo do gás natural pode variar dependendo da fonte de obtenção (WEI, 2016).

O gás natural pode se tornar uma fonte importante para a obtenção de hidrogênio, pois o metano, principal componente do gás natural, pode ser convertido em hidrogênio através dos processos de reforma (DANTAS *et al.*, 2012; BALLARINI *et al.*, 2012; FREITAS, 2014), os quais são bem estabelecidos para a produção de gás de síntese e hidrogênio (GANGADHARAN *et al.*, 2012).

A reforma de vários tipos de matéria-prima tem sido investigada incluindo materiais de base biológica, tal como o etanol, o óleo de girassol e derivados de biomassa. No entanto, a matéria-prima mais comum ainda é o gás natural devido à abundância e baixo custo (WANG *et al.*, 2004; BALLARINI *et al.*, 2012; FEIO *et al.*, 2008).

Nos últimos anos, o hidrogênio tem atraído um grande interesse como combustível limpo para motores de combustão e células de combustível (SUTTHIUMPORN *et al.*, 2012). O hidrogênio é utilizado em refinarias de

petróleo, para produção de amônia, metanol, e pilhas de combustível (SIRIWARDANE, 2015).

Tabela 01- Composição do gás natural (WEI, 2016)

Componete	Análise típica (vol.%)	Alcance (vol.%)
Metano	94.9	87.0-96.0
Etano	2.5	1.8-5.1
Propano	0.2	0.1-1.5
Isobutano	0.03	0.01-0.3
n-Butano	0.03	0.01-0.3
Isobutano	0.01	Traço de 0.14
n-Petano	0.01	Traço de 0.14
Hexano	0.01	Traço de 0.06
Nitrogênio	1.6	1.3-5.6
Gás	0.7	0.1-1.0
Carbônico		
Oxigênio	0.02	0.01-0.1
Hidrogênio		Traço de 0.02

Dessa forma, o hidrogênio apresenta grande potencial para se tornar um vetor de energia no futuro próximo, especialmente pelas suas aplicações em veículos de célula de combustível. Isto é atribuído a sua portabilidade e alta densidade energética. O hidrogênio pode ser produzido através de rotas de processamento de combustíveis não fósseis, como a eletrólise da água, separação fotocatalítica da água, fotossíntese biológica e fermentação. No entanto, os métodos referidos não são competitivos para produção comercial (CHEN e LIN, 2015; FEIO *et al.*, 2008, SIRIWARDANE, 2015).

A produção de H_2 a partir do gás natural ocorre de forma indireta a partir do gás de síntese, sendo o mesmo uma mistura de gás contendo H_2 e CO . O gás de síntese é uma mistura utilizada na alimentação para a síntese de Fischer-Tropsch e de vários outros processos de carbonilação, hidrogenação e redução podendo ter utilização industrial para a síntese de produtos químicos com alto valor agregado, tais como hidrocarbonetos, compostos oxigenados e policarbonatos, amônia, metanol, éter dimetílico e combustíveis sintéticos. A síntese de Fischer Tropsch é um processo químico para a produção de hidrocarbonetos líquidos como gasolina e querosene a partir do gás de síntese (SOUZA e SCHMAL, 2003; ASENCIOS e ASSAF, 2013; VELASCO *et al.*, 2015; HADIANA e REZAEI, 2013; CHOUDHARY e MONDAL, 2006; CHEN e LIN., 2015; RYI *et al.*, 2014, KOO *et al.*, 2014; NEMATOLLAHI *et al.*, 2012).

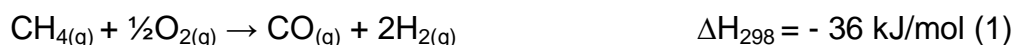
O gás de síntese pode ser produzido a partir de uma vasta variedade de matéria-prima, tais como carvão, coque de petróleo, biomassa e gás natural. As rotas de menor custo para a produção de gás de síntese, no entanto, são aquelas a partir do gás natural, pois são as mais avançadas do ponto de vista tecnológico (KATHIRASER *et al.*, 2015; GANGADHARAN *et al.*, 2012; BALLARINI *et al.*, 2012).

De maneira geral, a conversão do metano e a seletividade das reações à hidrogênio ou gás de síntese, dependem de certas variáveis como a temperatura, pressão, proporção dos reagentes na alimentação e do catalisador utilizado (DANTAS *et al.*, 2012). Dependendo da rota utilizada para produção de gás de síntese, pode-se obter diferentes razões H_2/CO , o que é importante para a obtenção de diferente produtos, com diferentes aplicações (GANGADHARAN *et al.*, 2012; SOUZA e SCHMAL., 2003). A escolha do processo de reforma irá afetar a eficiência térmica da planta industrial, tamanho, localização, custo, a necessidade da utilização de oxigênio (ou instalações de oxigênio enriquecido), o tamanho físico dos equipamentos de movimentação do gás e composição do gás de síntese (GANGADHARAN *et al.*, 2012).

Existem seis tipos básicos de processos de reforma para a produção de gás de síntese a partir do gás natural:

- Oxidação parcial do metano;
- Reforma a vapor do metano;
- Reforma auto térmica do metano;
- Reforma seca do metano;
- Reforma a vapor combinada com a reforma do metano;
- Tri reforma do metano.

Durante a última década, muitos pesquisadores têm se concentrado no estudo sobre a conversão de metano em gás de síntese pela reforma com CO₂ e oxidação parcial do metano (JING *et al.*, 2004; HE *et al.*, 2009; ASENCIOS e ASSAF, 2013; SUN *et al.*, 2011; BALLARINI *et al.*, 2012). A Oxidação parcial do metano é uma reação exotérmica e produz gás de síntese rico em hidrogênio como pode ser observado na Equação 1.



Na oxidação parcial do metano não catalítica, a produção de gás de síntese ocorre entre 1200°C e 1500°C, enquanto a utilização de catalisador diminui a temperatura necessária à produção de gás de síntese para cerca de 800-900°C (SOUZA e SCHMAL, 2003). A reforma á vapor mostrada na Equação 2 é um processo que consome muita energia, em função da utilização de vapor superaquecido e uma relação molar H₂O/CH₄ ligeiramente mais alta que a estequiométrica utilizada para evitar a deposição de carbono. A temperatura de operação do reformador é de 800 a 900°C e a pressão moderada (cerca de 30 bar) (FEIO *et al.*, 2008).

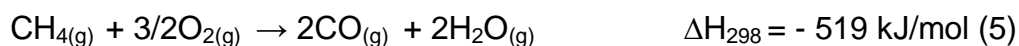
Simultaneamente á reforma á vapor, existe a reação reversa de deslocamento gás-água (Water-Gás Shift), mostrada na Equação 3. Em temperaturas mais elevadas, a reação reversa pode acontecer de forma

aumentar a seletividade a CO e favorecer a formação de água (GANGADHARAN *et al.*, 2012; BALLARINI *et al.*, 2012).



Dessa forma, a oxidação parcial do metano diminui a necessidade de grandes quantidades de vapor superaquecido, quando comparado a reforma a vapor. A oxidação parcial apresenta certas vantagens como razão H₂/CO igual a 2, o que permite que o gás de síntese seja utilizado na produção de metanol ou síntese de Fischer-Tropsch. Além disso, a formação de NO_x é evitada, e a reação se processa em um tempo mais curto, com rendimento a gás de síntese próximo do equilíbrio termodinâmico (FIGEN e BAYKARA, 2015; MELCHIORIA *et al.*, 2014; CHEN e LIN, 2015).

Em temperaturas mais baixas, a oxidação parcial (Equação 1) ocorre acompanhada da oxidação total do metano como observado na Equação 4. As equações 5 e 6 representam oxidações parciais do metano, sendo que a equação 5 é uma reação lateral que aumenta a seletividade a CO e a Equação 6, demonstra uma reação que aumenta a seletividade a H₂ (FIGEN e BAYKARA, 2015).



A oxidação parcial oferece alguns benefícios para a conversão de metano em gás de síntese, tais como altas taxas de conversão, alta seletividade e tempo de permanência curto (ASENCIOS e ASSAF, 2013). Porém, apresenta potenciais riscos devido à presença de pontos quentes no leito do catalisador que causam problemas para o reator, uma vez que é muito difícil de remover o

calor do reator a uma taxa eficaz durante o processo, tornando sua manipulação perigosa, com risco de explosão (VELASCO *et al.*, 2015; JING *et al.*, 2004; HE *et al.*, 2009; ASENCIOS e ASSAF, 2013; HADIANA e REZAEI, 2013; SUN *et al.*, 2011; NEMATOLLAHI *et al.*, 2011; NEMATOLLAHI *et al.*, 2012; RYI *et al.*, 2014; KOO *et al.*, 2014). Nesse contexto, a avaliação dos dados experimentais e a compreensão do mecanismo de reação pode ser dificultado, bem como controlar um sistema operando em escala industrial (SOUZA e SCHMAL, 2003; NEMATOLLAHI *et al.*, 2011).

Outra opção versátil para a reforma do CH₄ na obtenção de gás de síntese é a reforma do CH₄ com CO₂ mostrada na Equação 7, sendo a mesma estudada intensivamente devido à sua aplicação importante na indústria para a produção de gás de síntese. A utilização de gases nocivos ao meio ambiente, como CH₄ e CO₂, permitiria reduzir o aquecimento global através de uma diminuição na concentração de ambos, pois são os principais gases de efeito estufa na atmosfera (GONZÁLEZ *et al.*, 2005; SAFARIAMIN *et al.*, 2009; SUTTHIUMPORN *et al.*, 2012; NEMATOLLAHI *et al.*, 2011; JAHANGIRI *et al.*, 2013; HADIANA e REZAEI, 2013; SOUZA e SCHMAL, 2003). Um grande esforço tem sido feito para a utilização de CO₂ para a produção de combustíveis, bem como de produtos químicos de maior valor agregado. Durante a última década, tem havido uma crescente preocupação global com o aumento das emissões antropogênicas de CO₂ na atmosfera da Terra, onde estima-se ser 25,7 Gt de CO₂ por ano. Limitar as emissões de dióxido de carbono é atualmente um dos desafios mais ambiciosos na área da catálise. Espera-se que em médio para longo prazo, haja um movimento no sentido de desenvolver tecnologias de utilização de CO₂ para fins menos nocivos. (FERREIRA *et al.*, 2000; SUTTHIUMPORN *et al.*, 2012; GANGADHARAN *et al.*, 2012; KATHIRASER *et al.*, 2015). Assim, nos últimos anos, a reação entre CO₂ e CH₄, produzindo H₂ e CO tem atraído muitos pesquisadores por seu benefício tanto ao ambiente quanto à economia (WANG *et al.*, 2013; KATHIRASER *et al.*, 2015; CHEN e LIN, 2015; CHOUDHARY e MONDAL, 2006).



A razão H_2/CO igual a 1 na reforma seca do metano é adequada para síntese de Fischer-Tropsch em hidrocarbonetos líquidos, derivados oxigenados e metanol (SOUZA e SCHMAL, 2003; DUPEYRAT *et al.*, 2005; SAFARIAMIN *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2013; HADIANA e REZAEI, 2013; NEMATOLLAHI *et al.*, 2011; JAHANGIRI *et al.*, 2013; KATHIRASER *et al.*, 2015; ELSAYED *et al.*, 2015; FEIO *et al.*, 2008; FREITAS, 2014; JING *et al.*, 2004; HE *et al.*, 2009; ASECIOS e ASSAF, 2013; SUN *et al.*, 2011; CHOUDHARY e MONDAL, 2006; RYI *et al.*, 2014). Outra vantagem desta tecnologia é a utilização direta do gás natural com níveis elevados de CO_2 , evitando a separação dos componentes do gás natural, simplificando o processo (WANG *et al.*, 2013).

No entanto, a principal desvantagem da reforma seca do metano é a desativação do catalisador devido à alta tendência a formação de coque. O carbono depositado é formado durante a reação à temperaturas elevadas através da decomposição do CH_4 como pode ser visto na Equação 8. Outra desvantagem da reforma seca é a alta demanda energética exigida, em função do caráter endotérmico da reação (JAHANGIRI *et al.*, 2013; FREITAS, 2014; HADIANA e REZAEI, 2013; SOUZA e SCHMAL, 2003; NEMATOLLAHI *et al.*, 2011). Sob condições estequiométricas, a deposição de carbono ocorre pela reação de Boudouard (Equação 9):



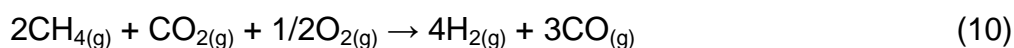
Por conseguinte, o grande desafio para o desenvolvimento de catalisadores para a reforma seca está em desenvolver catalisadores com atividade elevada, obtendo-se altas conversões de CO_2 e CH_4 , bem como eficazes em reduzir a formação de carbono depositado durante a reação (SUTTHIUMPORN *et al.*, 2012; JAHANGIRI *et al.*, 2013; CHOUDHARY e MONDAL, 2006). Um caminho promissor para a superação dessas limitações é adição de oxigênio para ao processo (JAHANGIRI *et al.*, 2013). Além disso, a adição de O_2 na reforma seca é capaz de reduzir a deposição de carbono na

superfície do catalisador e aumentar a conversão do CH₄ (ARANDIYAN *et al.*, 2012).

A combinação da oxidação parcial e da reforma seca do metano, conhecida também por Oxi-CO₂, é uma das tecnologias mais promissoras para conversão de metano em gás de síntese (RYI *et al.*, 2014). O processo de combinação da reforma seca do metano com a oxidação parcial para produzir gás de síntese, pode associar as suas respectivas vantagens e diminuir suas desvantagens. Como consequência, pode-se observar a diminuição do depósito de coque na superfície catalítica e de pontos quentes no reator, melhorando o controle de temperatura (SOUZA e SCHMAL, 2003; NEMATOLLAHI *et al.*, 2011; JAHANGIRI *et al.*, 2013; RYI *et al.*, 2014; GOPAUL e DUTTA, 2015).

A Oxi-CO₂ tem sido realizada com êxito nos últimos anos e demonstra ser um dos processos mais promissores para a produção de gás de síntese, por ser capaz de aumentar a conversão do metano e produzir elevados rendimentos em gás de síntese (NEMATOLLAHI *et al.*, 2011; NEMATOLLAHI *et al.*, 2012; JI *et al.*, 2010).

A combinação entre as Equações 1 e 7, pode ser representada pela Equação 10 abaixo:



O balanço de energia com o acoplamento das duas reações é favorável pois, a oxidação parcial é um processo exotérmico, fornecendo energia para a reforma seca, um processo endotérmico, e melhorando assim o controle de temperatura do reator, minimizando a formação de pontos quentes e resultando em um processo mais eficiente em termos de energia (SOUZA e SCHMAL, 2003; ASENCIOS e ASSAF, 2013; HADIANA e REZAEI, 2013; NEMATOLLAHI *et al.*, 2011; JAHANGIRI *et al.*, 2013; CHOUDHARY e MONDAL, 2006; JING e ZHENG, 2006; TSYGANOK *et al.*, 2004; RYI *et al.*, 2014).

A combinação entre as duas reações pode efetivamente diminuir os requisitos energéticos da reação, sendo menor a demanda por energia externa

(SUN *et al.*, 2011; JAHANGIRI *et al.*, 2013; JI *et al.*, 2010). Dessa forma, a transferência de calor entre a oxidação, processo exotérmico e a reforma, processo endotérmico, é responsável por melhorar o desempenho do sistema (SOUZA e SCHMAL, 2003; NEMATOLLAHI *et al.*, 2012).

Com a realização da combinação, é possível atingir uma termoneutralidade através da manipulação da relação $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ na corrente de alimentação (SOUZA e SCHMAL, 2003). A proporção H_2/CO obtida terá uma gama mais ampla, variando entre 1 e 2 e atendendo a diversos fins sintéticos (ASENCIOS e ASSAF, 2013; SOUZA e SCHMAL, 2003; HE *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2011; JI *et al.*, 2010; GOPAUL e DUTTA, 2015). Além disso, apresenta baixa tendência à formação de coque na superfície do catalisador, embora a formação de coque seja um sério problema nos dois processos separados, principalmente na reforma seca (SOUZA e SCHMAL, 2003). Dessa forma, o depósito de carbono na superfície catalítica pode ser minimizado por adição de oxigênio na reforma seca para aumentar a conversão do metano (HADIANA e REZAEI, 2013; GOPAUL e DUTTA, 2015; FREITAS, 2014; CHOUDHARY e MONDAL, 2006).

Processos de reforma exigem catalisadores ativos, seletivos e termicamente estáveis para resistir às condições severas de temperatura (MELCHIORIA *et al.*, 2014). Assim, a sinterização do metal ativo e formação de coque pode levar à desativação do catalisador e, em alguns casos, a obstrução do reator. Portanto, é necessário projetar novas formulações de catalisadores para superar estes problemas (GONZÁLEZ *et al.*, 2005; SAFARIAMIN *et al.*, 2009; JAHANGIRI, 2013).

Catalisadores a base de metais nobres (Ru, Re, Rh, Pd, Pt, Ir), bem como de metais não-nobres (Ni, Co e Fe), tem se mostrado ativos nas reações de reforma do metano para obtenção do gás de síntese (ASENCIOS e ASSAF, 2013; HADIANA e REZAEI, 2013). Catalisadores contendo metais de transição tais como Ni, Co, e Fe têm sido amplamente pesquisados. Estes catalisadores são preferidos para serem utilizados quando comparados à metais nobres, pois são ativos, mais baratos e amplamente disponíveis (SUTTHIUMPORN *et al.*, 2012). Catalisadores à base de Ni são extremamente atraentes devido ao seu

baixo custo, sendo que grandes esforços têm sido feitos na melhoria da atividade catalítica e estabilidade térmica dos mesmos. Os catalisadores à base de Ni podem mostrar uma atividade similar aos catalisadores baseados em metais nobres (ASENCIOS e ASSAF, 2013; HADIANA e REZAEI, 2013; JI *et al.*, 2010; GOPAUL e DUTTA, 2015; MESHKANI *et al.*, 2014).

O maior obstáculo para a utilização de catalisadores à base de níquel na reforma do metano é a rápida desativação devido à deposição de coque sobre a superfície catalítica e sinterização da fase ativa. Assim, o desenvolvimento de catalisadores de níquel ativos e resistentes à formação de coque é de fundamental importância para os processos de reforma do metano (WANG *et al.*, 2013; SUTTHIUMPORN *et al.*, 2012).

Estudos prévios têm mostrado que a adição de promotores tais como Ce e La resultam em um melhor desempenho catalítico para a reforma do metano. O óxido de cério (CeO_2) desempenha um importante papel como um transportador de espécies de oxigênio, por causa da sua excelente capacidade de troca de oxigênio através do ciclo redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Óxido de cério facilmente remove o coque depositado sobre a superfície do catalisador como observado nas equações 11 e 12. O óxido de cério também contribui para aumentar a dispersão do Ni (KOO *et al.*, 2014).



Entre os óxidos utilizados como catalisadores na reforma do metano, os tipos perovskita tem demonstrado ser promissores nas reações de reforma do metano (PEÑA e FIERRO, 2001). Os óxidos de perovskita tem a fórmula geral ABO_3 (Sendo A um cátion de tamanho maior). Uma característica interessante na perovskita é a possibilidade de total ou parcial substituição dos cátions A e B, afetando diretamente a atividade catalítica devido a modificações do estado de oxidação bem como a formação de defeitos estruturais. Uma vez que as propriedades das perovskitas são dependentes dos respectivos cátions

constituintes, estudar o efeito de tais mudanças é interessante para obtenção de catalisadores mais estáveis e ativos (JAHANGIRI *et al.*, 2013; SU, 2014; PEÑA e FIERRO, 2001). Após a redução do óxidos tipo perovskita, partículas muito pequenas são obtidas, na ordem dos nanômetros, com dispersão elevada da fase metálica. Esta propriedade pode levar a suprimir a formação de coque e promover a atividade e estabilidade dos catalisadores (JAHANGIRI, 2013) O método citrato favorece a formação de partículas pequenas de Ni⁰ sobre perovskita (CHEN, 2009).

Perovskitas à base de La, Ni e Ce apresentam alto potencial para reações de reforma do metano. A perovskita LaNiO₃ é ativa na reforma do metano, sendo que a substituição parcial do La por Ce pode aumentar o estado de oxidação do cátion na posição B. Este efeito aumenta a atividade catalítica por facilitar a mobilidade de oxigênio (MALUF e ASSAF, 2011; LIMA *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2015).

Do ponto de vista econômico, catalisadores contendo Ni e Fe que são mais interessantes quando comparado a catalisadores contendo Co. Perovskitas a base de La, Ni e Fe já foram estudadas em função do seu baixo custo quando comparado a metais nobres e sua resistência à formação de coque. Dessa forma a utilização de catalisadores à base de Ni e Fe são interessantes, pois há um ganho de atividade, por parte do Ni, e diminuição da formação de coque, por parte do Fe (OEMAR, 2012; CHEN, 2009).

Capítulo 2

2.OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a atividade catalítica das séries $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e

$\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ na reforma seca do CH_4 em presença de O_2

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar óxidos cristalinos com estrutura perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ com os graus de substituição ($X= 0,0; 0,3$ e $0,7$), utilizando o método de complexação com citrato;
- Sintetizar óxidos cristalinos com estrutura perovskita $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com os graus de substituição ($X= 0,0; 0,3; 0,7; 1,0$), utilizando o método de complexação com citrato;
- Caracterização dos precursores obtidos;
- Avaliar o desempenho catalítico e seletividade dos precursores tipo perovskitas na reforma do CH_4 com CO_2 em presença de oxigênio, na conversão a gás de síntese (H_2 e CO);
- Avaliar o efeito da substituição do latânio pelo cério e níquel pelo ferro na deposição de carbono e sobre a atividade na geração de gás de síntese.

Capítulo 3

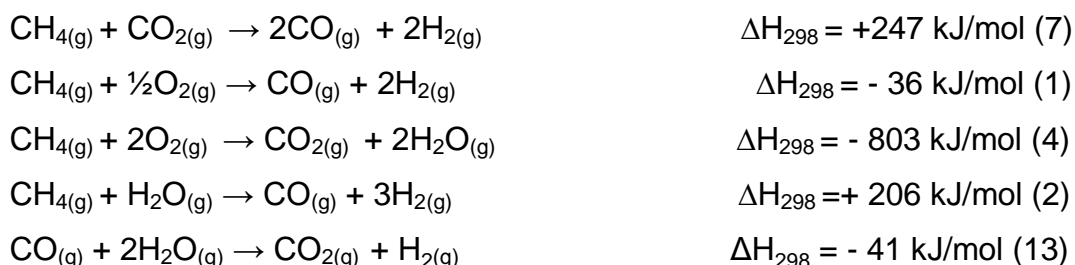
3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 REFORMA SECA DO METANO NA PRESENÇA DE OXIGÊNIO.

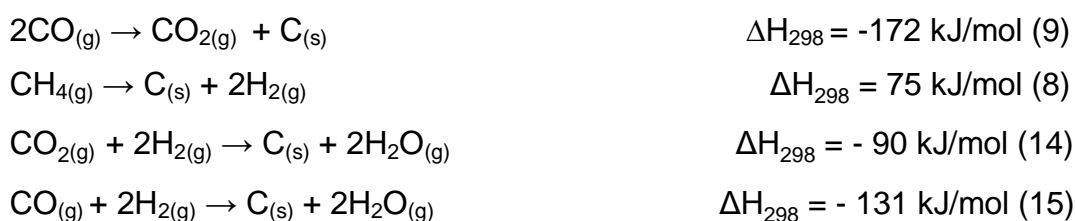
3.1.1 Termodinâmica da Oxi-CO₂

A combinação da oxidação parcial com a reforma seca do metano foi estudada pela primeira vez por Vernon, que informou altos rendimentos a gás de síntese podiam ser obtidos ao utilizar um catalisador Ir/Al₂O₃ a 1050K, sem formação de espécies carbonáceas. Além disso, a razão dos gases CH₄, CO₂ e O₂ na entrada do reator foram manipuladas com o objetivo de alcançar um balanço energético favorável para a reação, e os resultados obtidos indicaram que este foi um procedimento vantajoso do ponto de vista energético (SOUZA e SCHMAL, 2003; HE *et al.*, 2009). A conversão do metano com a Oxi-CO₂ é mais elevada do que a observada na reforma seca e oxidação parcial separadamente, fato atribuído à utilização de O₂ e CO₂ dois agentes oxidantes fortes, na alimentação do processo (MESHKANI *et al.*, 2014; NEMATOLLAHI *et al.*, 2012).

Segundo Nematollahi e colaboradores (2012) as reações envolvidas na Oxi-CO₂ formam uma rede complexa, porém as principais reações envolvidas são descritas a seguir:



As principais reações para a formação de carbono são descritas abaixo:



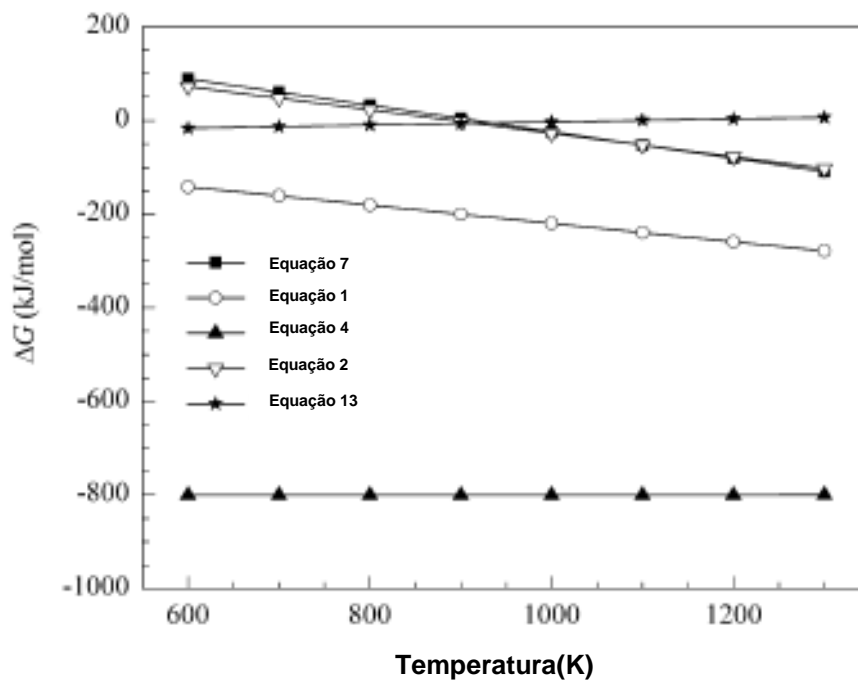


Figura 3.1. Energia de Gibbs em função da temperatura para as reações principais na Oxi-CO₂ (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012).

Pode-se observar na Figura 3.1, que na faixa de temperatura de 600K a 1300K, a combustão total bem como a oxidação parcial do metano ocorre espontaneamente. A reforma a vapor e seca do metano iniciam próximo de 900K e a reação de deslocamento gás-água ocorre em temperaturas abaixo de 1000K. Com base nessas informações, a oxidação parcial do metano pode ser intensificada pelo aumento da temperatura (NEMATOLLAHI *et al.*, 2012). Na Oxi-CO₂ em baixas e médias temperaturas, as reações exotérmicas combustão e oxidação parcial do metano, são dominantes (NEMATOLLAHI *et al.*, 2011). Estudos têm mostrado que a oxidação parcial do metano ou a combinação da mesma com a reforma seca, em temperaturas mais baixas resultam na formação de CO₂ e H₂O, devido à ocorrência da combustão total do metano, sem a ocorrência de reações de reforma (WANG *et al.*, 2004). Souza e Schmal (2003) concluíram que para três catalisadores diferentes, a atividade foi praticamente constante na faixa de temperatura entre 450°C e 600°C, o que pode estar relacionado com a combustão total do metano formando CO₂ e H₂O.

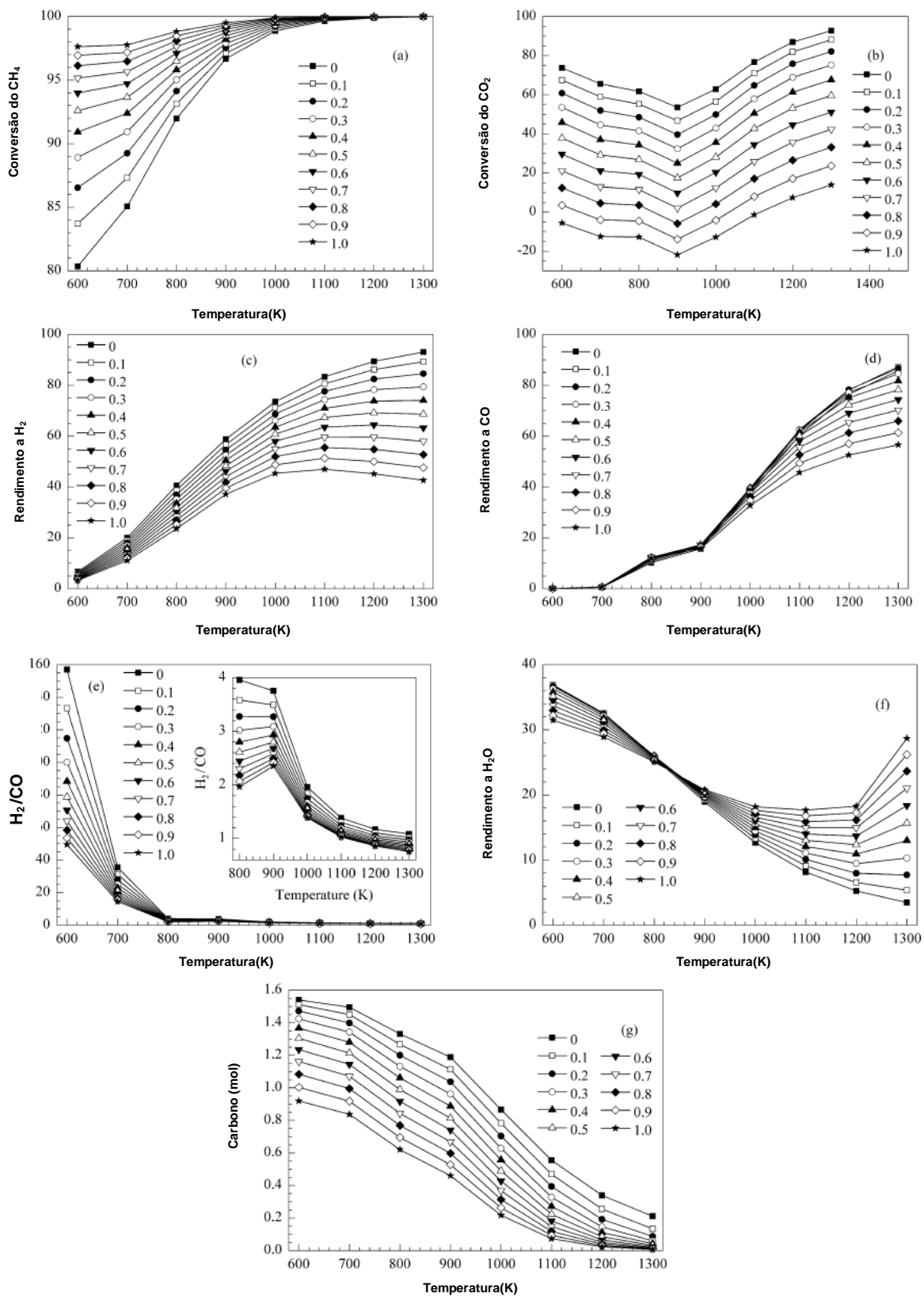


Figura 3.2. (a) conversão do CH₄, (b) conversão do CO₂, (c) rendimento a H₂, (d) rendimento a CO, (e) Razão H₂/CO, (f) rendimento de H₂O e (g) deposição de

carbono na Oxi-CO₂ em diferentes razões de O₂/CH₄ a 1 atm, razão CO₂/CH₄ igual a 1. (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012).

Como pode ser observado na Figura 3.2 em todas as razões O₂/CH₄ analisadas, a conversão do metano aumentou rapidamente com o aumento da temperatura até 1000K, enquanto a conversão subiu sem nenhuma variação. Isso indica que o oxigênio como agente oxidante teve um efeito positivo na conversão do metano na gama de temperatura estudada (NEMATOLLAHI *et al.*, 2012). Porém, as equações exotérmicas (1) e (4) podem diminuir a conversão do metano a temperaturas mais baixas (NEMATOLLAHI, *et al.*, 2012). Segundo Wang e colaboradores (2004) a adição de CO₂ resultou numa diminuição na conversão do metano, bem como no aumento na desativação do catalisador por formação de coque em comparação com a oxidação parcial metano.

Segundo Nematollahi e colaboradores (2012), a conversão do CO₂ diminuiu com o aumento da temperatura até 900 K, sendo observado após essa temperatura um aumento da conversão do CO₂. O rendimento a H₂ aumenta com o aumento da temperatura em baixas temperaturas, enquanto que em altas temperaturas, diminui com o aumento de temperatura (Figura 3.2c). Entre as temperaturas de 1000 K a 1300 K o rendimento a H₂ se mantém praticamente constante como observado na Figura 3.2c.

Arandiyan e colaboradores (2012) concluíram que a temperaturas menores de 700°C, reações secundárias favorecem o consumo de CO na Oxi-CO₂. Wang e colaboradores (2004) concluíram que a adição de CO₂ ao sistema diminuiu a razão H₂/CO. Sendo assim, a presença de CO₂ pode ser utilizada para ajustar a relação de H₂/CO para o valor desejado.

As razões H₂/CO observadas na Figura 3.2e demonstram que em temperaturas mais baixas a razão era alta, em função da reação de deslocamento gás-água, sendo que em mais altas, a razão se aproxima da unidade. Em temperaturas superiores a 1200K, ao se elevar a razão O₂/CH₄, observa-se um aumento do rendimento da H₂O como observado na Figura 3.2f.

Wang e colaboradores (2004) observaram uma significativa formação de água com o aumento do teor de oxigênio.

Analisando a Figura 3.2g, pode-se afirmar que na reforma seca a formação de coque foi mais significativa quando comparado ao processo combinado em diferentes razões O_2/CH_4 e em diferentes temperaturas. Na Figura 3.2g fica evidente a relação entre o aumento da razão O_2/CH_4 com a redução da formação de espécies carbonáceas. Essa afirmação demonstra a importância da adição de oxigênio na reforma seca para a diminuição da formação de espécies carbonáceas.

As equações 14 e 15 são respectivamente, a hidrogenação do dióxido de carbono e a hidrogenação do monóxido de carbono. A Equação 8 é a decomposição do metano, sendo a reação mais provável para a formação de carbono a temperaturas mais elevadas, enquanto que as equações 9, 14 e 15 tendem a produzir carbono em temperaturas menores abaixo de 800K (NEMATOLLAHI *et al.*, 2012). Além disso, as temperaturas de reação acima de 973K são adequadas para a remoção do coque pela reação inversa de Boudouard (PUOLAKKA *et al.*, 2006).

De acordo com os resultados obtidos na Figura 3.2, as condições termodinâmicas favoráveis para a formação de gás de síntese propostas por Nematollahi e colaboradores (2012) são $CH_4/CO_2/O_2 = 1/0-2/0-1$ na faixa de temperatura entre 900-1100 K (NEMATOLLAHI *et al.*, 2012).

Tabela 3.1-. Conversão (X) e Rendimento do produto (Y) para processos de reforma combinado com o $CH_4 / CO_2 / O_2 = 1/1/0,5$ e diferentes temperaturas, à pressão atmosférica (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012)

Temperatura (k)	X ^{Exp} CH ₄ (%)	X ^{Eq} CH ₄ (%)	X ^{Exp} CO ₂ (%)	X ^{Eq} CO ₂ (%)	Y ^{Exp} H ₂ (%)	Y ^{Eq} H ₂ (%)	Y ^{Exp} CO (%)	Y ^{Eq} CO (%)	H ₂ /CO ^{Exp}	H ₂ /CO ^{Eq}
773	41.55	95.76	-	21.22	21.26	27.49	12.17	2.94	1.75	9.34
823	51.34	97.00	-	17.52	29.19	35.95	21.29	6.45	1.37	5.58
873	65.09	98.04	2.37	16.38	40.51	44.13	33.72	12.43	1.20	3.55
923	80.44	98.82	20.42	18.57	52.05	51.46	50.38	21.17	1.03	2.43
973	90.62	99.34	33.29	23.87	61.92	57.59	61.93	32.07	1.14	1.79

Exp=Experimental; Eq= Equilíbrio

Segundo Nematollahi e colaboradores (2012) na Tabela 3.1, pode ser observado que no equilíbrio termodinâmico as conversões do metano foram maiores do que os valores obtidos experimentalmente utilizando um catalisador de rutênio, na mesma temperatura. O fato das conversões no equilíbrio serem maiores que as obtidas experimentalmente indicam que a decomposição de metano não poderia progredir com facilidade. Assim, o catalisador utilizado mostrou resistência em relação à formação de coque. Para os resultados experimentais obtidos por outros pesquisadores, as conversões do CH₄ estavam abaixo do equilíbrio, expressando maior resistência a deposição de carbono (KHALESI *et al.*, 2008; JABLONSKI *et al.*, 2005). Supõe-se que a decomposição de metano (Equação 8) é a principal razão para o aumento da conversão do metano sem a utilização de um catalisador (NEMATOLLAHI *et al.*, 2012).

Pode ser observado na Tabela 3.1 que o aumento da temperatura influencia diretamente a conversão do CO₂, indicando uma participação crescente da reforma seca no processo (Nematollahi *et al.*, 2011; SOUZA E SCHMAL, 2003). Resultados obtidos por Nematollahi e colaboradores (2011) e Arandiyani e colaboradores (2012) comprovaram que a conversão do CH₄ aumenta com o aumento da temperatura para a oxidação parcial e reforma seca do metano, bem como para o processo combinado.

Wang e colaboradores (2004) observaram que ao utilizarem na alimentação a proporção CH₄/CO₂/O₂ = 4/2/1, nenhuma reação significativa ocorre utilizando o catalisador Pt/Ce_{0,14}Zr_{0,86}O₂ a temperaturas inferiores a 773K. Nessa temperatura, a conversão do metano foi de (8%), mas a razão H₂/CO foi de 2,5 e houve formação de água, indicando que a reação de combustão está ocorrendo. Wang e colaboradores (2004) tiveram conclusões semelhantes a Nematollahi e colaboradores (2012) no que diz respeito a diminuição da razão H₂/CO com o aumento da temperatura na Oxi-CO₂. Para Wang e colaboradores (2004) a razão foi de 2,5, 2, 1,7 e 1,7 a 773K, 873K, 973K e 1073K respectivamente. Nematollahi e colaboradores (2011) afirmaram que a razão H₂/CO tem valores próximos da unidade em torno de 973K devido à influência da reforma seca e a reação reversa de deslocamento gás-água.

Em temperaturas elevadas hidrogênio e dióxido de carbono são consumidos na reação reversa gás-água. Assim, a temperatura deve ser escolhida de acordo com o que é considerado mais importante, a conversão de dióxido de carbono e H₂ para CO e água ou o controle da razão H₂/CO (PUOLAKKA *et al.*, 2006; MESHKANI *et al.*, 2014; SOUZA E SCHMAL, 2003).

Tabela 3.2 Conversão do reagente (X) e o rendimento do produto (Y) para diferentes proporções de CH₄/CO₂/O₂ a pressão atmosférica e 700°C. (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012)

CH ₄ /CO ₂ /O ₂	X ^{Exp} CH ₄ (%)	X ^{Eq} CH ₄ (%)	X ^{Exp} CO ₂ (%)	X ^{Eq} CO ₂ (%)	Y ^{Exp} H ₂ (%)	Y ^{Eq} H ₂ (%)	Y ^{Exp} CO (%)	Y ^{Eq} CO (%)	H ₂ /CO ^{Exp}	H ₂ /CO ^{Eq}	Carbono (mol)
1/1/0	70.48	98.41	76.1	59.05	46.13	69.57	68.78	30.16	0.78	2.31	0.97
1/1/0.3	84.61	99.04	45.99	38.65	60.69	62.54	66.49	32.11	0.91	1.95	0.73
1/1/0.5	91.92	99.34	30.92	23.87	61.92	57.59	61.93	32.07	1.12	1.79	0.59
1/1/0.8	97.58	99.67	0.99	0.28	54.89	49.54	50.49	30.11	1.21	1.65	0.39
1/1/1	99.16	99.82	-	-16.2	49.48	43.6	41.32	27.57	1.3	1.58	0.28

Exp=Experimental; Eq= Equilíbrio

A Tabela 3.2 mostra as conversões experimentais e no equilíbrio termodinâmico com diferentes concentrações de oxigênio na alimentação, mantendo-se os valores de CH₄ e CO₂ constantes. Pode-se observar que os valores experimentais foram maiores do que os valores equilíbrio para todas as temperaturas investigadas. Além disso, a conversão do CO₂ no equilíbrio foi menor do que a conversão do CH₄ dentro toda a gama de temperatura pesquisada. Porém, para os valores obtidos experimentalmente, as conversões do CO₂ foram maiores do que as conversões de CH₄. A dissociação de CO₂, seguido por CO e O pode ser mais preferível do que decomposição de CH₄ pelo catalisador utilizado por Nematollahi e colaboradores (2012).

Nematollahi e colaboradores (2012) após avaliarem os resultados obtidos na análise termodinâmica da Oxi-CO₂, bem como a deposição de coque, concluíram que as condições ideais na alimentação correspondem as temperaturas de reação mais elevadas que 900K, onde CH₄/CO₂/O₂ = 1/0,5-1,0/0,2-0,4.

Wang e colaboradores (2004) alteraram a proporção da alimentação CH₄/CO₂/O₂ de 4:2:1 para 3:1:1 resultando em um aumento da conversão do metano e um aumento da razão H₂/CO, porém não foi observada uma alteração

significativa na taxa de desativação durante as primeiras dez horas de reação utilizando catalisadores contendo cério.

Souza e Schmal (2003) concluíram que a adição de O_2 à alimentação do sistema, aumenta a conversão do metano, principalmente a baixas temperaturas, quando a combustão do metano é favorecida, porém, diminui a seletividade a H_2 . Resultados semelhantes foram obtidos por Nematollahi e colaboradores (2012).

3.1.2 Mecanismo da Reação de Reforma Seca do CH_4 em Presença de O_2

Muitas propostas de mecanismos têm sido feitas para reações que envolvam a reforma do metano. É necessário a determinação das etapas que ocorrem até a formação do gás síntese (mecanismo), de forma a entender como ocorre a ativação dos reagentes (CH_4 , CO_2 e O_2) pelo catalisador.

Souza e Schmal (2003) avaliaram os catalisadores Pt/Al_2O_3 , Pt/ZrO_2 e $Pt/10\%ZrO_2/Al_2O_3$ na Oxi- CO_2 . Para todos os catalisadores, observou-se a formação de CO_2 e H_2O com temperaturas acima de $650^\circ C$, o que indica claramente a combustão total do CH_4 . Com o aumento da temperatura, a seletividade a gás de síntese aumentou, devido à reforma seca e vapor do metano.

O sistema reacional na Oxi- CO_2 é similar ao da oxidação parcial, por conter como reagentes CH_4 e O_2 bem como a formação significativa de CO_2 pela reação de combustão total do metano. Assim, propostas de mecanismos para oxidação parcial, podem ser adequadas para o entendimento do mecanismo da Oxi- CO_2 .

De maneira geral, dois mecanismos têm sido propostos na literatura para explicar a formação de gás de síntese por meio da oxidação parcial do metano: (i) o mecanismo indireto, com combustão seguida de reforma, e (ii) o mecanismo direto de oxidação parcial, com formação direta de H_2 e CO . Em

contraste com o mecanismo direto, a via indireta, postula que o metano é primeiro totalmente oxidado a CO_2 e H_2O (reação fortemente exotérmica) e depois reformado, reagindo com o CO_2 para produzir CO e H_2 por reações endotérmicas. Dessa forma, o calor liberado na combustão do metano é usado para desencadear as reações endotérmicas (MELCHIORIA *et al.*, 2014; CHEN e LIN., 2015; WANG *et al.*, 2004).

Um dos mecanismos propostos na literatura está em considerar a adsorção de CO_2 sobre o suporte, com a formação de espécies de carbonáceas na superfície e uma subsequente dissociação de CO_2 . Zhang e colaboradores (1996) demonstraram que o catalisador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ fornece uma via de reação na interface $\text{Ni}-\text{La}_2\text{O}_3$. Foi sugerido que a desidrogenação do CH_4 ocorre em sítios metálicos de níquel, sendo o CO_2 adsorvido no suporte de La_2O_3 ou sobre as espécies LaO_x , que estão próximas ao níquel metálico sob a forma de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e espécies de formiato (CHOO).

Biiter e colaboradores (1998) propuseram um mecanismo bifuncional onde o CO_2 e CH_4 reagem através de dois locais diferentes no catalisador Pt/ZrO_2 . A principal via para a redução do CO_2 ocorre através da formação inicial de espécies de carbonáceas próximo da fronteira metal-suporte. O carbono no metal se reduz a espécies de formiato por formação de CO . Finalmente, o formiato se decompõe rapidamente em CO e um grupo hidroxila na superfície do suporte. Os grupos hidroxila se combinam para formar água ou podem reagir com o metano para a formação de CO e hidrogênio (reforma a vapor). A influência do suporte na atividade do catalisador envolve a adsorção e subsequente ativação do CO_2 . O suporte desempenha um papel como um reservatório para os grupos hidroxila na superfície, e a formação e decomposição posterior de espécies CH_xO .

Um mecanismo bifuncional também é proposto Schmal e colaboradores (2007) envolvendo duas etapas no catalisador $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3$. Inicialmente, ocorre a decomposição do CH_4 em partículas do metal e ativação do CO_2 sobre o suporte. O CH_4 se decompõe em cristais de níquel para produzir

H₂ e carbono adsorvido que reage com espécies carbonáceas na interface metal-suporte para liberar CO e ao mesmo tempo limpar a superfície metálica.

Nguyen e colaboradores (2014) propuseram um mecanismo para a perovskita LaNiO₃ na oxidação parcial do metano. Este modelo assume a presença de três ciclos catalíticos: Inicialmente a oxidação total do metano gerando simultaneamente dois ciclos catalíticos acoplados, a reforma a vapor e seca do metano. A reação de oxidação total do CH₄ pode ocorrer sobre o La₂O₃, como mostra a Figura 3, com produção de CO₂ e H₂O, que por sua vez são consumidos pelas reações de reforma. Ambos CO₂ e H₂O são dissociados na fase metálica(*) dando origem a CO, H₂ e oxigênio ativo(O*) de acordo com as equações 19 e 20 respectivamente. A decomposição do CH₄ ocorre sobre os sítios metálicos de níquel como mostra a equação 16 após essa etapa, ocorre a formação do hidrogênio como observado na equação 17. A oxidação total do metano começa por ativação CH₄ (adsorção química) gerando as espécies CH₃O e OH na superfície do suporte La₂O₃. Essas espécies geradas são consumidas durante a reação de oxidação total. A fim de recuperar as espécies de oxigênio da superfície do óxido La₂O₃, o oxigênio da alimentação se dissocia em vacâncias de oxigênio. A reforma seca e a vapor ocorrem sobre o níquel metálico (Ni⁰). As espécies de oxigênio ativo, ou seja, O*, são provenientes de dissociação CO₂ da reforma seca (Equação 19), bem como da dissociação da H₂O (Equação 20) na reforma a vapor. As espécies de carbono ativo (C*), originadas da dissociação do metano, consomem O* sem distinguir a sua origem, para a formação de CO como observado na equação 18.



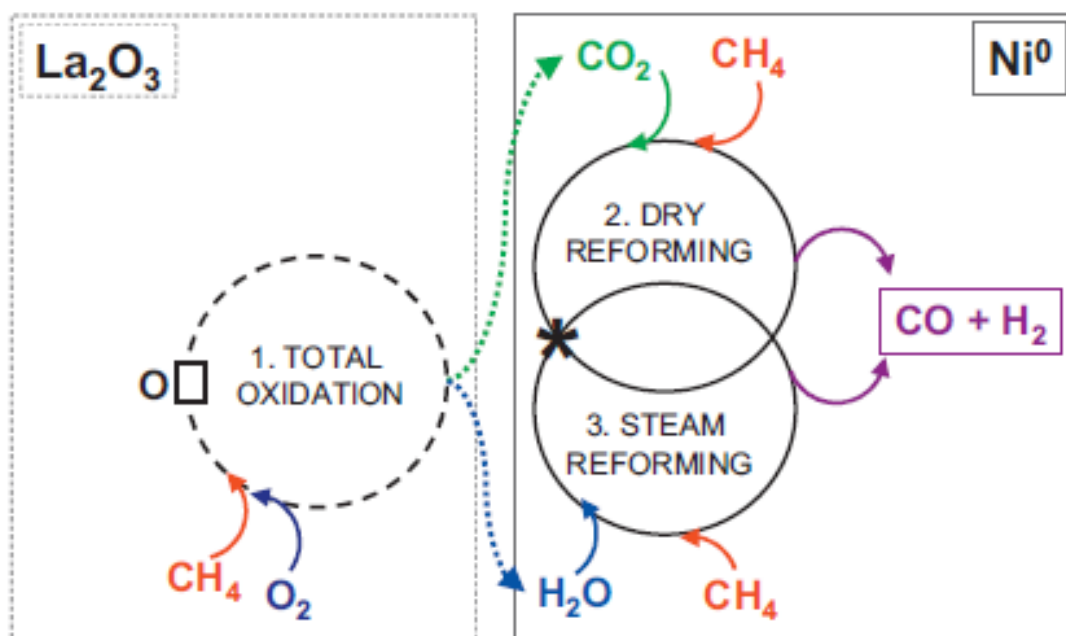


Figura 3.3 – Mecanismo proposto para a oxidação parcial (Adaptado de Nguyen e colaboradores (2014)).

Assim, o mecanismo para a Oxi-CO₂ pode ser descrito da seguinte forma, inicialmente a combustão do metano assistida da reforma catalítica sobre o catalisador bifuncional, que tem 2 tipos de sítios: (i) as espécies de oxigênio superficiais de La₂O₃ sobre a qual ocorre a oxidação total do respectivo hidrocarboneto gerando CO₂ e H₂O, e (ii) na superfície do Ni⁰, que é o local ativo para a adsorção dissociativa de ambos CO₂ e H₂O, conduzindo à formação de O* e CO como observado na Equação 19, e a formação do H₂ e O* como observado na Equação 20 (NGUYEN *et al.*, 2014).

3.2 CATALISADORES UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

Os catalisadores ativos para a oxidação parcial são muito semelhantes aos metais suportados utilizados na reforma a vapor. A reação ocorre em temperaturas elevadas, o que requer catalisadores com boa estabilidade térmica. Além disso, a resistência contra a deposição de carbono é também um desafio para os catalisadores na oxidação parcial (MELCHIORIA *et al.*, 2014). Catalisadores baseados em metais nobres (Ru, Re, Rh, Pd, Pt, Ir), bem como de

metais não-nobre (Ni, Co e Fe), tem se mostrado ativos na transformação de metano em gás de síntese (ASENCIOS e ASSAF, 2013; HADIANA e REZAEI, 2013; JAHANGIRI *et al.*, 2013).

Catalisadores baseados em metais nobres e níquel apresentam elevado desempenho na reforma do metano (SUN *et al.*, 2011). Sendo os de metais nobres mais ativos e são mais resistentes à deposição de coque, quando comparado a catalisadores contendo níquel (SUN *et al.*, 2011; ASENCIOS e ASSAF, 2013; HADIANA e REZAEI, 2013; JAHANGIRI *et al.*, 2013; JI *et al.*, 2010). Com a exceção do ósmio, todos os outros metais do Grupo VIII são conhecidos por serem ativos para a reforma seca do metano. Entre eles, especialmente o rutênio e ródio, tem demonstrado ser os mais resistentes a desativação por deposição de coque (SAFARIAMIN *et al.*, 2009; FERREIRA *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2013).

O níquel é o metal mais amplamente utilizado atualmente, sendo observado que catalisadores contendo Ni têm elevada atividade, porém, um dos problemas associados a catalisadores contendo níquel é à sinterização das partículas de Ni em função da reação exotérmica da oxidação parcial do metano, levando a formação de coque e desativação do catalisador por formação de NiAl_2O_4 (aluminato de níquel), especialmente quando o Ni é suportado em Al_2O_3 .

No entanto, o níquel é mais barato quando comparado a metais nobres, o que é uma vantagem para os processos de produção de gás de síntese em larga escala (FIGEN e BAYKARA., 2015; VELASCO *et al.*, 2015). O maior obstáculo para a industrialização da reforma seca e oxidação parcial do metano utilizando catalisadores à base de níquel, é a rápida desativação devido à deposição de coque sobre os locais ativos e sinterização da fase ativa. Por conseguinte, é necessário desenvolver novos catalisadores de níquel ativos e com boa estabilidade com o objetivo de prevenir a formação de coque (WANG *et al.*, 2013; SUTTHIUMPORN *et al.*, 2012).

Estudos com catalisadores de níquel na literatura indicam diminuição da formação de coque e aumento da atividade após a adição de Co, Cr, Sn, Mg, Ca, Ce, Gd, Y, Zr, Sr e Ba, e até mesmo pequenas quantidades de metais

nobres na formulação dos catalisadores (ASENCIOS e ASSAF, 2013; VELASCO *et al.*, 2015). A adição de Co pode resultar na redução na taxa de formação de carbono, no entanto catalisadores Co pode ser fortemente afetados por fatores tais como a natureza do suporte e temperatura de calcinação (FIGEN e BAYKARA., 2015).

González e colaboradores (2005) investigaram sistemas com a utilização Co e Ni suportados impregnados sobre um material mesoporoso, modificando a carga de metal e comparando os resultados com um óxido precursor tipo perovskita.

Além dos problemas com a deposição de carbono durante reação com o metano, à estabilidade do catalisador, na presença de O₂, CO₂, H₂O pode ser um problema significativo. Estudos prévios têm mostrado que a adição de promotores tais como Ce e La para ZrO₂ têm resultado em um melhor desempenho catalítico para a reforma do metano (JI *et al.*, 2010).

A alumina tem uma área superficial específica elevada, sendo também termicamente estável. Óxido de cério ou ceria é um importante material para uma variedade de reações catalíticas, em função das propriedades físico-químicas e a mobilidade de O₂ na estrutura. Estudos bem sucedidos com ceria para a utilização na reforma seca do metano foram realizados devido à sua capacidade de reduzir a formação de carbono (SAFARIAMIN *et al.*, 2009). O óxido de cério (CeO₂) desempenha uma importante função como um transportador de espécies de oxigênio, por causa da sua excelente capacidade de troca de oxigênio através do ciclo redox $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$. O óxido de cério pode ser facilmente dopado com vários metais, resultando em melhoria da atividade e seletividade. O catalisador de óxido de cério dopado apresenta uma mobilidade maior em oxigênio, que melhora a remoção de carbono da superfície e aumenta a interação metal-suporte, levando assim a um aumento na estabilidade (JI *et al.*, 2010; PAKSOYA *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2004). Óxido de cério facilmente elimina o coque depositado sobre a superfície do catalisador como foi observado nas Equações 11 e 12, bem como aumenta a dispersão de Ni (KOO *et al.*, 2014; PAKSOYA *et al.*, 2015)

A utilização de CeO_2 como suporte e promotor foi estudado para a reação de oxidação parcial do metano. A seletividade á gás de síntese foi dependente do grau de redução do CeO_2 em Pt/CeO_2 e Rh/CeO_2 . Além disso, uma correlação foi observada entre o seletividade para o gás de síntese e o teor de CeO_2 no catalisador $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Estudos realizados na oxidação parcial do metano com catalisadores Ni/CeO_2 e $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ demonstraram que a estabilidade do catalisador depende da dispersão do metal (WANG *et al.*, 2004).

Jing e Zheng (2006) relataram que Pt/ZrO_2 é um catalisador ativo e estável durante oxidação parcial combinada com a reforma seca do metano em um reator de leito fixo. Pontos quentes no leito do catalisador foram reduzidos de forma significativa. Meshkani e colaboradores (2014) estudaram o efeito da velocidade espacial na Oxi-CO_2 utilizando o catalisador 10% de Ni/MgO a temperatura de 700°C , onde comprovou que a medida que a velocidade espacial (GHSV) aumenta, a conversão do CH_4 e do CO_2 diminui. Porém, a redução do CO_2 foi mais significativa, indicando maior contribuição da reforma seca na reação. Nematollahi e colaboradores (2011) avaliaram o efeito da velocidade espacial sobre o desempenho catalítico na Oxi-CO_2 em diferentes catalisadores contendo metais nobres. Os resultados obtidos mostraram que, para todos os catalisadores, ao aumentar a velocidade espacial, houve uma diminuição na conversão do CH_4 .

Meshkani e colaboradores (2014) avaliaram a estabilidade catalisador Ni/MgO contendo 5% de níquel na Oxi-CO_2 . Foi observado durante 50 horas de reação, que os resultados obtidos mostraram uma elevada estabilidade para este catalisador. A influência da razão de alimentação sobre a conversão de CH_4 e razão H_2/CO foram diferentes a 700°C . Os resultados mostraram que, alterando a relação $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ a partir de 1:1:0,1 a 1:1:1, a razão H_2/CO bem como a conversão de CH_4 aumenta o que pode ser atribuído ao fato de que, ao aumentar o concentração de oxigênio, a contribuição da oxidação parcial aumenta, aumentando a formação de H_2 .

Sun e colaboradores (2011) utilizaram o método de co-precipitação e impregnação por via úmida para preparar o catalisador Ni-Mg-ZrO_2 e investigar a

performance catalítica na Oxi-CO₂. O catalisador Ni-Mg-ZrO₂ co-precipitado apresentou melhor desempenho do que o catalisador impregnado Ni-Mg-ZrO₂. A alta estabilidade térmica, as propriedades básicas do catalisador e a interação forte metal-suporte contribuíram para a elevada atividade e estabilidade do catalisador Ni-Mg-ZrO₂.

Jing e colaboradores (2004) demonstraram que os catalisadores Ni/Al₂O₃ e Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃ forneceram alta atividade para a reação Oxi-CO₂ usando reator de leito fluidizado. Estes catalisadores apresentaram elevada estabilidade e atividade em relação à Ni/SiO₂. Foi manipulando as condições reacionais como temperatura e concentração relativa de CH₄, CO₂ e O₂ na corrente de alimentação, controlando a razão H₂/CO e assim, a seletividade para diferentes produtos na síntese de Fischer-Tropsch.

Hadiana e Mehran (2013) analisaram catalisadores de Ni suportado em aluminato de magnésio com elevada área superficial, empregando-os na Oxi-CO₂ para a produção de gás de síntese analisando diferentes teores de níquel, velocidade espacial (GHSV) e razão de alimentação.

Foi estudado por Nematollahi e colaboradores (2011) a combinação da reforma seca e oxidação parcial de metano utilizando catalisadores de metal nobre, suportado em óxido de magnésio e alumina. Os resultados obtidos mostraram um elevado grau de atividade para os catalisadores de rutênio e ródio e a seguinte ordem de atividade foi observado para diferentes catalisadores Rh ~Ru >Ir >Pt >Pd.

Wang e colaboradores (2004) realizaram um estudo onde ficou comprovado que o catalisador Pt/Ce_{0,14}Zr_{0,86}O₂ é mais ativo e estável tanto para a oxidação parcial como para a Oxi-CO₂ quando comparado ao catalisador sem cério Pt/ZrO₂. A desativação é atribuída à deposição de carbono, sendo que estudos de oxidação á temperatura programada (TPO) indicaram que a quantidade de carbono formado no catalisador de Pt/ZrO₂ usando a relação de CH₄/CO₂/O₂ na alimentação igual a 4:2:1 e 3:1:1 foi semelhante. O aumento na estabilidade do catalisador contendo Ce está relacionado com o aumento da

capacidade de armazenagem de oxigênio como observado nas Equações 11 e 12.

Catalisadores à base de Pt suportado em Al_2O_3 dopado com Na, K e Mg foram estudados por Ballarini e colaboradores (2012) ambos na reforma seca e oxidação parcial do metano como uma etapa preliminar para o desenvolvimento de catalisadores para o processo combinado (Oxi- CO_2). As amostras estudadas, apresentavam diferentes teores de Pt (0,1; 0,5 e 0,02% em peso), com o objetivo de avaliar a redução do impacto econômico pela utilização do metal nobre e observar o papel do suporte na propriedades físico-químicas e atividade catalítica (BALLARINI *et al.*, 2012). Estudos utilizando um suporte de CoO/MgO/SA-5205, sugeriram que a conversão do CH_4 e seletividade a H_2 foram de 95% e 97%, respectivamente, e a relação H_2/CO nos gases de saída foi de 1,8 (CHEN e LIN, 2015).

3.3 PEROVSKITA

3.3.1 Características gerais e estruturais

A grande maioria dos catalisadores utilizados na indústria química moderna é à base de óxidos mistos de metais. A preparação de óxidos mistos específicos sob medida para executar funções complexas, é um dos principais tópicos de investigação da catálise heterogênea. Entre estes óxidos, os do tipo perovskita tem demonstrado ser promissores nas reações de reforma do metano (PEÑA e FIERRO, 2001; JAHANGIRI *et al.*, 2013).

A perovskita é qualquer material com o mesmo tipo de estrutura cristalina do óxido de titânio e cálcio (CaTiO_3), conhecido como a estrutura de perovskita. A estrutura de perovskita é uma forma mineral altamente versátil, de grande importância na natureza e tecnologia. O nome Perovskita é originado pelo nome do mineralogista russo, o conde Lev Alekseevich von Perovski (1792-1856), que avaliou as propriedades do mineral titanato de cálcio, descoberto nos Montes Urais da Rússia por Gustav Rose em 1839 (GEORGE e PATEL, 2011).

Óxidos tipo perovskita apresentam a estrutura ABO_3 , onde A é o cátion maior e B é o cátion menor. Nesta estrutura, o cátion B é 6 vezes coordenado, enquanto o cátion A é de 12 vezes coordenado por ânions de oxigênio como pode ser observado nas Figuras 3.4 e 3.5 (PEÑA e FIERRO, 2001). Na estrutura ideal, onde os átomos estão tocando um ao outro, a distância B-O é igual a $a/2$ (a é o parâmetro de unidade celular cúbico), enquanto que o A-O é a distância $(a/\sqrt{2})$ e a relação entre os raios iônicos na estrutura perovskita é observado na Equação 21:

$$(r_A + r_O) = \sqrt{2}(r_B + r_O). \quad (21)$$

Como uma medida do desvio em relação à estrutura ideal, Goldschmidt 1989 introduziu um fator de tolerância (t), definido pela Equação 22 abaixo:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O). \quad (22)$$

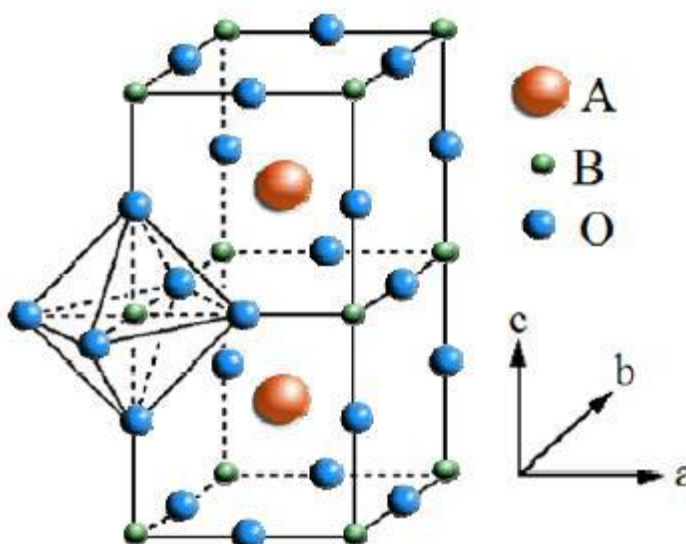


Figura 3.4 - Estrutura ideal da perovskita ABO_3 com o cátion A no centro da cela e B no centro do octaedro com íons oxigênios nos vértices (adaptado de PEÑA e FIERRO, 2001).

A Equação 22 é aplicável à temperatura ambiente para os raios iônicos empíricos. Embora para uma perovskita ideal é com t igual a 1, esta

estrutura também é encontrada para valores de t menores ($0,75 < t < 1,0$). A perovskita cúbica ideal é obtida em alguns casos para valores de t próximos de 1 e em altas temperaturas (PEÑA e FIERRO, 2001).

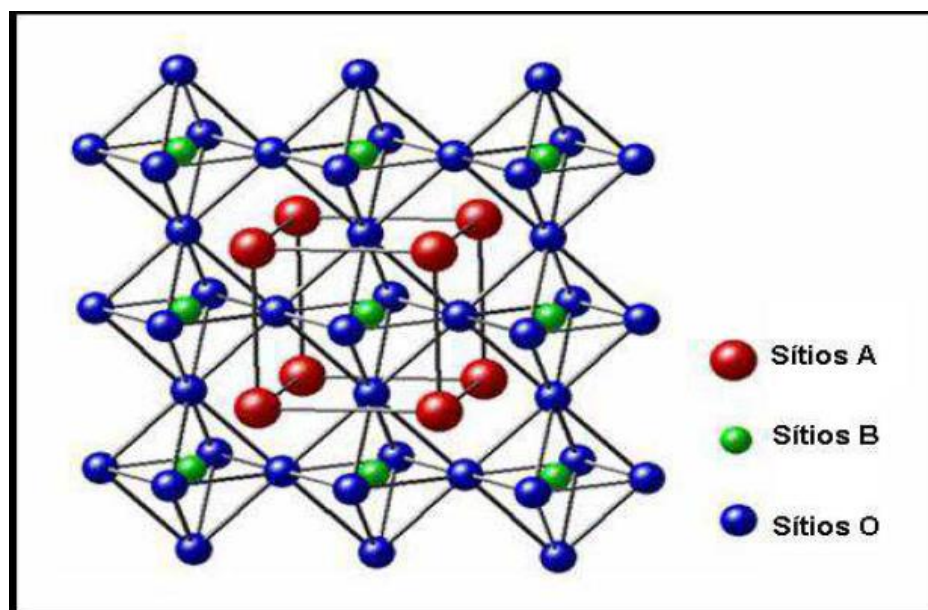


Figura 3.5 - Estrutura cúbica ideal de uma perovskita ABO₃ (MARROW, 2007).

O composto natural CaTiO₃ foi originalmente pensado para ser cúbico, mas sua verdadeira estrutura mais tarde foi demonstrada ser ortorrômbica com o valor de t igual a 0,8. A estrutura perovskita simples pode ser adequadamente modificada através da incorporação dos dois tipos de íons A e B com diferentes tamanhos e cargas (PEÑA e FIERRO, 2001).

Além dos requisitos dos raios iônicos, outra condição a ser cumprida é eletroneutralidade, onde a soma das cargas de A e B é igual à carga total do oxigênio. Isso é obtido por meio da apropriada distribuição de cargas entre os sítios A e B como A¹⁺ B⁵⁺ O₃, A²⁺ B⁴⁺ O₃, ou A³⁺ B³⁺ O₃. Em adição a isto, a substituição parcial dos cátions A e B pode ser realizada, obtendo-se assim uma multiplicidade de compostos, preservando a estrutura perovskita. Todavia, as deficiências de cátions nos sítios A e B ou de ânions de oxigênio são frequentes, o que resulta em perovskitas defeituosas (PEÑA e FIERRO, 2001).

A ampla diversidade de propriedades que estes compostos exibem é derivada do fato de 90% dos elementos metálicos naturais da tabela periódica são conhecidos por serem estáveis na estrutura tipo perovskita e também da possibilidade de sintetizar perovskitas por parcial substituição dos cátions das posições A e B, dando origem a compostos substituídos com a fórmula de $A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO_3$. A substituição parcial no sítio A pode afetar fortemente a atividade catalítica devido à estabilização dos estados de oxidação incomuns no sítio B bem como a formação simultânea de defeitos estruturais. A estabilidade térmica dos óxidos tipo perovskita é determinada pelos cátions na posição A, sendo está reduzida com a diminuição do raio iônico na posição A (PEÑA e FIERRO, 2001).

Estas características podem ser aproveitadas para a grande variedade de reações em que estes materiais são utilizados como catalisadores. Outros aspectos importantes dos óxidos tipo perovskita estão relacionadas com a estabilidade dos estados de oxidação usuais ou estados de oxidação incomuns na estrutura cristalina (PEÑA e FIERRO, 2001). A substituição parcial no sítio B pode melhorar a estabilidade estrutural e o comportamento catalítico. Dessa forma, a possibilidade de substituição total ou parcial dos cátions dos sítios A e B pode afetar fortemente atividade catalítica devido a modificações do estado de oxidação, formação de defeitos estruturais e de mobilidade do oxigênio na rede (JAHANGIRI *et al.*, 2013).

A adsorção de oxigênio em óxidos tipo perovskita foi estudado principalmente por causa da importância destes compostos como catalisadores em reações redox. O perfis de adsorção de oxigênio nas perovskitas $LaMO_3$ (M) Cr, Mn, Fe, Co, Ni) onde foi verificado maior adsorção de oxigênio para o Mn e Co (PEÑA e FIERRO, 2001).

Oemar e colaboradores (2013) realizaram estudos de TPD- O_2 nas amostras reduzidas $LaNiO_3$ e $LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ a fim de ver a temperatura à qual o oxigênio da estrutura pode ser observado, como mostra a Figura 3.6.

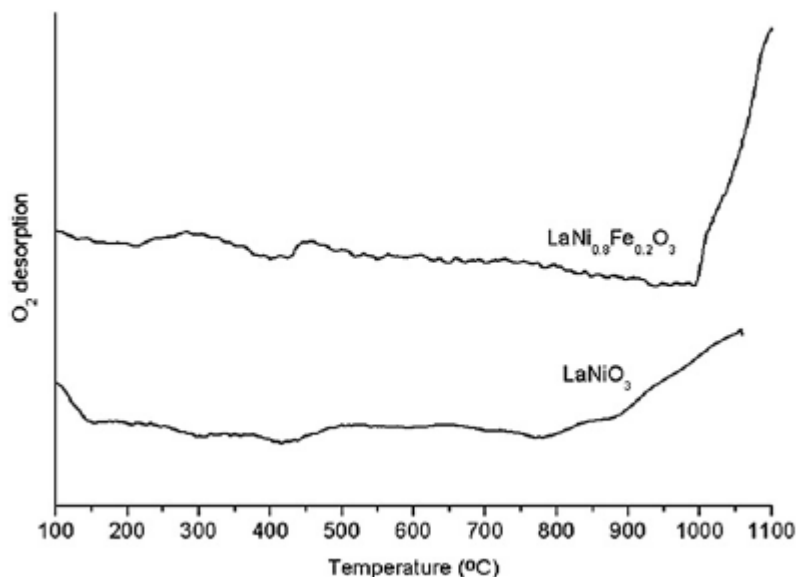


Figura 3.6 – TPD-O₂ das amostras reduzidas LaNiO₃ e LaNi_{0.8}Fe_{0.2}O₃.

O TPD-O₂ na Figura 3.6 mostra a dessorção do oxigênio a partir de 800°C para a amostra LaNiO₃ e em 1000°C para LaNi_{0.8}Fe_{0.2}O₃. Assim, dependendo da temperatura de reação utilizada, o oxigênio da estrutura irá afetar a atividade catalítica.

Estudos realizados no início dos anos 70 abriram a possibilidade de utilizar óxidos tipo perovskita para a oxidação de hidrocarbonetos. A combustão do metano utilizando estes óxidos tem sido amplamente investigada particularmente nos últimos anos, e estes materiais tem se mostrado promissores para esta aplicação, devido à sua boa estabilidade térmica e alta atividade catalítica (PEÑA e FIERRO, 2001).

As perovskitas tipo (ABO₃) são consideradas precursores catalíticos alternativos interessantes para oxidação parcial e reforma seca do metano uma vez que estes são os óxidos capazes de nas respectivas condições reacionais, formar partículas metálicas bem dispersas, aumentando a formação de hidrogênio e reduzindo a formação de coque. Após a redução da perovskita ABO₃, a estrutura em forma de óxido B⁰/AxOy pode ser obtida, obtendo-se a fase ativa mais dispersa no suporte, o que ocasiona maior atividade catalítica e diminuição da formação de coque (PEÑA e FIERRO, 2001).

3.3.2 Catalisadores Tipo Perovskita na Oxi-CO₂

Choudhary e Mondal (2006) estudaram a perovskita NdCoO₃ na Oxi-CO₂, analisando parâmetros como temperatura, velocidade espacial, razão H₂/CO e razão O₂/CH₄ na alimentação. Foi comprovado que a Oxi-CO₂ é menos exotérmica ou mais endotérmica em temperaturas mais elevadas, sendo que o aumento da velocidade espacial diminui a conversão do CH₄, e a adição de oxigênio diminui a formação de coque e aumenta o caráter exotérmico do processo. Choudhary e Mondal (2006) concluíram que a perovskita NdCoO₃ é um catalisador altamente promissor na Oxi-CO₂, bem como resistente a formação de coque.

George e Patel (2011) sintetizaram perovskitas contendo lantânio e cobalto pelos métodos sol-gel e co-precipitação e aplicaram na Oxi-CO₂. As mesmas mostraram-se estáveis frente à deposição de espécies carbonáceas, visto que não foi detectada nenhuma espécie de carbono.

Jahangiri e colaboradores (2013) sintetizaram pelo método sol-gel perovskitas da série LaNi_{1-x}Fe_xO₃ e aplicaram na Oxi-CO₂. O catalisador LaNiO₃ apresentou a maior atividade em todas as temperaturas de reação avaliadas, em comparação com os catalisadores contendo Fe. A adição de ferro, na estrutura LaNiO₃, reduziu a formação de espécies carbonáceas.

3.3.3 Métodos de preparação e principais rotas de síntese

A estratégia de síntese desempenha um papel importante no desempenho catalítico na reforma do metano. Os catalisadores preparados usando métodos diferentes, têm diferentes propriedades texturais e estruturais, que influenciam o seu comportamento catalítico. Por isso, numerosos métodos vêm sendo utilizados para a síntese de óxidos mistos com estrutura perovskita, incluindo Co-precipitação, Combustão e Sol-Gel (WANG *et al.*, 2013; ZHU *et al.*, 2010).

O processo sol-gel proporciona uma alternativa atraente e eficaz para sintetizar materiais com melhor controle do tamanho de partícula e morfologia. Variações do método sol-gel foram empregados com sucesso para preparar vários óxidos tipo perovskita, incluindo LaCoO_3 , LaFeO_3 , $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{1-z}\text{Sr}_2\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-x}$ (MAJID *et al.*, 2005). A perovskita LaFeO_3 foi sintetizada pelos métodos co-precipitação e sol-gel, onde pode ser observado nesse estudo que a perovskita sintetizada pelo método sol-gel produz fase cristalina única relativamente pura da LaFeO_3 com boa área e porosidade (ZHU *et al.*, 2010). Rida e colaboradores (2012) sintetizaram a perovskita LaNiO_3 pelo método de sol-gel. Esta técnica permitiu a preparação de materiais cristalinos, com um excelente controle da estequiometria e composição homogênea com boa área superficial após tratamento térmico.

O método químico sol-gel envolve as rotas Citrato e Pechini (precursores poliméricos). No método sol-gel, há interação entre as fases metálica e óxida e são obtidos sistemas homogêneos. O método Pechini consiste basicamente em estabilizar uma solução (aquosa) contendo os respectivos cátions desejados com ácido cítrico ou outros ácidos hidroxí-carboxílicos. Devido ao elevado potencial de complexação destes ácidos, os sais dos respectivos metais dissolvidos são impedidos de precipitar quando o solvente é evaporado. O resultando é um polímero orgânico estável que contém os cátions metálicos. Depois de secagem do gel, a matriz orgânica é queimada, produzindo óxidos amorfos. Estes óxidos são muitas vezes altamente reativos, uma vez que contém os diferentes metais já misturados em uma escala atômica. Além disso, nenhuma estrutura cristalina estável é formada, facilitando o movimento dos diferentes íons (HUÍZAR-FÉLIX *et al.*, 2012).

O Método Pechini faz uso de precursores de baixo custo resultando numa distribuição homogênea de íons, sendo os ácidos orgânicos hidroxí-carboxílicos potenciais quelantes estáveis com vários cátions. As rotas Citrato e Pechini se diferenciam pela adição de um álcool poli-hidroxílico á mistura, sendo adicionado etilenoglicol (poliálcool) durante a etapa de preparação para o método Pechini (HUÍZAR-FÉLIX *et al.*, 2012).

O método Citrato é uma estratégia atrativa capaz de superar certas dificuldades, que consiste em desenvolver uma perovskita bem dispersa sobre um suporte e com área superficial específica elevada, bem como elevada estabilidade térmica para evitar a sinterização da fase ativa. O ácido cítrico é capaz de formar a fase perovskita a temperaturas relativamente baixas (WANG *et al.*, 2013).

Jahangiri e colaboradores (2013) sintetizaram pela rota Pechini perovskitas da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e aplicaram na Oxi- CO_2 . Os resultados obtidos comprovaram a eficiência do método na obtenção da fase perovskita bem como de materiais com alta cristalinidade.

Oemar e colaboradores (2013) sintetizaram pela rota Citrato perovskitas da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e aplicaram na reforma vapor do tolueno. Houve forte interação entre o metal e o suporte na amostra $\text{LaNi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ estudada, impedindo a sinterização do catalisador, obtendo-se alta estabilidade catalítica.

Lima e colaboradores (2012) sintetizaram a série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ pela rota Citrato para aplicação na reforma a vapor do etanol, sendo que todos os catalisadores estudados foram ativos e seletivos para a formação de hidrogênio.

Maluf e Assaf (2011) sintetizaram a série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ por Coprecipitação e aplicaram na oxidação preferencial do CO (CO-PROx). O método e as condições de calcinação utilizados resultaram na estrutura perovskita LaNiO_3 cristalina em todas as amostras estudadas, sem qualquer segregação de fase em forma de óxido de cério.

O ácido cítrico contém na sua estrutura grupos carboxílicos, sendo que a glicina bem como o ácido etilenodiaminotetra-acético (EDTA) contém tanto grupos carboxílicos como amina. Liu e colaboradores (2002) utilizaram ácido cítrico, glicina e EDTA como quelantes para a síntese das perovskitas $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05$, $M = \text{Yb}, \text{Y}, \text{In}, \text{Ga}, \text{La}$). A quantidade de quelante necessária diminui na seguinte ordem: método ácido cítrico > método glicina > método EDTA.

A utilização de glicina conduz a uma pirólise rápida do precursor e a formação rápida da estrutura perovskita cúbica em comparação com a utilização do EDTA e do ácido cítrico como quelante. Além disso, pode ser comprovado que o ácido cítrico é um quelante mais eficaz do que o EDTA e glicina a uma temperatura inferior a 1000°C.

Majid e colaboradores (2005) utilizaram ácido cítrico assistido do Método Pechini, produzindo a perovskita $\text{SrFeO}_{2.85}$ com alta qualidade, baixo tamanho do cristalito, boa área superficial e baixo teor de impurezas. O $\text{SrFeO}_{2.85}$ foi preparado com êxito utilizando ácido cítrico em temperaturas muito mais baixas do que com os métodos convencionais. O tempo necessário para a preparação da perovskita também foi muito mais curto para o método de sol-gel, do que para outros métodos. A área específica das amostras preparadas pelo método sol-gel decresce com o aumento da temperatura de calcinação, em função do aumento do tamanho médio do cristalito como pode ser observado na Tabela 3.3. O comportamento da perovskita $\text{SrFeO}_{2.85}$ observado na Tabela 3.3, revela a importância das condições adequadas para a calcinação nas propriedades texturais e morfológicas do catalisador.

Zhu e colaboradores (2010) prepararam a perovskita $\text{LaMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ pelos métodos nitrato de glicina, sol-gel, co-precipitação de combustão, onde pode ser verificado que a 700°C é uma temperatura de calcinação adequada, sendo observado uma estrutura de perovskita estável.

Tabela 3.3 - Tamanho do cristalito e área superficial específica da perovskita $\text{SrFeO}_{2.85}$ em diferentes condições de preparação. (Adaptado de Majid e colaboradores, 2005).

Temperatura de calcinação (C°)	Tempo de calcinação (horas)	Tamanho do cristalito (nm)	Área superficial específica (m²/g)
600	<20	28.8	23.6
	20<50	35.1	19.6
	>50	59.6	9.8
700	2	40.3	13.9
	10	56.1	11.4
	20	93.3	7.3
800	1	72.5	12.2
	5	186	7.3
900	0.5	157	7.8
	1	197	4.0
	2	261	0.9

Diante do levantamento bibliográfico realizado, pode-se concluir que os óxidos tipo perovskitas (ABO_3) são promissores para reações de reforma do metano, nas respectivas condições reacionais adequadas, para obtenção de gás de síntese. Foi verificado poucos trabalhos relatados na literatura referente ao estudo de perovskitas na Oxi- CO_2 , porém as referências encontradas relacionados a tais sistemas catalíticos demonstram que os mesmos são promissores para serem aplicados na Oxi- CO_2 na obtenção de hidrogênio e gás de síntese.

Capítulo 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES UTILIZADOS

Todos os reagentes utilizados nas sínteses das amostras são listados na Tabela 4.1, respectivamente com suas marcas e graus de pureza.

Tabela 4.1 - Reagentes utilizados nas sínteses dos precursores perovskitas.

Reagentes	Marca	Pureza (%)
Nitrato de níquel II hexahidratado	Merck	99
Nitrato de lantânio III hexahidratado	Merck	99
Nitrato de cério IV hexahidratado	Merck	99
Nitrato de ferro III hexahidratado	Merck	99
Ácido cítrico monohidratado	Merck	99,5
5% H ₂ /He	AGA	
10% H ₂ /He	AGA	
5% O ₂ /He	AGA	
CH ₄	AGA	
CO ₂	AGA	
O ₂	AGA	

4.2. PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS

A partir do método citrato, foram sintetizadas amostras das séries $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x= 0,0; 0,3$ e $0,7$) e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0,0; 0,3; 0,7$ e $1,0$), no qual foram utilizadas soluções aquosas dos sais e ácido cítrico, com razão metal/ácido cítrico 1:1,2 como observado nos fluxogramas das Figuras 4.1 e 4.2. Para a série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, a solução aquosa de ácido cítrico foi mantida sob agitação e aquecimento à 40°C até a completa dissolução do ácido. Posteriormente acrescentou-se solução aquosa de nitrato de níquel e nitrato de ferro à solução de ácido cítrico. A mistura, mostrada nas Figuras 4.3 e 4.4, permaneceu sob agitação entre $60\text{-}70^\circ\text{C}$ por 1 hora e em seguida foi adicionada solução aquosa de nitrato de lantânio e o sistema foi mantido em temperatura entre $80\text{-}90^\circ\text{C}$ por 1 hora, obtendo-se uma resina que em seguida foi pré-calcinada a 300°C por 2 horas, para eliminação da matéria orgânica.

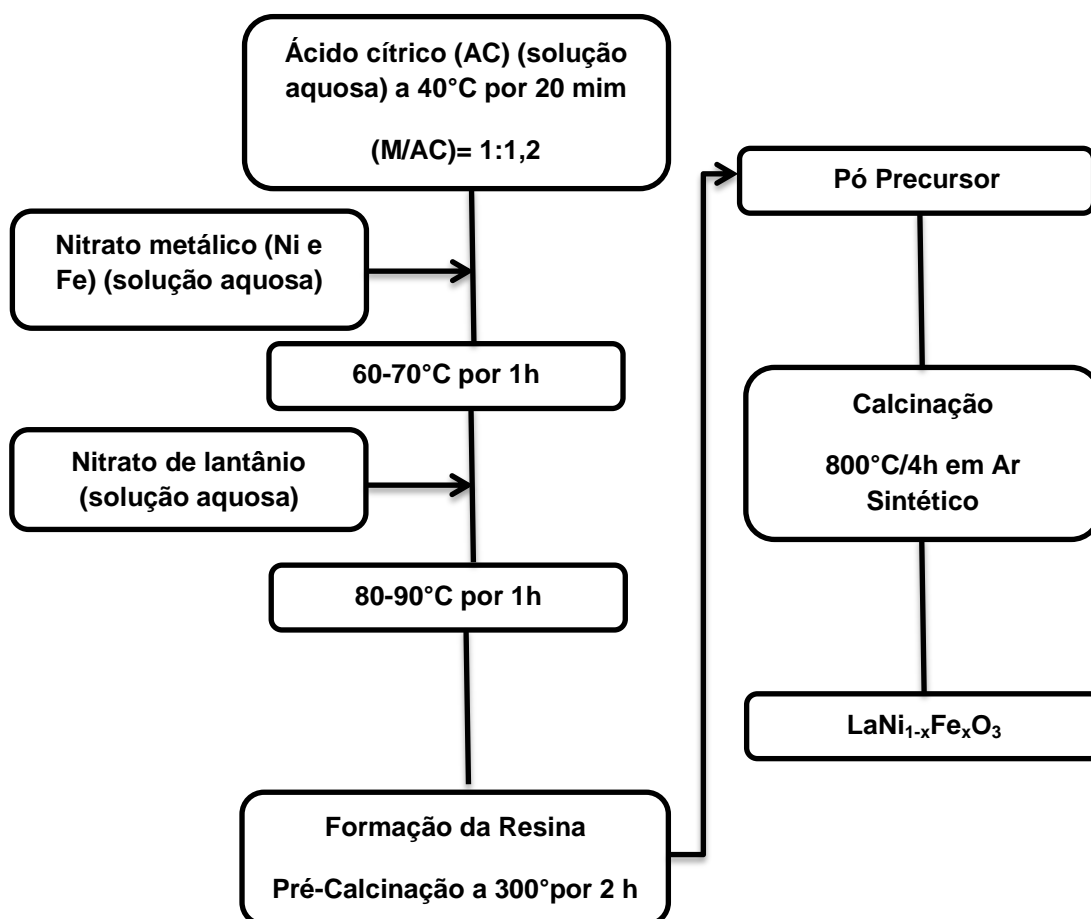


Figura 4.1 - Fluxograma de Síntese das perovskitas da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Para a série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$, foi realizado um procedimento similar a série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ como pode ser observado na Figura 4.2. A diferença é que houve somente adição da solução aquosa de nitrato de níquel entre 60-70°C por 1 hora, e em seguida foi adicionada solução aquosa de nitrato de lantânio e nitrato de cério ao sistema, sendo a mistura mantida na temperatura de 80-90°C por 1 hora, obtendo-se uma resina que em seguida foi pré-calcinada a 300°C por 2 horas. Os materiais obtidos foram macerados e calcinados a 800°C, sob fluxo de ar sintético de 50 mL.min⁻¹ para a formação da estrutura perovskita.

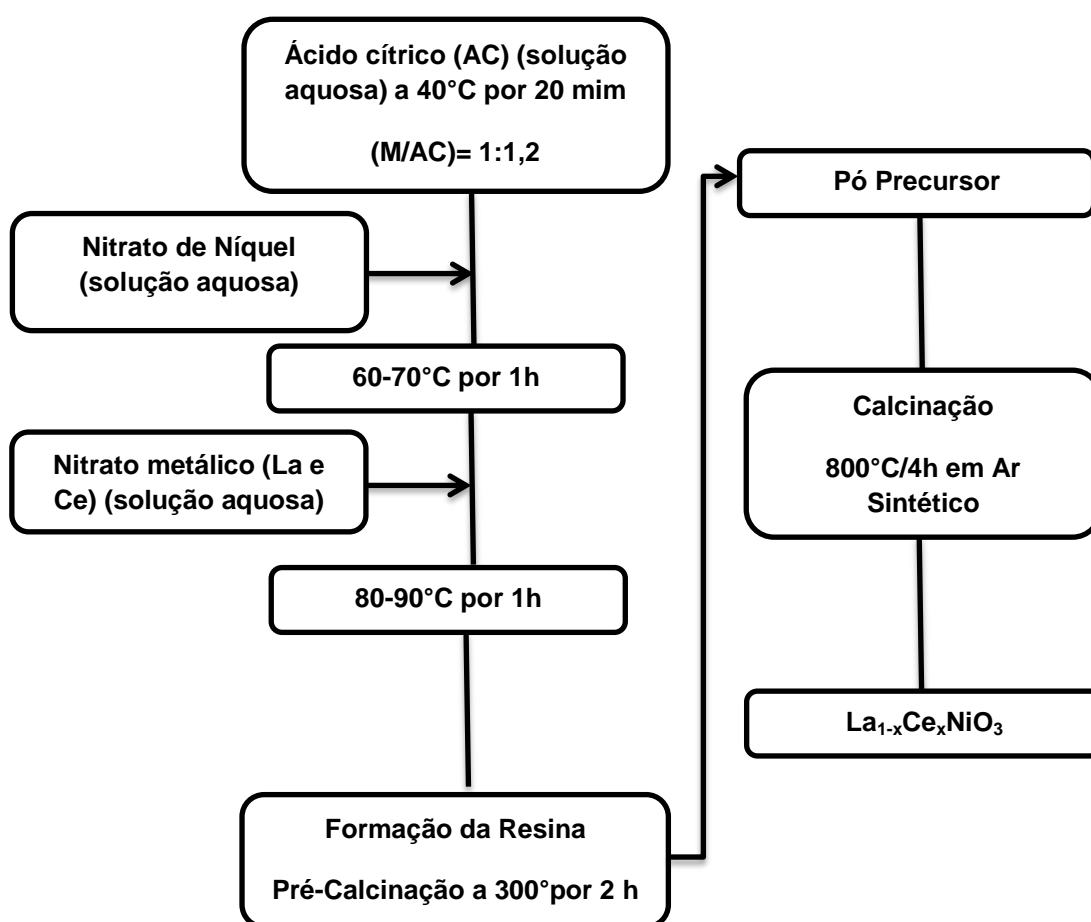


Figura 4.2-Fluxograma de Síntese das perovskitas da série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$.

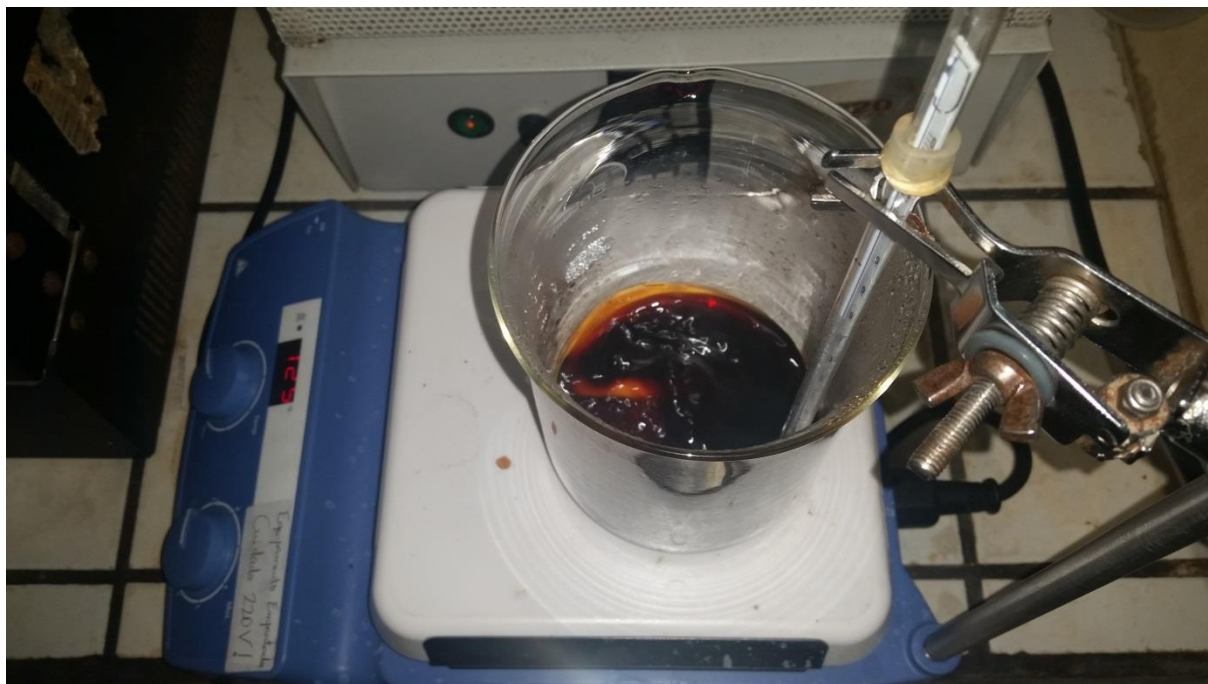


Figura 4.3 -Síntese das amostras pelo método citrato.

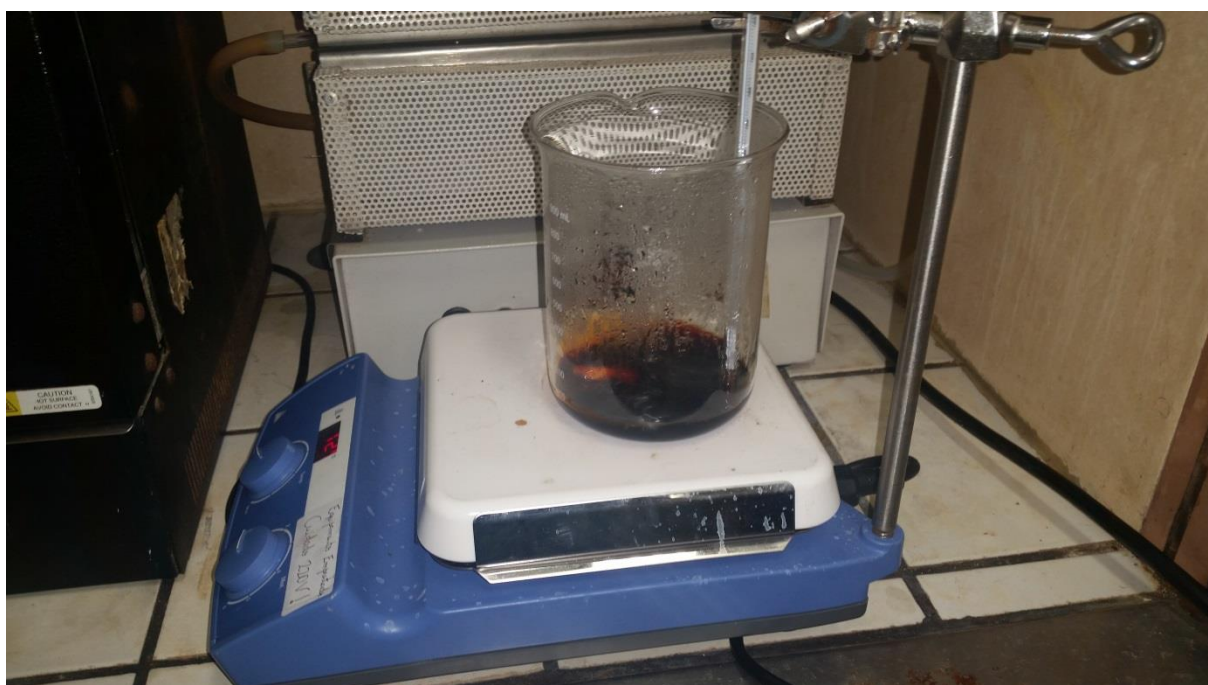


Figura 4.4 -Síntese das amostras pelo método citrato.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES

As propriedades dos precursores foram estudadas por diferentes métodos, tais como: Análise Termogravimétrica (ATG), Fluorescência de Raios X (FRX) Difração de Raios X (DRX), Redução com Hidrogênio à Temperatura

Programada (TPR-H₂), DRX com Variação de Temperatura (DRXT), Área Superficial Específica pelo método BET, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Reação Superficial a Temperatura Programada com Alimentação de CH₄/CO₂/O₂ (TPSR), Teste Catalítico de longa duração (10h) e Oxidação à Temperatura Programada (TPO).

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas após etapa de pré-calcinação dos precursores. As amostras pré-calcinadas foram submetidas a essa análise para determinação das temperaturas de decomposição dos compostos utilizados nas sínteses, como nitratos e H₂O, a partir dos dados de perda de massa, para determinar a temperatura adequada de calcinação, etapa posterior à pré-calcinação. As análises foram realizadas no equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, pertencente ao LabCat - Instituto de Química (UFBA). A análise consistiu em aquecer até 1000°C, sem tratamento prévio, 5mg das amostras, sob fluxo de ar sintético de 50 mL.min⁻¹ a uma taxa de 10°C min⁻¹.

4.3.2 Fluorescência de Raios X (FRX ou XRF)

A composição química dos elementos presentes nas amostras foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) em equipamento SHIMADZU modelo XRF-1800, equipado com tubo de raios X com alvo de Rh (4,0 Kw) (Ródio) e pertencente ao GCP (Grupo de Catálise e Polímeros) - Instituto de Química (UFBA). As pastilhas foram feitas com diluição da amostra com aglutinante ácido bórico (0,15g + 0,15g) e analisadas sem pré-tratamento.

4.3.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi empregada com o objetivo de determinar as fases cristalinas que compõem os precursores. As análises foram realizadas em um difratômetro de raios-X Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação K α do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), pertencente ao Instituto de Química (UFBA). A partir das amostras em pó, após calcinação, foram obtidos difratogramas num

intervalo de $2\theta = 1^\circ$ á 80° , com velocidade de varredura de 2° min^{-1} . Também foram realizadas análises de DRX com variação de Temperatura (DRXT), sendo a atmosfera da análise controlada com a mesma mistura e fluxo utilizado nos experimentos de TPR.

4.3.4 Redução com Hidrogênio á Temperatura Programada (TPR- H_2)

A redutibilidade das espécies presentes nas amostras foi acompanhada através da redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR- H_2). Essas análises foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas com detector quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200, pertencente ao GCP (grupo de Catálise e Polímeros), do Instituto de Química da UFBA. Num reator de quartzo em forma de U com 1,3 cm de diâmetro, foram colocados 20 mg das amostras puras. As análises foram realizadas sob fluxo de 30 mL min^{-1} da mistura H_2/He (5% H_2 em mol) a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ de 30°C à 1000°C , onde o sinal de H_2 ($m/z = 2$) foi acompanhado.

4.3.5 Área Superficial Específica (Método B.E.T.)

Todas as amostras, área superficial específica pelo método BET, desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller. Este método determina o volume de N_2 adsorvido a diversas pressões relativas, na temperatura do N_2 líquido ($T = -196^\circ\text{C}$) A análise foi realizada em equipamento ASAP, modelo 2020 Micromeritics (Surface Area and Porosity Analyser), no Laboratório de Catálise e Ambiente – Escola Politécnica (UFBA). Inicialmente a amostra passou por uma etapa de pré-tratamento, no qual 0,5 g da amostra foi pesada em uma cela de vidro e a mesma conectada à unidade de tratamento do equipamento. Iniciou-se o tratamento fazendo-se uma evacuação a uma taxa de 5 mmHg/s até $50 \mu\text{mmHg/s}$. Em seguida o sistema foi aquecido à taxa de 10°C/min até 200°C , permanecendo por 4h e resfriada até 2°C . Em seguida a cela foi retirada e pesada novamente e então conectada na unidade de análise. A análise iniciou-se com uma evacuação inicial, para garantir a limpeza da amostra, e em seguida

foram coletados os pontos, utilizando-se N_2 com pureza de 99,999%, na temperatura do N_2 líquido.

4.3.6 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica por varredura foram realizadas no LAMUME - Instituto de Física e Geofísica (UFBA). O microscópio eletrônico de varredura utilizado é da marca JEOL, modelo JSM-6610 LV com filamento de tungstênio.

4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

4.4.1 Reação superficial a Temperatura Programada com Alimentação de $CH_4/CO_2/O_2$ (TPSR)

As análises de reação superficial à temperatura programada foram realizadas para se obter uma idéia da atividade dos catalisadores e das melhores condições para o teste catalítico. As análises foram conduzidas na mesma unidade utilizada para fazer TPR- H_2 , em um reator de quartzo em forma de U, sendo aproximadamente 20mg de amostra diluído em 80mg de quartzo.

Inicialmente a amostra passou por um pré-tratamento, que consistiu em aquecimento até 800°C a uma taxa de 10°C min^{-1} , sob fluxo de 30 $mL \cdot min^{-1}$ da mistura H_2/He (5% H_2 em mol), permanecendo por 30 min em 800°C. Posteriormente o sistema foi resfriado nas mesmas condições até 30° C. Em seguida o sistema foi mantido sob aquecimento até 1000°C, a uma taxa de 10°C min^{-1} , sob duas condições de fluxos: 40 $mL \cdot min^{-1}$ de CH_4 , 20 $mL \cdot min^{-1}$ de CO_2 e 10 $mL \cdot min^{-1}$ de O_2 e 20 $mL \cdot min^{-1}$ de CH_4 , 20 $mL \cdot min^{-1}$ de CO_2 e 10 $mL \cdot min^{-1}$ de O_2 , permanecendo por 1min em 1000°C. Os gases da mistura reacional foram alimentados ao reator por meio de controladores de fluxo MKS, modelo 247 observado na Figura 4.5.

Um espectrômetro de massas quadrupolar, Balzers QMS-200 conectado na saída do reator, foi utilizado para detecção dos gases. Os seguintes fragmentos de massa foram utilizados para acompanhar as

concentrações de reagentes e produtos: $m/z = 2$ (H_2), $m/z = 16$ (CH_4), $m/z = 18$ (H_2O), $m/z = 28$ (CO), $m/z = 32$ (O_2) e $m/z = 44$ (CO_2).

4.4.2 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos de longa duração foram realizados na mesma unidade onde o TPR- H_2 e TPSR foram realizados, utilizando 20 mg de amostra diluído em 80 mg de quartzo em pó. Antes do teste catalítico, as amostras foram aquecidos em atmosfera redutora H_2/He (10% H_2 em mol) com fluxo de 30 mL/min, a uma taxa de $10^\circ C/min$ da temperatura ambiente até $800^\circ C$, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. A reação foi conduzida a $800^\circ C$ por 10 h, sob a condição fluxo de $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 , $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 e $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2 , sendo o fluxo total de $70\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os gases na saída do reator foram detectados utilizando-se um cromatógrafo a gás equipado com um detector de condutividade térmica observado na Figura 4.6. As conversões de metano (Equação 23) e CO_2 (Equação 24), bem como as seletividades a H_2 (Equação 25), CO (Equação 26) e Hidrogênio teórico (Equação 27) foram calculadas como descrito a seguir:

- Conversão do metano

$$X = \frac{nCH_4(\text{entrada}) - nCH_4(\text{saída})}{nCH_4(\text{entrada})} \quad (23)$$

- Conversão do CO_2

$$X = \frac{nCO_2(\text{entrada}) - nCO_2(\text{saída})}{nCH_4(\text{entrada})} \quad (24)$$

- Seletividade a H_2

$$S = \frac{nH_2}{nCH_4(\text{convertido})} \quad (25)$$

- Seletividade a CO

$$S = \frac{nCO}{nCH_4(\text{entrada}) + nCO_2(\text{entrada})} \quad (26)$$

- Hidrogênio Teórico

$$nCH_4(\text{convertido}) = 2 \cdot nH_2 \quad (27)$$

4.4.3 Oxidação à Temperatura Programada (TPO)

A oxidação à temperatura programada com alimentação de O_2 (TPO) foi realizada para avaliar a deposição de espécies carbonáceas (qualificar/quantificar) nos catalisadores após análise de TPSR e pós-teste catalítico de 10h. O coque depositado foi medido indiretamente pela quantidade de CO_2 formada. As amostras pós TPSR e pós teste catalítico foram submetidas a aquecimento sob fluxo de 30 mL min^{-1} da mistura O_2/He (5% O_2 em mol), ambas a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 30°C à 1000°C .

As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas com detector quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200 – Instituto de Química (UFBA), através do qual a quantidade de CO_2 foi monitorada na saída do reator, a partir do fragmento de massa $m/z = 44$.



Figura 4.5 - Controladores de fluxo MKS, modelo 247 acoplado ao reator.



Figura 4.6 - Cromatógrafo a gás utilizado nos testes catalíticos.

Capítulo 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Catalisadores

5.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para a amostra LaNiO_3 observada na Figura 5.1 a perda de massa acontece em três etapas, sendo a perda de massa total de 21% não se verificando perda de massa acima de 700°C

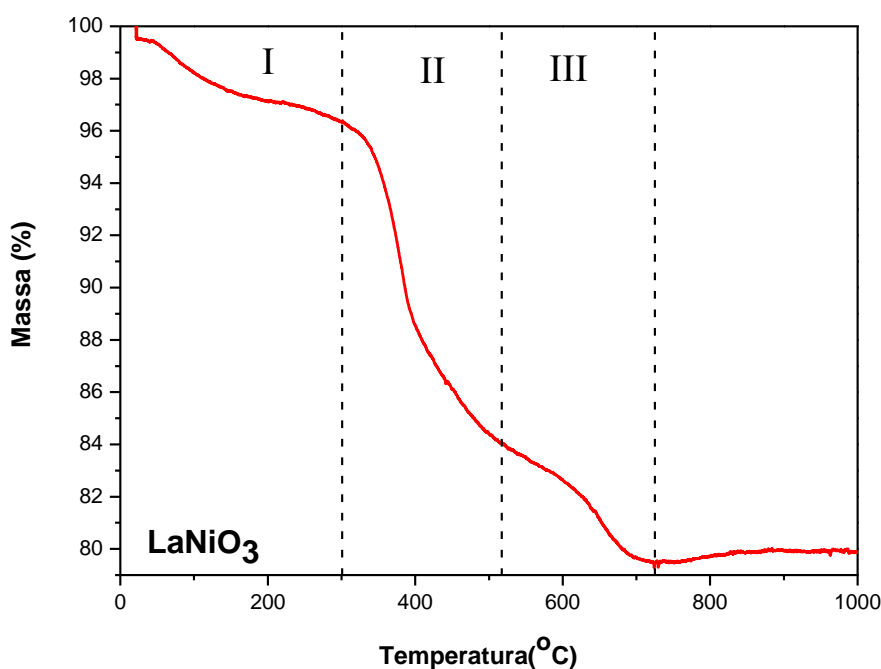


Figura 5.1 - Análise Termogravimétrica da amostra LaNiO_3 .

. A região I entre 20°C e 300°C ocorre perda de água adsorvida e eliminação de compostos orgânicos voláteis. A região II representa uma perda de aproximadamente 13% em massa, ocorrendo entre 300°C e 500°C está relacionada com a decomposição do citrato dos complexos formados e formação do La_2O_3 de forma desordenada (RIDA *et al.*, 2012). A região II também está relacionada à eliminação dos íons nitratos e citratos ainda presentes na superfície do sólido, ou de substâncias originadas a partir da decomposição dos mesmos, como carbonatos e NO_x (RIDA *et al.*, 2012; SHABBIR *et al.*, 2006).

A região III representa uma perda de massa de 6% entre 520°C e 720°C, onde os processos envolvidos mais prováveis são a decomposição de carbonatos dos respectivos metais para produzir o óxido final, sendo liberados produtos gasosos como observado na Equação 28. Pode-se inferir que a perovskita LaNiO_3 será formada após a decomposição dos precursores (RIDA *et al.*, 2012; SHABBIR *et al.*, 2006).

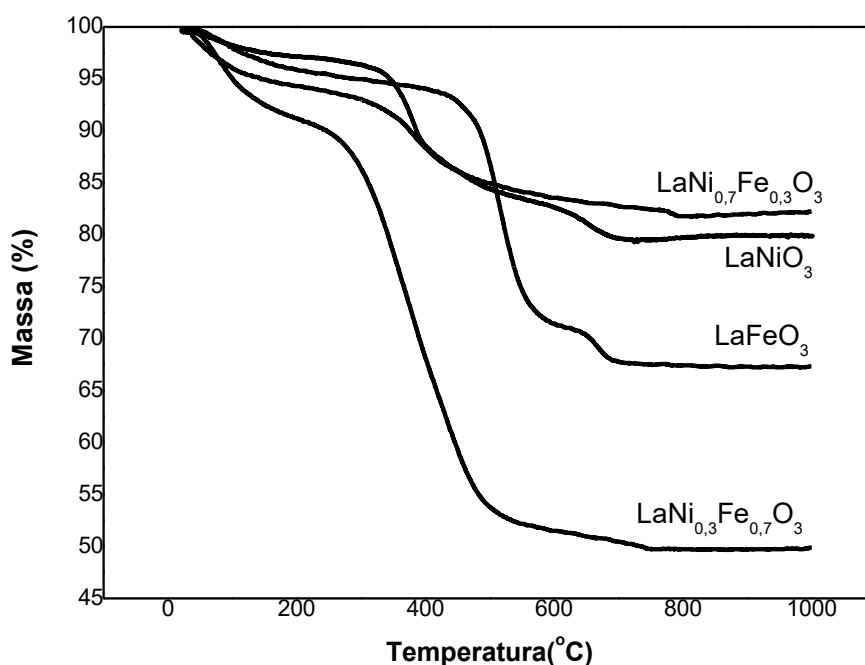


Figura 5.2 - Análise Termogravimétrica das séries $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

A Figura 5.2 ilustra os perfis de TGA para a série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Para a amostra LaFeO_3 , a perda de peso total correspondeu a 32% de sua massa inicial, começando em aproximadamente 75°C, finalizando em 700°C. O perfil da amostra $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ se aproxima mais da amostra LaFeO_3 , porém com uma perda de massa mais significativa, aproximadamente 50% da massa total, e em temperaturas menores quando comparado a LaFeO_3 . O perfil de perda de massa para a amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ se assemelha a amostra LaNiO_3 , com perda de 18% da massa total.

Segundo Shabbir e colaboradores (2006) a perda de massa observada para a amostra LaFeO_3 está associada a Equação 28 abaixo:

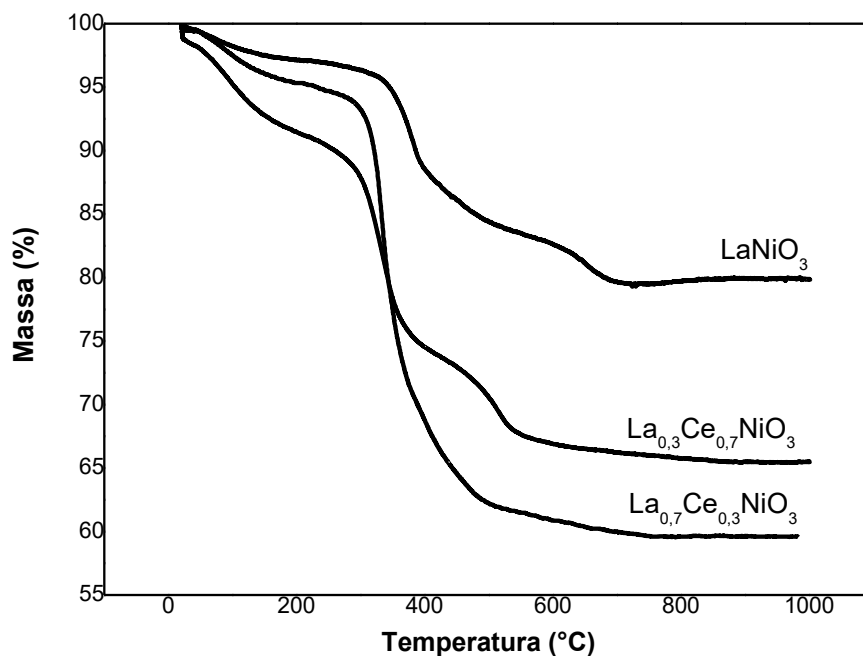
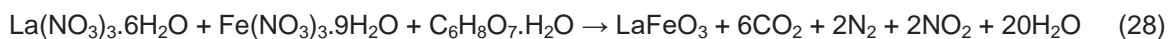


Figura 5.3 - Análise Termogravimétrica das séries $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$.

Para as amostras substituídas parcialmente por cério observadas na Figura 5.3, pode-se notar um perfil de perda de massa similar ao da LaNiO_3 , sendo a perda de massa total para as amostras $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$ foi de 40% e 35%. Observa-se que acima de 700°C todas as amostras analisadas não apresentaram mais perda de massa, indicando que as mesmas podem ser calcinadas em temperaturas acima desta pois, acima de 700°C a massa das amostras são estáveis.

A partir dos resultados mostrados nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, foi escolhida a temperatura de calcinação de 800°C para as amostras de ambas as séries. Esse valor foi suficiente para permitir a completa decomposição do precursor e formação dos óxidos mistos tipo perovskita.

5.1.2 Fluorescência de raios X (FRX)

. O teor dos metais encontrados experimentalmente e os valores teóricos correspondentes estão indicados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Teores experimentais (E) e teóricos (T) dos elementos constituintes das amostras.

Amostras	La (%)		Ni(%)		Ce(%)		Fe(%)	
	T	E	T	E	T	E	T	E
LaNiO₃	56,6	56,7	23,9	23,8	-	-	-	-
LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃	56,7	58,3	16,8	17,1	-	-	6,8	7,6
LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O₃	59,2	58,3	7,5	7,0	-	-	16,7	17,8
LaFeO₃	57,2	57,0	-	-	-	-	23	24,5
La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃	39,5	40,0	17,1	13,7	23,9	23,8	-	-
La_{0,3}Ce_{0,7}NiO₃	16,9	18,5	39,8	34,5	23,8	27,5	-	-

Verifica-se que os valores de teor dos metais obtidos experimentalmente na análise por FRX são próximos dos valores teóricos (erro inferior a 15%), estando dentro do erro experimental da técnica e do método utilizado. Pode-se afirmar que o método de síntese utilizado foi bem sucedido na obtenção dos materiais desejados.

5.1.3 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX dos óxidos da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foi realizada com o objetivo de revelar as fases cristalinas obtidas na calcinação. Na Figura 5.4, pode-se observar os difratogramas da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

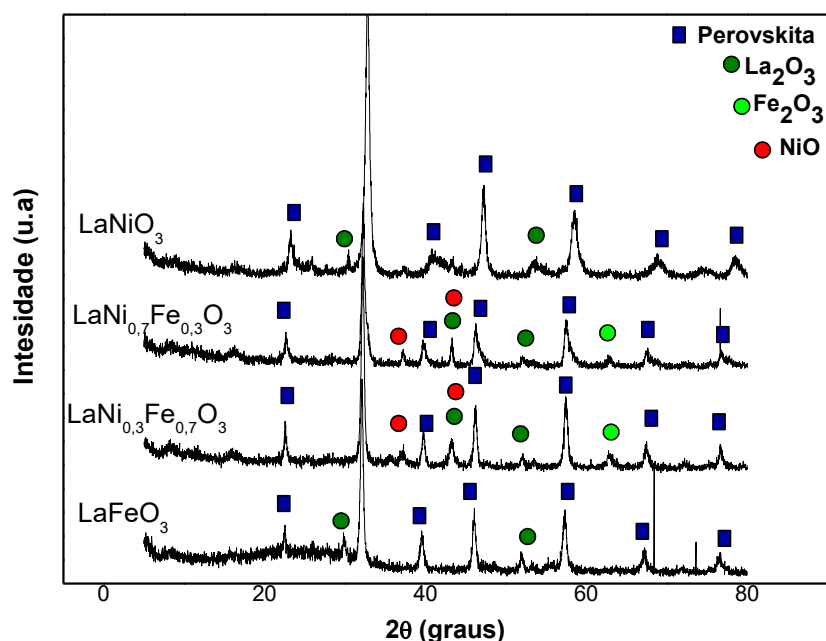


Figura 5.4. Perfis de DRX das amostras da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

As análises de DRX confirmaram a formação da estrutura perovskita com picos relativamente nítidos e bem definidos. A amostra LaNiO_3 , apresentou o perfil característico da fase romboédrica, enquanto LaFeO_3 , demonstrou o perfil da fase ortorrômbica. No difratograma da amostra LaNiO_3 , pode-se confirmar a formação da fase perovskita LaNiO_3 com simetria romboédrica, através da presença dos seguintes picos de difração $2\theta = 23,2^\circ; 32,8^\circ; 40,1^\circ; 47,3^\circ; 58,7^\circ; 68,6^\circ$ e $78,5^\circ$ relacionados aos planos (012), (104), (202), (024), (300), (220) e (220) (JCPDS: 83-1355). Para a amostra LaFeO_3 , foi identificado os picos de difração em $2\theta = 22,2^\circ; 32,1^\circ; 39,6^\circ; 46,1^\circ; 58,7^\circ; 67,1^\circ$ e $76,5^\circ$ relacionados aos planos (001), (121), (220), (202), (123), (242) e (031) (JCPDS 15-0148) (GALLEGO *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2012). Foi observado a formação da fase

segregada La_2O_3 para as amostras LaFeO_3 e LaNiO_3 em $29,9^\circ$, $51,9^\circ$ e $30,6^\circ$, $53,6^\circ$ respectivamente aos planos (011) e (133). Não foi identificado pela análise de DRX a existência da fase segregada NiO na amostra LaNiO_3 .

Para as amostras parcialmente substituídas, a fase romboédrica só foi observada para a amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, sendo que para as amostras $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ e LaFeO_3 , a estrutura perovskita se formou com fase ortorrômbica (JAHANGIRI *et al.*, 2013; ARANDIYAN *et al.*, 2012; PECCHI *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2009). Essas considerações estão de acordo com resultados obtidos por Jahangiri e colaboradores (2013). Para as amostras parcialmente substituídas por níquel e ferro, observa-se o surgimento da fase segregada NiO em $37,6^\circ$ e $43,3^\circ$ referente aos planos (111) e (200).

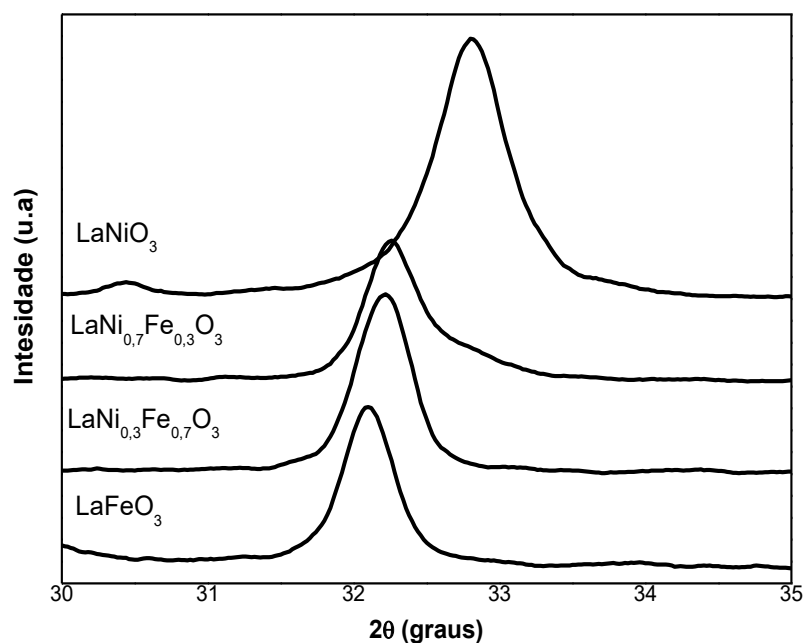


Figura 5.5. Perfis de DRX da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ entre 30° e 35° .

Quanto maior o grau de substituição, mas a estrutura se aproxima da LaFeO_3 . Observa-se também que o pico de maior intensidade, característico da estrutura perovskita, é deslocado para ângulos mais baixos quando o níquel é substituído por ferro. Esse comportamento pode ser observado na Figura 5.5, que mostra os difratogramas das amostras no intervalo de 30° a 35° . Essa

mudança demonstra ser regular, sendo que uma tendência semelhante foi relatado por Pecchi e colaboradores (2008). O deslocamento do pico principal de difração para ângulos mais baixos com o aumento do teor de ferro resulta na redução da distância interplanar, ou seja, o volume da célula unitária aumenta devido a menor presença de Ni^{3+} . Dessa forma, existe uma dependência linear com os parâmetros de rede com o grau de substituição do níquel pelo ferro (PECCHI *et al.*, 2008; OEMAR, 2013; ARANDIYAN *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2009). Na Figura 5.6, pode-se observar os difratogramas da série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$.

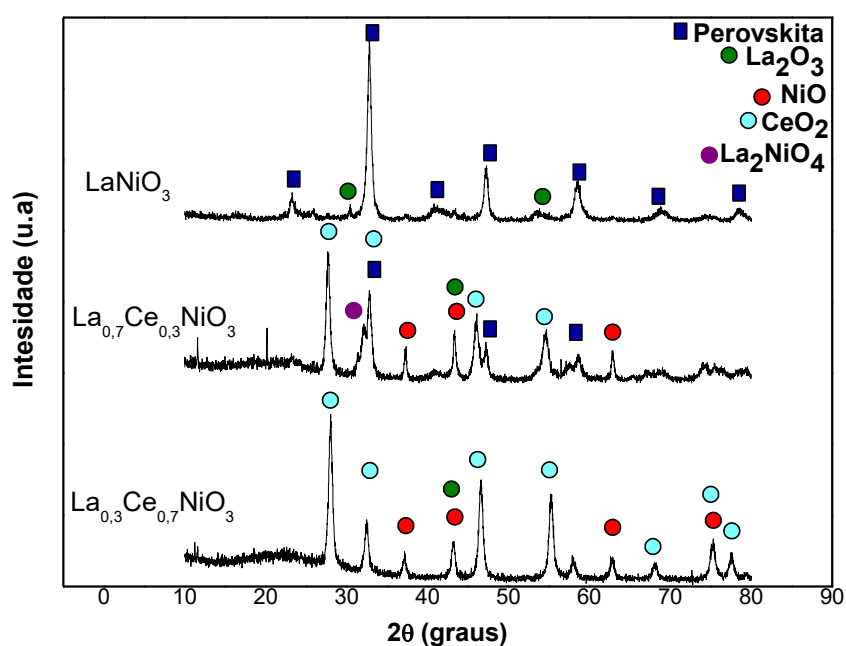


Figura 5.6. Perfis de DRX da série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$.

Um exame detalhado dos padrões de DRX da série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ mostra que a medida que o grau de substituição aumenta, o aparecimento de novos picos, característicos das fases NiO ($2\theta = 37,3^\circ$; $43,3^\circ$, $62,8^\circ$ e $75,3^\circ$) e CeO_2 ($2\theta = 27,7^\circ$; $32,2^\circ$; $45,3^\circ$; $55,3^\circ$; $67,9^\circ$ e $75,1^\circ$), tornam-se mais evidentes (MANFRO *et al.*, 2010; CUI *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2012; SU *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2015). Os picos a valores de $2\theta = 27,7^\circ$; $32,2^\circ$; $45,3^\circ$; $55,3^\circ$; $67,9^\circ$; e $75,1^\circ$ representam os planos (111), (200), (220), (311), (400) e (331) do CeO_2 , respectivamente, enquanto os característicos da fase NiO, com valores de $2\theta =$

37,3°, 43,3°, 62,9° e 75,3°, são característicos dos planos (111), (200), (220) e (011), respectivamente (MANFRO *et al.*, 2010; CUI *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2015; LIMA *et al.*, 2012).

Conforme as Figuras 5.6 e 5.7 Observa-se que a substituição resultou no aparecimento do pico de difração característico da fase La_2NiO_4 ($2\theta = 32,48^\circ$) junto com os picos da fase perovskita LaNiO_3 na amostra $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$, sendo que esta fase decorre da decomposição parcial do LaNiO_3 em NiO e La_2NiO_4 (CUI *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2012; MALUF e ASSAF, 2012). A intensidade dos picos característicos do NiO aumentou com o aumento do grau de substituição do La por Ce, indicando uma maior tendência à segregação de fases com o aumento do teor de cério.

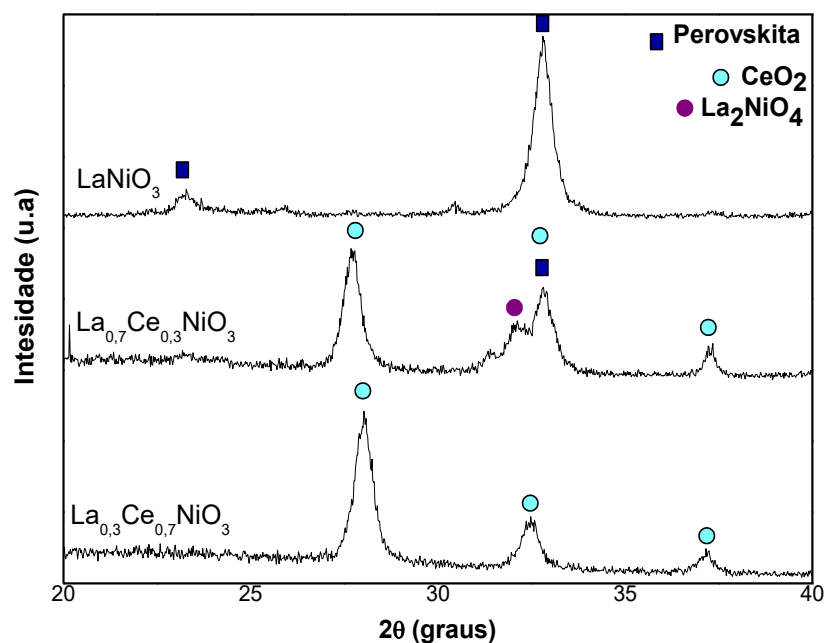


Figura 5.7. Perfis de DRX da série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ entre 20° e 40 °.

Na amostra não substituída LaNiO_3 , os picos da estrutura tipo perovskita $2\theta = 23,2^\circ; 32,8^\circ; 40,1^\circ; 47,3^\circ; 58,7^\circ; 68,6^\circ$ e $78,5^\circ$ são predominantes. À medida que o teor de cério aumenta ($x > 0,3$), o decréscimo da intensidade dos picos característicos da perovskita LaNiO_3 e o aumento da intensidade das linhas correspondentes às fases de NiO e de CeO_2 é observado, as quais passam a ser

as fases predominantes na amostra com maior grau de substituição, $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$ (CUI *et al.*, 2009; GALLEGO *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2012). Com isso, pode-se afirmar que o ponto de saturação de dopagem do cério foi conseguido para a amostra $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ (GALLEGO *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2012). Estes resultados estão de acordo com os estudos envolvendo perovskitas das séries, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ (LIMA *et al.*, 2012).

A estrutura perovskita é formada quando o fator de tolerância (Equação 21), está entre 0,75 -1 (PEÑA e FIERRO, 2001). O fator de tolerância "t" é influenciado pelo raio iônico do sítio A e B, sendo que o mesmo demonstra a relação entre os raios iônicos dos sítios A e B para que a estrutura perovskita seja formada. R_a e R_b são raios iônicos dos cátions nos sítios A e B respectivamente, e R_o é o raio iônico de oxigênio.

Substituindo La^{3+} (136 pm) por Ce^{4+} (114pm), diminui o fator de tolerância, pois o cério têm o raio iônico menor quando comparado ao lantânio. Como foi visto na Equação 21 o cátion no sítio B também pode influenciar no valor de t. Outra consequência da substituição parcial da La^{3+} por Ce^{4+} em um estado de oxidação mais alto no sítio A, é uma transformação parcial do Ni^{3+} para Ni^{2+} ou na mudança na estequiometria do oxigênio para manter a eletroneutralidade do sólido. O raio iônico de Ni^{2+} é maior do que de Ni^{3+} , o que poderia diminuir o fator de tolerância. Em consequência dessas considerações, o valor de t para a amostra com maior teor de cério ficaria abaixo do mínimo tolerado. Essa afirmação é comprovada pelo perfil de DRX da amostra $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$, onde não mais se observa a estrutura perovskita como observado na Figura 5.7 (GHASDIA *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2015).

5.1.4 Redução à Temperatura Programada (TPR-H₂)

Os perfis de TPR amostras da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ são observados na Figura 5.8 como um função da temperatura sob a forma de consumo de H_2 .

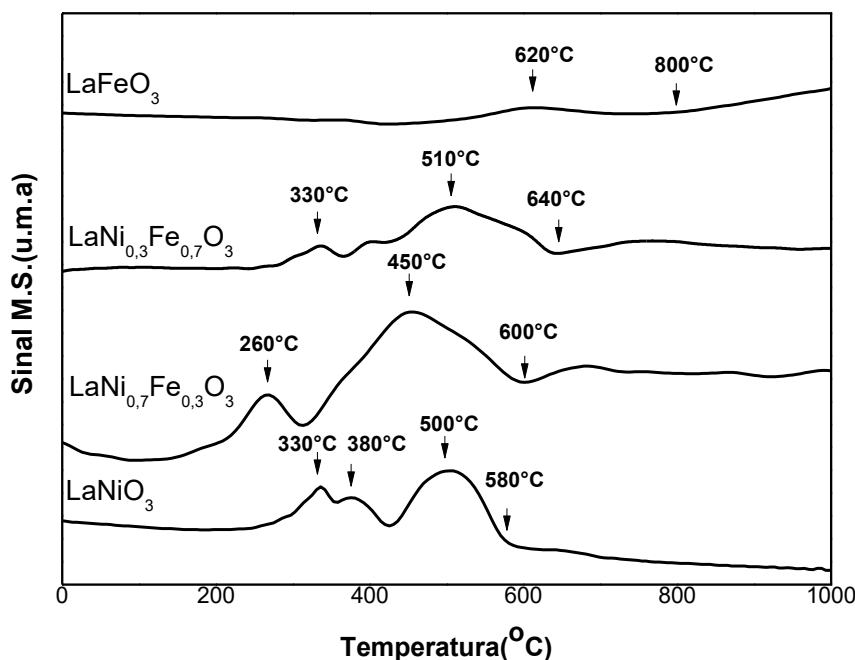
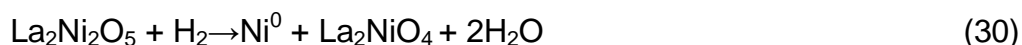


Figura 5.8. Perfis de TPR-H₂ da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Para a amostra LaNiO_3 , a redução ocorre em três etapas, com alterações da estrutura perovskita: (i) redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} ($\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ é formado como produto intermediário) (ii) redução do Ni^{2+} para Ni^0 , onde La_2NiO_4 é formado como um intermediário, (iii) a redução completa de Ni^{2+} para Ni^0 . Pode ser observado na Figura 5.8, três picos de redução bem definidos. O primeiro pico em 330°C é referente à redução do Ni^{3+} para Ni^{2+} , sendo o terceiro pico em 500°C é referente a redução completa do Ni^{2+} para Ni^0 , sendo que as espécies de níquel reduzidas em ambos os picos são referentes a estrutura perovskita. O segundo pico em 380°C é referente a redução do Ni^{2+} para Ni^0 , onde a espécie de níquel é pertencente a fase segregada óxido de níquel (NiO) (GALLEGO *et al.*, 2013; MALUF e ASSAF, 2011; LIMA *et al.*, 2012; CUI *et al.*, 2009).

As respectivas etapas i, ii e iii são observadas nas equações 29, 30 e 31 são observadas abaixo:



Este resultado indica que a estrutura de perovskita LaNiO_3 , após redução com hidrogênio a 800°C , é destruída para formar partículas de níquel metálico suportado em La_2O_3 . Essa observação está de acordo com resultados relatados na literatura (JAHANGIRI *et al.*, 2013; LIMA *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2015; ARANDIYAN *et al.*, 2012; PECCHI *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2009; GALLEGO *et al.*, 2013; MALUF e ASSAF, 2011).

A perovskita LaFeO_3 apresenta menor redutibilidade quando comparado a amostra LaNiO_3 . A redução da amostra LaFeO_3 ocorre em dois estágios: Inicialmente o Fe^{3+} para Fe^{2+} , evento atribuído ao pico observado em 620°C . Em seguida ocorre redução do Fe^{2+} para Fe^0 após 800°C (ARANDIYAN *et al.*, 2012; GALLEGO *et al.*, 2013; GONZÁLEZ *et al.*, 2005). Portanto, a amostra LaFeO_3 não pode ser totalmente reduzida abaixo de 800°C , indicando que a força de ligação Fe-O é alta o suficiente para o ferro presente na amostra não ser reduzido completamente a ferro metálico (Fe^0), sendo a existência de ferro metálico na amostra LaFeO_3 excluída pelos resultados obtidos neste trabalho (PECCHI *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2009; ARANDIYAN *et al.*, 2012; GALLEGO *et al.*, 2013).

Ao comparar os perfis de TPR dos catalisadores com diferentes substituições de níquel e ferro, pode-se inferir que o primeiro pico da amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ em 260°C referente a redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} , desloca-se ligeiramente para temperaturas mais baixas quando comparado a amostra LaNiO_3 . Comportamento similar foi observado por Jahangiri e colaboradores (2013). Para a amostra $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ foi observado o primeiro pico de redução em 330°C , temperatura similar a amostra LaNiO_3 .

Entretanto, com a diminuição do teor de Ni, o segundo pico de redução ocorre em temperaturas maiores quando comparado com a LaNiO_3 , finalizando o consumo de hidrogênio em 600°C para a $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e em 640°C para $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, sendo ambas as temperaturas superiores a temperatura verificada para a amostra LaNiO_3 , igual a 580°C . O segundo pico está relacionado à redução das espécies Ni^{2+} para Ni^0 e Fe^{3+} para Fe^0 . O fato do segundo pico de redução finalizar o consumo de hidrogênio em temperaturas maiores está relacionado ao aumento do teor de ferro, que interage mais intensamente com a estrutura perovskita, dificultando a redução (JAHANGIRI *et al.*, 2013; ARANDIYAN *et al.*, 2012).

O segundo pico de redução referente às amostras $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, está relacionado a formação da liga entre o níquel e ferro (NiFe_2O_4), sendo a mesma uma espécie com menor redutibilidade quando comparada ao níquel. Dessa forma, quanto maior o teor de ferro na liga Ni-Fe, maior a resistência a redução. Comportamento similar foi encontrado na série $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ (ARANDIYAN *et al.*, 2012; DANTAS *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2009).

Com a diminuição do teor de Ni, o sinal referente ao H_2 também diminui, demonstrando que a redutibilidade da amostra é diretamente afetada pelo teor de Ni, devido à maior redutibilidade de Ni em comparação com Fe (FERREIRA *et al.*, 2000; JAHANGIRI, 2013).

Os perfis de TPR amostras da série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ são relatados na Figura 5.9, relacionando a temperatura e o consumo de H_2 . A substituição do níquel por cério na série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ influencia claramente na redutibilidade das amostras.

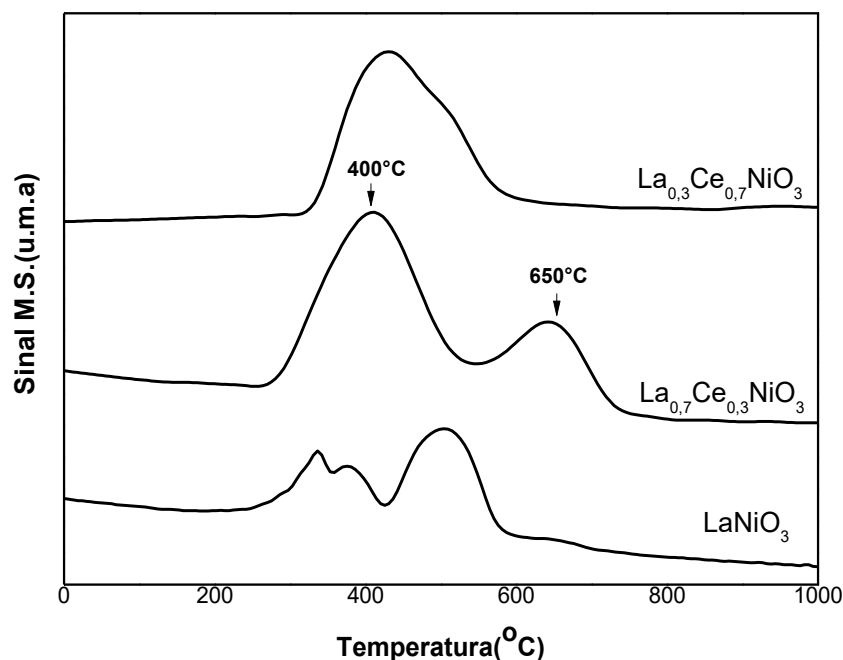


Figura 5.9. Perfis de TPR- H_2 da série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$.

A amostra $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ apresentou dois picos de redução bem nítidos. O primeiro pico com máximo em 400°C está relacionado a redução das espécie NiO . O segundo pico com o máximo em 650°C está relacionado com a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} (MANFRO *et al.*, 2010; LIMA *et al.*, 2012; SU *et al.*, 2014).

O perfil de TPR da amostra $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$ apresentou um largo pico englobando todos os processos de redução entre 300°C e 600°C . Como os resultados de DRX demonstram, com o aumento do teor de Ce na estrutura LaNiO_3 , as fases CeO_2 e NiO são as principais presentes nas amostras, sendo assim, esse pico pode ser atribuído ao processo de redução do Ni^{2+} para Ni^0 do óxido de níquel (NiO) e a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} do óxido de cério (CeO_2). A incorporação de Cério na rede perovskita levou à distorção da estrutura

LaNiO₃, como pode ser observado pelo DRX, facilitando a redução (YANG *et al.*, 2015; LIMA *et al.*, 2012; SU *et al.*, 2014).

Para ambas as amostras substituídas por cério, pode-se afirmar que o primeiro pico de redução teve um aumento significativo no sinal de hidrogênio quando comparado a amostra LaNiO₃. Esse fato é devido a formação das fases segregadas NiO e CeO₂ com o aumento do grau de substituição. Isso revela a importância das fases segregadas NiO e CeO₂ no perfil de TPR (GALLEGO *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2015). O sinal de consumo de hidrogênio, referente ao primeiro pico, é transferido para temperaturas mais baixas quando comparado com a amostra LaNiO₃. Esse comportamento é relacionado com a estabilidade das perovskitas.

A estabilidade da estrutura perovskita é determinada pelo tipo de cátion na posição A, bem como na posição B. Como o raio iônico do La³⁺ (136 pm) é maior quando comparado ao cério Ce⁴⁺ (114 pm) a substituição resulta numa diminuição da temperatura de redução. Estes resultados estão de acordo com a tendência discutida em trabalhos anteriores, observada onde a estabilidade da estrutura de perovskita aumenta com o aumento do tamanho do íon lantanídeo (GALLEGO *et al.*, 2009; MALUF, 2011; GHASDIA *et al.*, 2011). Com a substituição de La³⁺ por Ce⁴⁺, existe uma tendência nas espécies de Ni³⁺ passarem para Ni²⁺ em função da manutenção da eletroneutralidade do óxido tipo perovskita, facilitando assim a redução.

5.1.5 DRX com Variação de Temperatura (DRXT)

Para avaliar a estabilidade das amostras e investigar a mudança ou formação de novas fases, foi realizado o DRX com variação de temperatura utilizando atmosfera redutora (30ml/min de H₂ 5%/He). O critério para escolha das temperaturas de análise foi baseado nos perfis de TPR das respectivas amostras, observando as temperaturas de maior consumo de hidrogênio.

Para a amostra LaNiO₃ apresentada na Figura 5.10 o padrão de difração para as temperaturas 530°C e 670°C apresentou ser próximo do óxido

de lantânio (La_2O_3) puro em $26,2^\circ$; $29,9^\circ$; $39,5^\circ$; $46,1^\circ$; $51,8^\circ$; $55,4^\circ$ e $75,1^\circ$ referentes aos planos (100), (011), (012), (110), (010), (112) e (122), sendo que em 530°C e 670°C pode ser observado níquel metálico no perfil de DRX em $44,5^\circ$ e $78,1^\circ$ referente aos planos (111) e (220).

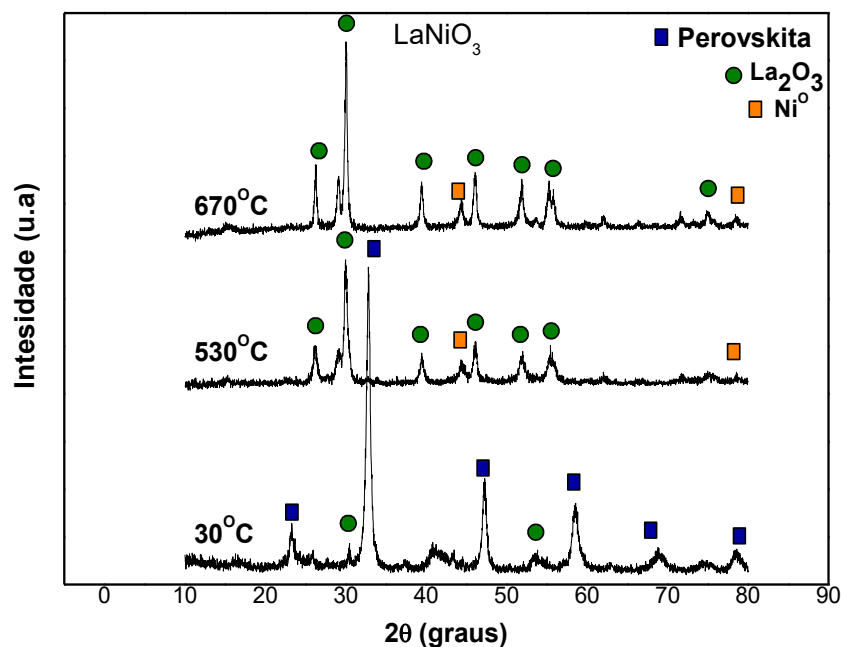


Figura 5.10. Difratogramas da amostra LaNiO_3 .

Conforme a análise da Figura 5.10, é possível afirmar que a estrutura perovskita foi destruída para formar níquel metálico suportado em La_2O_3 , sendo a transformação LaNiO_3 para $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ ocorreu nas temperaturas de 530°C e 670°C . Essa observação está de acordo com a literatura (CUI *et al.*, 2009; MANFRO *et al.*, 2010; LIMA *et al.*, 2012). Estes resultados estão de acordo com TPR da amostra, evidenciando que o níquel é totalmente redutível até 800°C , como observado nos resultados de TPR. Os difratogramas mostram que NiO foi completamente reduzido a Ni^0 (JCPDS 4-850), com picos de difração em $2\theta = 44,5^\circ$, e $51,8^\circ$, correspondente a (111) e (200) planos, respectivamente. Assim, a ativação da amostra com redução a temperatura de 800°C proporciona a obtenção da fase ativa, como pode ser observado pelos resultados na Figura 5.10 (CUI *et al.*, 2009; MANFRO *et al.*, 2010; LIMA *et al.*, 2012).

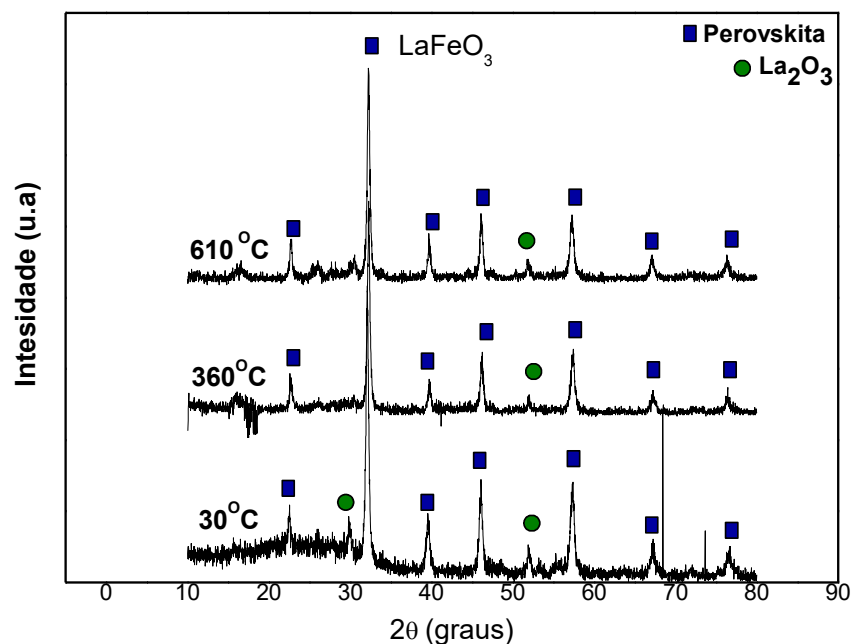


Figura 5.11. Difratomogramas da amostra LaFeO₃.

As amostras LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O₃ e LaFeO₃ foram reduzidas nas temperaturas de 510°C, 760°C e 360°C, 610°C respectivamente, sendo que ambas as amostras após a redução em diferentes temperaturas, apresentaram padrões de difração semelhantes com a amostra não reduzida como observado na Figuras 5.12 e 5.11. Não foi possível identificar fases metálicas de níquel ou ferro, mostrando que a temperatura de redução de 1000°C utilizada como máxima no TPR bem como a temperatura de 800°C para reduzir as amostras antes do teste catalítico não é suficiente para redução completa das amostras. Como resultado, estes dois catalisadores tendem a ter baixa atividade, uma vez que nenhuma fase metálica foi observada para catalisadores nas respectivas condições reacionais (LIMA *et al.*, 2012).

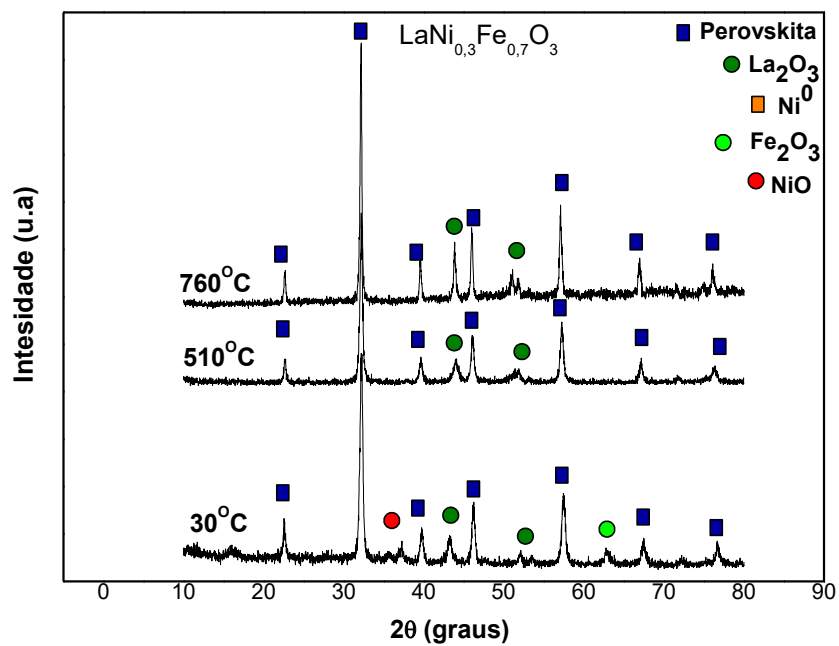


Figura 5.12. Difratomogramas da amostra $\text{LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$.

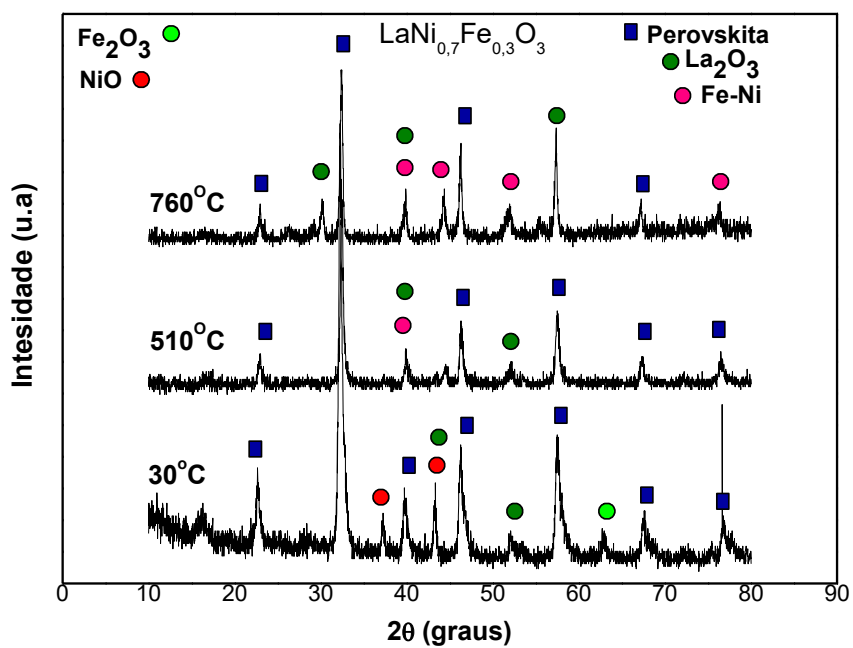


Figura 5.13 Difratomogramas da amostra $\text{LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$.

A amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ foi reduzida nas temperaturas 510°C e 760°C . Com base na Figura 5.13, é detectável a formação da liga Ni-Fe, sendo observado um aumento desta fase com o aumento da temperatura de análise. Foi verificado ao se aumentar a temperatura, um aumento do surgimento da fase La_2O_3 enquanto os picos referentes a estrutura perovskita não são mais observados ou ocorre uma diminuição na intensidade dos mesmos. Dessa forma, pode-se propor que ocorre uma transformação parcial da estrutura perovskita LaNiO_3 para Ni-Fe/ La_2O_3 , sendo esta observação de acordo com o resultado de TPR encontrado para a amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ nessa faixa de temperatura.

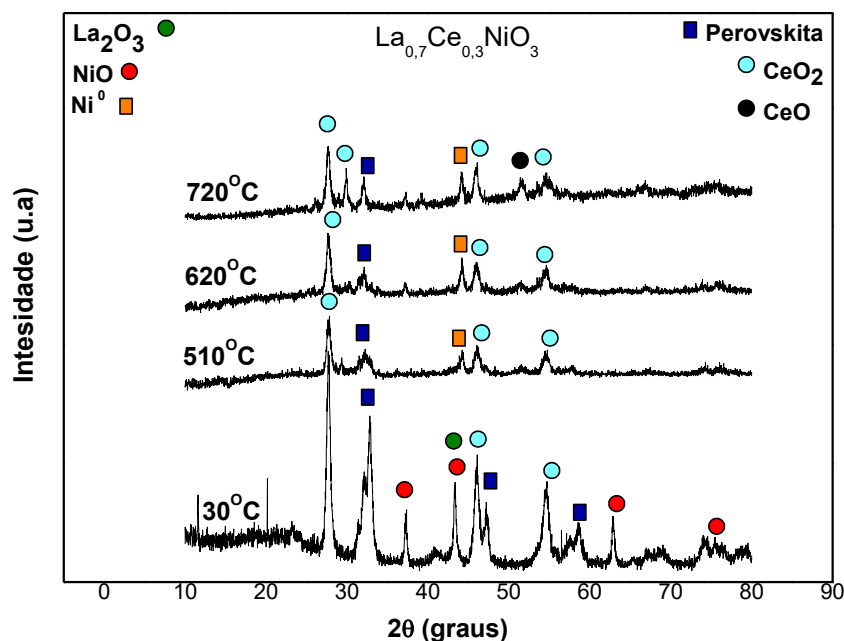


Figura 5.14 Difractogramas da amostra $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$.

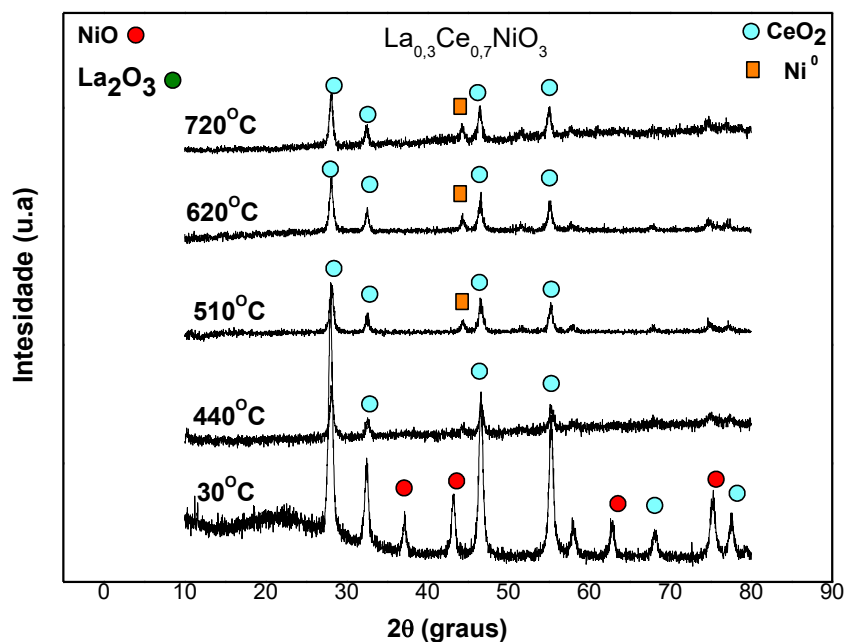


Figura 5.15 Difratoogramas da amostra $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$.

Nas amostras parcialmente substituídas contendo cério $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$ observadas nas Figuras 5.14 e 5.15 reduzidas a temperatura de 510°C , 620°C , 720°C e 440°C , 510°C , 620°C , 720°C foi observada certa mudança, quando comparado com os precursores não reduzidos. Houve o rearranjo do NiO a Ni^0 como confirmado pelo DRX. Para a amostra $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ foi detectado um pico de difração referente a fase CeO , evidenciando redução de uma parte da amostra de $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{2+}$. Porém, pode-se admitir que a maior parte do cério em qualquer temperatura analisada permanece na forma de CeO_2 , como pode ser observado nos difratoogramas das duas amostras contendo cério reduzidas (CUI *et al.*, 2009).

Para a amostra $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$ nas temperaturas de 510°C , 620°C , 720°C , foi verificado a presença do níquel metálico bem como a presença do CeO_2 como fase predominante. Assim, pode-se propor que em tais temperaturas a amostra terá níquel metálico disperso tanto em óxido de cério como óxido de lantânio ($\text{Ni}^0/\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$).

5.1.6 Área Superficial Específica (Método B.E.T.)

A área de superfície BET de todos os óxidos do tipo perovskita é muito baixa ($<10,0 \text{ m}^2/\text{g}$), sendo isso uma característica inerente desses materiais (LIMA *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2015; ARANDIYAN *et al.*, 2012; GHASDIA *et al.*, 2011; JAHANGIRI *et al.*, 2013; PEÑA e FIERRO, 2001). Área superficial específica dos precursores preparados foram medidos por fisiossorção de N_2 , sendo os valores observados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Áreas superficiais específicas das amostras.p-0

Amostra	Área BET (m^2/g)
LaNiO₃	8.0
LaFeO₃	13.7
LaNi_{0.7}Fe_{0.3}O₃	8.2
LaNi_{0.3}Fe_{0.7}O₃	6.5
La_{0.3}Ce_{0.7}NiO₃	13.3
La_{0.7}Ce_{0.3}NiO₃	8.5

A baixa área de superfície é devido à síntese a altas temperaturas exigidas para que a cristalização da estrutura perovskita. Foi também relatado que a área superficial específica da perovskita diminui com o aumento da temperatura de calcinação (YANG *et al.*, 2015).

Para a série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, comparando-se o valor da área BET das amostras substituídas por ferro e da amostra LaNiO_3 , pode-se afirmar que os valores são próximos, com certa tendência de diminuição (PECCHI *et al.*, 2008). Para a amostra LaFeO_3 , o valor obtido da área BET é superior a todas as outras amostras em estudo. Essa afirmação pode ser feita pelo fato da amostra LaNiO_3 apresentar um o perfil característico da fase romboédrica, enquanto LaFeO_3 , demonstrou o perfil da fase ortorrômbica. Como observado nos resultados de DRX, o pico de maior intensidade, característico da estrutura perovskita, muda para regiões de menor ângulo quando níquel é substituído por ferro, deslocando lentamente os picos de difração para a esquerda como observado na Figura 5.5 pela redução da distância interplanar da amostra LaFeO_3 para LaNiO_3 pela adição do níquel, sendo que a amostra LaNiO_3 tende ter uma área superficial menor quando comparado a LaFeO_3 (OEMAR, 2013; ARANDIYAN *et al.*, 2012;

CHEN *et al.*, 2009). Comportamento semelhante foi relatado por Pecchi (2008) e Gallego (2013).

Para as amostras contendo cério, pode-se notar um aumento da área superficial específica com o aumento do teor de cério quando comparado com a amostra LaNiO_3 (SU *et al.*, 2014; CUI *et al.*, 2015). Pode-se observar que o valor das amostras LaNiO_3 e $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{NiO}_3$ são próximos. Isso pode ser afirmado pela análise de DRX que mostra a estrutura perovskita conservada para o grau de substituição $x = 0,3$ na série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$. Porém, existe um aumento considerável para a amostra $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{NiO}_3$ em função do aumento do teor da fase CeO_2 , como observado nos resultados de DRX. As considerações feitas para a série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ foram semelhantes as observadas para as séries $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ (XIANG *et al.*, 2013; GHASDIA *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012). Os resultados encontrados na literatura mostram também que a substituição de lantânio por cério afeta a área superficial de forma significativa com o grau de substituição de lantânio por cério igual ou maior que $x = 0,4$ (MALUF e ASSAF, 2012).

5.1.7 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

A análise de microscopia foi realizada em três resoluções diferentes como pode ser observado nas Figuras 5.16 á 5.20, com o objetivo de avaliar a morfologia das camadas próximas da superfície das amostras calcinadas a 800°C .

De acordo com as Figuras 5.16 e 5.17, pode-se afirmar que para a resolução de 50x a morfologia das amostras LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ se mostrou semelhante, porém com certa tendência de uma morfologia desagregada com o aumento do teor de ferro. Isso é devido a formação das fases segregadas La_2O_3 , NiO e Fe_2O_3 identificadas no DRX (ARANDIYAN *et al.*, 2012).

Para as amostras $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{NiO}_3$ com resolução de 50x observada na Figura 5.18, nota-se uma diferença na morfologia e aglomeração das partículas quando comparado com a amostra LaNiO_3 . Isso ocorre em função da formação do CeO_2 com o aumento do teor de cério na série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$, sendo essa fase predominante para a amostra $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{NiO}_3$ como comprovam as análises de DRX realizadas. Com o aumento do teor de cério, existe uma tendência a separação das fases CeO_2 , NiO e La_2O_3 (YANG *et al.*, 2015; SU *et al.*, 2014). Tal comportamento foi observado por Xiang e colaboradores (2013) na série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ onde existia a tendência de separação das fases CeO_2 e Fe_2O_3 .

Para as amostras LaNiO_3 e LaFeO_3 observadas na Figura 5.16, pode-se observar uma distribuição de tamanho de grão uniforme e partículas homogêneas semelhantes. Porém, pode-se afirmar que visivelmente existe maior formação de cavidades na amostra LaFeO_3 quando comparada a LaNiO_3 . Essa afirmação pode ser confirmada pela análise de BET realizada, sendo a área da amostra LaFeO_3 superior a LaNiO_3 .

Para a amostra $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{NiO}_3$ com resolução 500x e 1500x observada na Figura 5.20, pode-se afirmar que as cavidades (buracos) formados durante calcinação, deve-se à decomposição dos nitratos com a eliminação de NO_2 e CO_2 como observado na Equação 28. Assim, a presença dos respectivos nitratos como precursores dos metais utilizados nas amostras, favorece a geração das cavidades observadas (ARANDIYAN *et al.*, 2012; JAHANGIRI *et al.*, 2013)

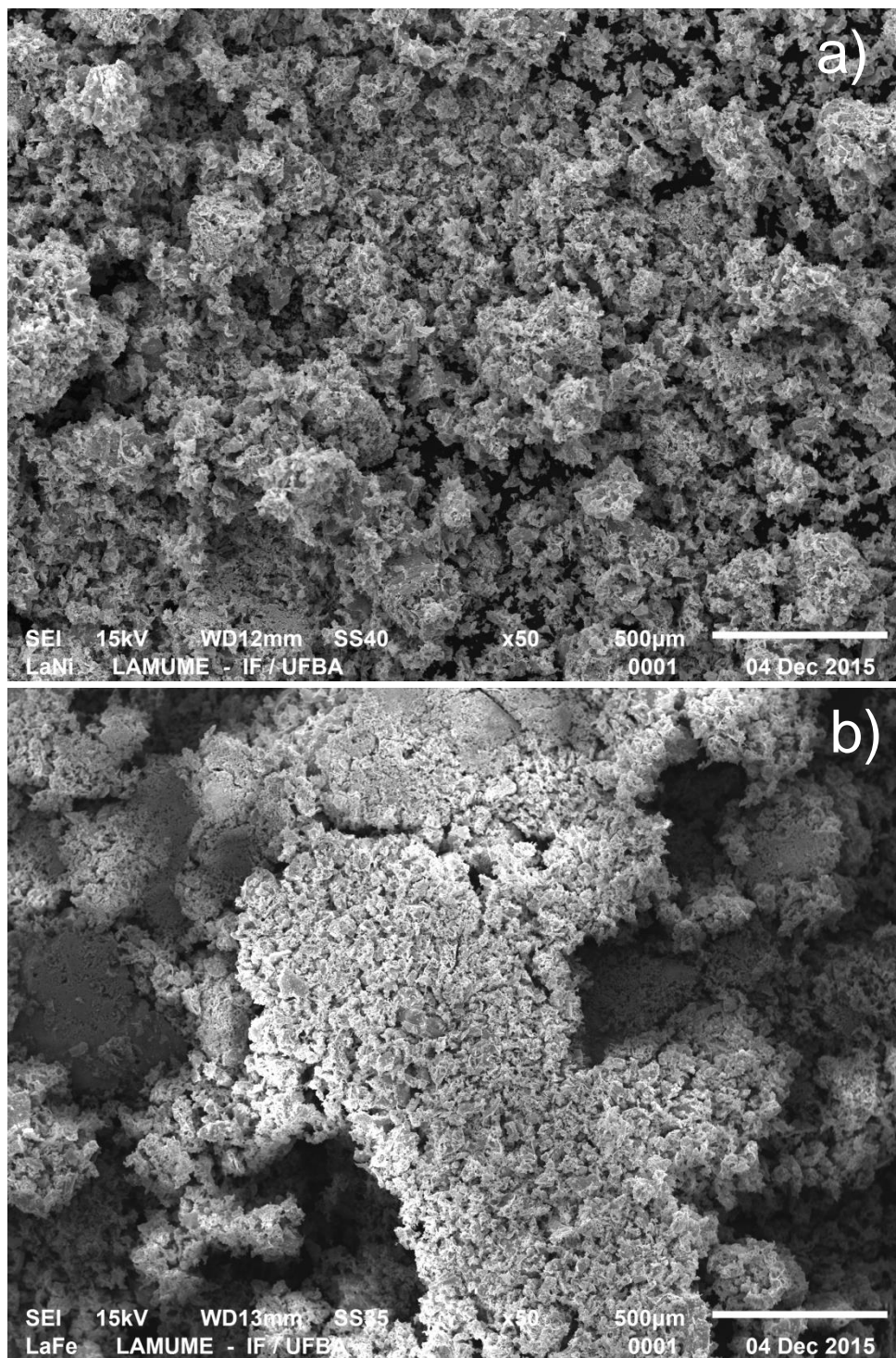


Figura 5.16. Micrografias com x50 : a) LaNiO₃ e b) LaFeO₃.

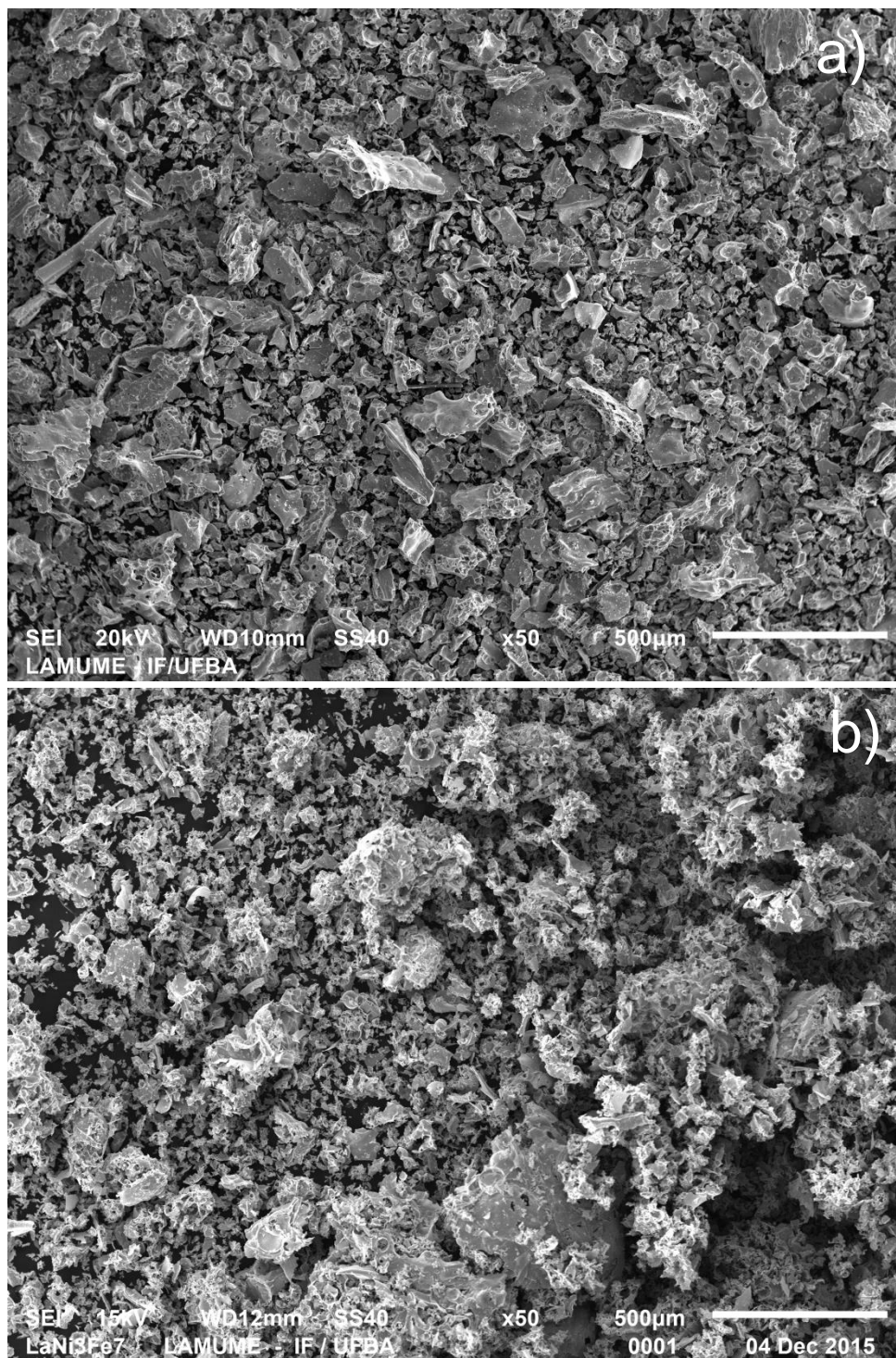


Figura 5.17. Micrografias com x50 : a) $\text{LaNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ e b) $\text{LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$.

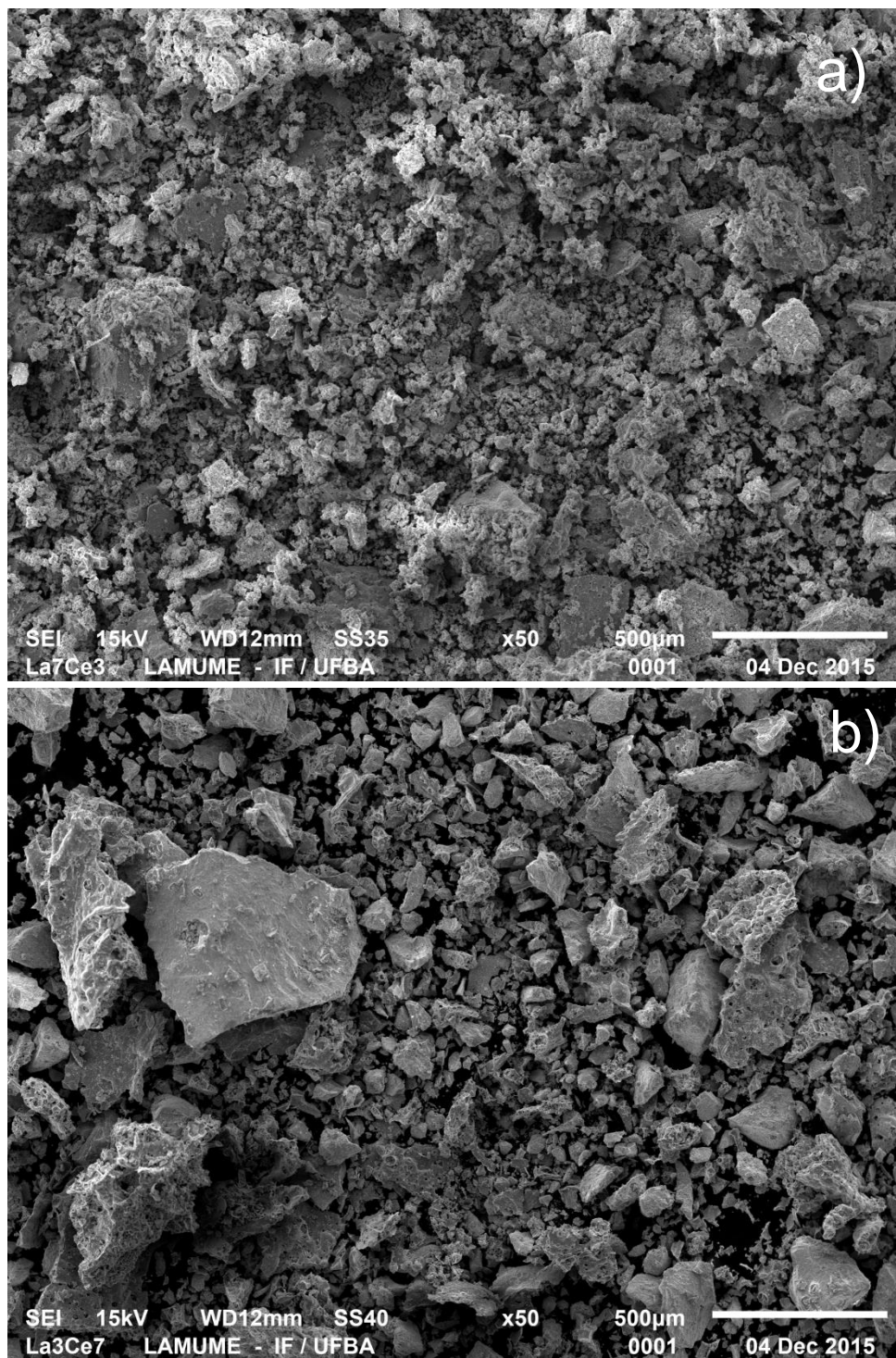


Figura 5.18 - Micrografias com x50 : a) $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{NiO}_3$ e b) $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{NiO}_3$.

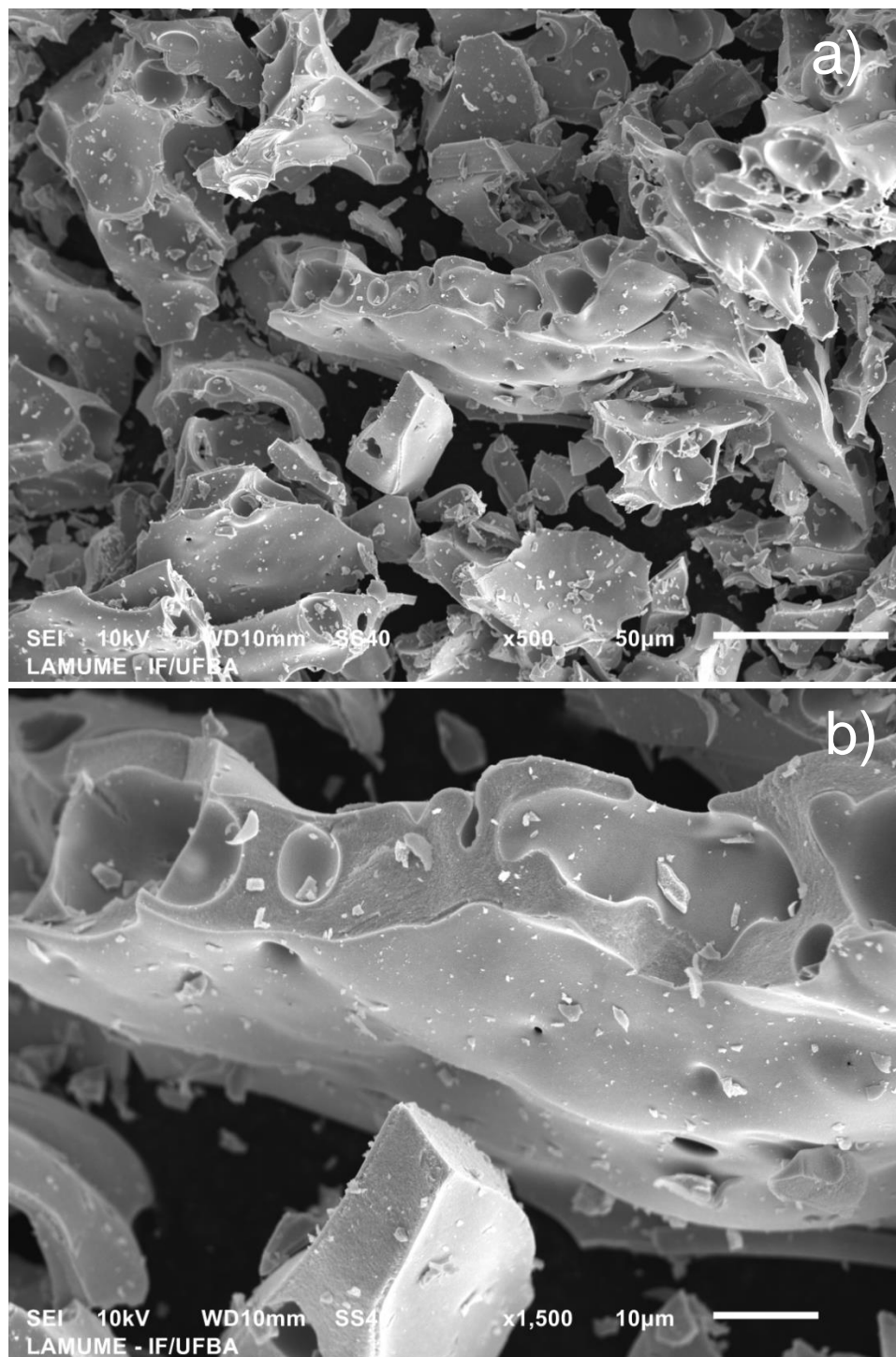


Figura 5.19 Micrografias da amostra $\text{LaNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$: a) $\times 500$ e b) $\times 1500$.

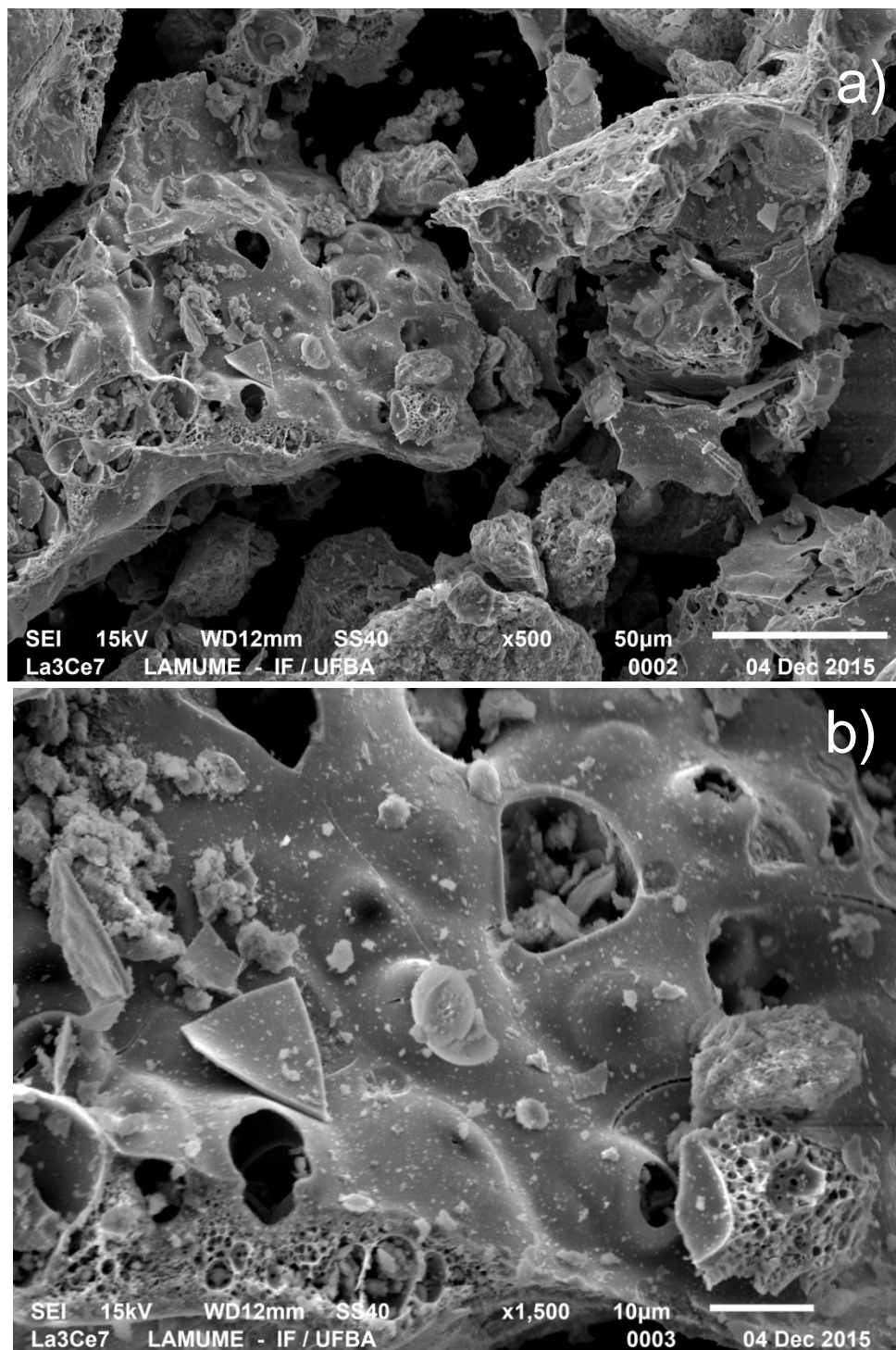


Figura 5.20. Micrografias da amostra $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$: a) x500 e b) x1500.

5.2. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

5.2.1 Reação Homogênea

Para avaliação do efeito da utilização das amostras na Oxi-CO₂, foi realizado uma reação homogênea (sem catalisador) em função da temperatura, como apresentado na Figura 5.21. Observa-se que a temperatura inicial de consumo dos reagentes (CH₄+O₂) é de 780°C, com formação de H₂O, CO e CO₂, indicando a ocorrência da reação de combustão total do CH₄. Em 850°C é observado formação significativa de H₂, indicando o início da reforma do CH₄. Para análise do efeito catalítico, foi escolhida a temperatura de 800°C, e os fluxos dos gases reagentes foram mantidos.

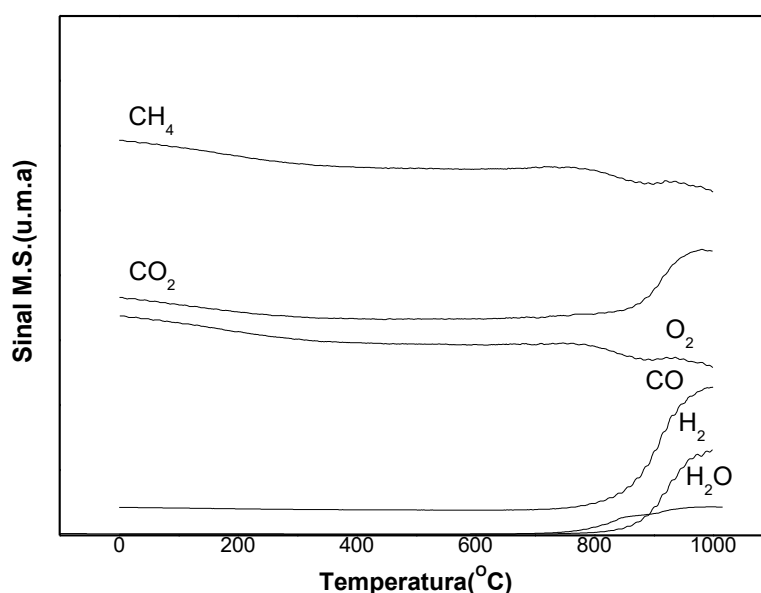


Figura 5.21.— Reação Homogênea de Conversão do CH₄ em função da temperatura. Fluxo de reagentes de 40mLmin⁻¹ de CH₄, 20mLmin⁻¹ de CO₂ e 10mLmin⁻¹ de O₂.

5.2.2 Reação Superficial a Temperatura Programada com Alimentação de CH₄/CO₂/O₂ (TPSR)

As análises de reação superficial à temperatura programada (TPSR) da série La_{1-x}Ce_xNiO₃ e LaNi_{1-x}Fe_xO₃ foram realizadas em duas condições de fluxo dos reagentes, com o fluxo total de 70mL.min⁻¹ e 50mL.min⁻¹, com objetivo de avaliar o efeito do metano na formação de espécies carbonáceas, bem como na razão H₂/CO. A quantidade de massa utilizada foi constante em todas as análises. Pode ser observado nas Figuras 5.22 até 5.27 os perfis de TPSR das amostras La_{1-x}Ce_xNiO₃ e LaNi_{1-x}Fe_xO₃ com fluxo de 40mL.min⁻¹ de CH₄, 20mL.min⁻¹ de CO₂ e 10mL.min⁻¹ de O₂.

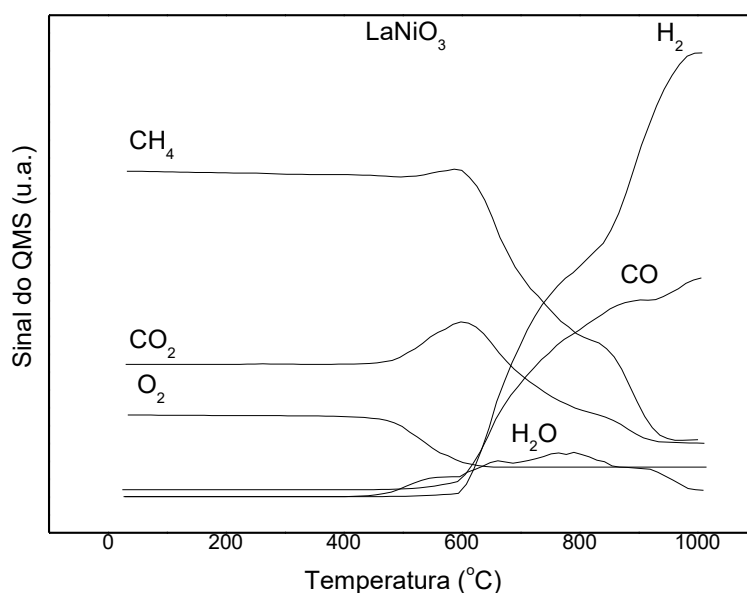


Figura 5.22 - Perfil de TPSR da perovskita LaNiO₃. Fluxo de reagentes: 40mL.min⁻¹ de CH₄, 20mL.min⁻¹ de CO₂ e 10mL.min⁻¹ de O₂.

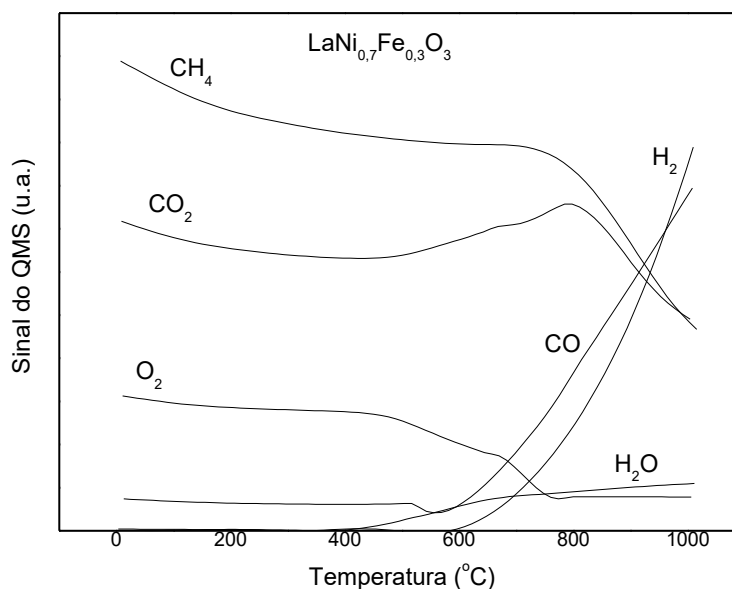


Figura 5.23 - Perfil de TPSR da perovskita LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃. Fluxo de reagentes: 40mL.min⁻¹ de CH₄, 20mL.min⁻¹ de CO₂ e 10mL.min⁻¹ de O₂.

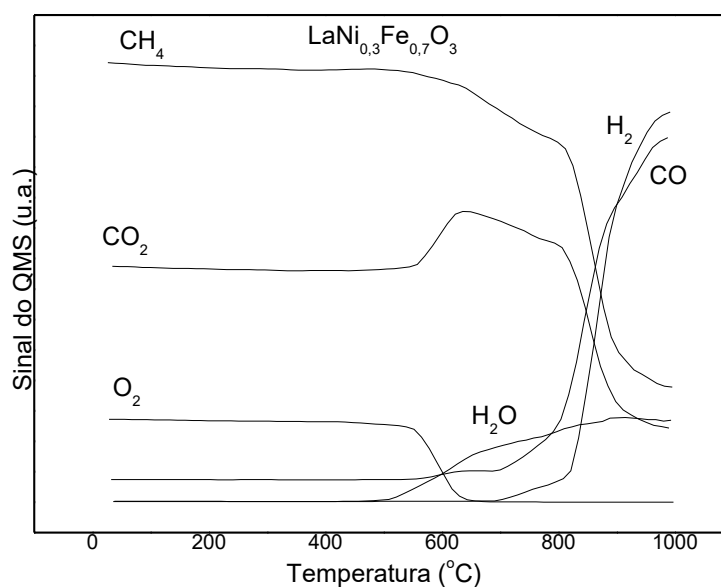


Figura 5.24 - Perfil de TPSR da perovskita LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O₃. Fluxo de reagentes: 40mL.min⁻¹ de CH₄, 20mL.min⁻¹ de CO₂ e 10mL.min⁻¹ de O₂.

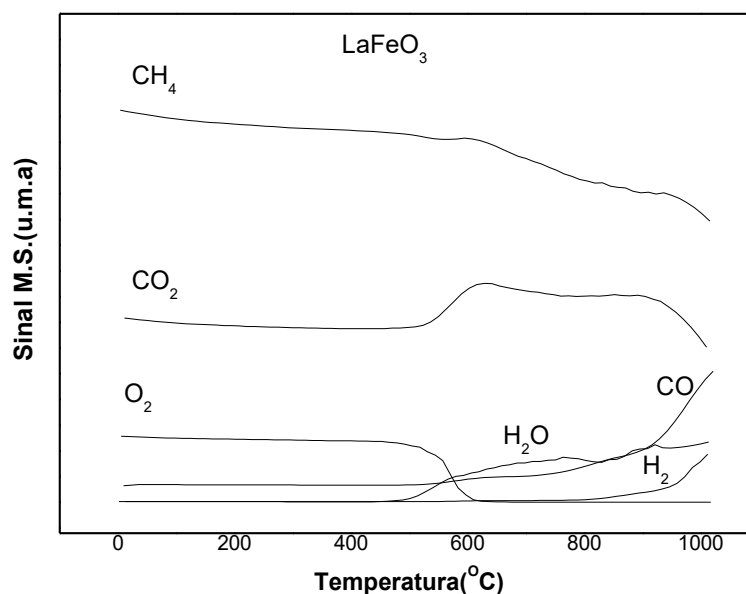


Figura 5.25 - Perfil de TPSR da perovskita LaFeO_3 . Fluxo de reagentes: $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 , $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 e $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2 .

Analisando os perfis obtidos para todas as amostras é possível perceber o consumo dos reagentes ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$) e formação dos produtos ($\text{H}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$). Inicialmente, em temperaturas mais baixas entre 450°C e 650°C , ocorre as reações de combustão (parcial e total) do CH_4 , com formação de CO_2 , CO e H_2O . Em temperaturas mais altas entre 480°C e 850°C , pode-se observar a formação de CO de forma mais significativa e intensa, bem como a formação H_2 .

A amostra $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$ demonstrou ser a mais ativa, com a menor temperatura (460°C) de início de reação, sendo que a amostra LaFeO_3 apresentou a maior temperatura (520°C) de consumo de reagentes entre todas as amostras avaliadas. Para a amostra LaFeO_3 a formação de H_2 foi observada em 830°C , onde o sinal do CO foi mais intenso quando comparado ao H_2 . Conforme os resultados obtidos na análise de TPR para a amostra LaFeO_3 , a redução do Fe^{3+} é iniciada em 800°C , não sendo observada a formação de nenhuma fase metálica até 1000°C . Sendo assim, a baixa atividade é atribuído a ausência da fase metálica, que é necessária para a adsorção e ativação dos

reagentes. Resultados semelhantes foram encontrados por Jahangiri e colaboradores (2013) e Arandiyán e colaboradores (2012).

Em todas as amostras analisadas, ocorre a formação de CO simultaneamente ao consumo dos reagentes, porém a formação de H₂ só ocorre em temperaturas mais elevadas. Para as amostras LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃ e LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O₃ houve consumo dos reagentes nas temperaturas de 430°C e 500°C, sendo a formação de H₂ observada nas temperaturas de 610°C e 700°C. Pode-se observar uma redução na atividade com a adição de ferro na estrutura LaNiO₃. Como observado nos resultados de TPR, o aumento do teor de ferro, dificulta a redução do Ni²⁺ para Ni⁰, pois o ferro interage mais fortemente na rede estrutural da perovskita LaNiO₃, em função da alta energia de ligação Fe-O. Assim, existe uma diminuição significativa da fase metálica do níquel disponível para a adsorção e ativação dos reagentes, reduzindo assim a atividade.

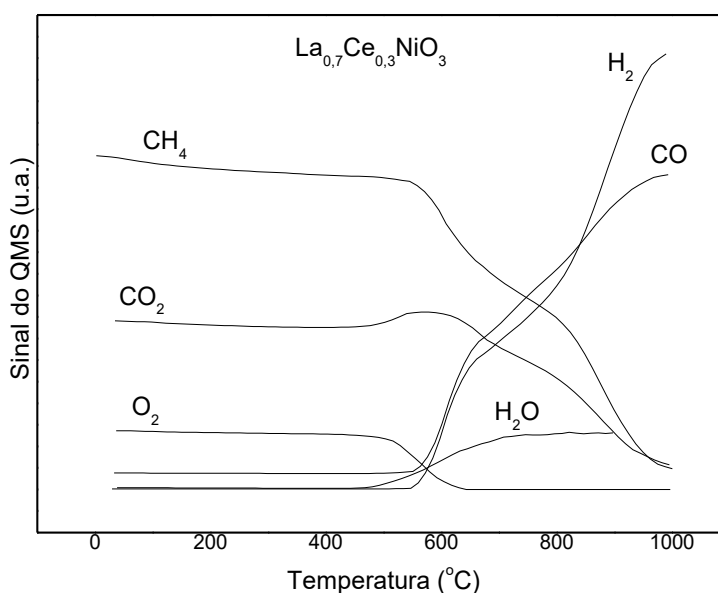


Figura 5.26 - Perfil de TPSR da perovskita La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃. Fluxo de reagentes: 40mL.min⁻¹ de CH₄, 20mL.min⁻¹ de CO₂ e 10mL.min⁻¹ de O₂.

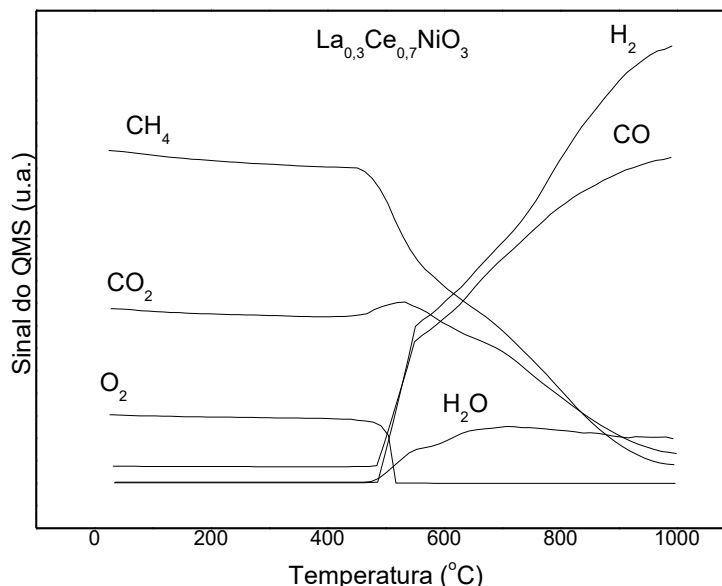


Figura 5.27 - Perfil de TPSR da perovskita $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$. Fluxo de reagentes: $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 , $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 e $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2 .

As amostras $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ e LaNiO_3 apresentaram formação de H_2 nas temperaturas de 480°C , 560°C e 590°C respectivamente. Essa observação demonstra que a adição de cério na estrutura do LaNiO_3 aumenta a seletividade a hidrogênio na Oxi- CO_2 . Yang e colaboradores (2015) propuseram que o cério não só promove a dissociação sequencial do CH_4 a superfície do catalisador em CH ($\text{CH}_4/\text{CH}_3/\text{CH}_2/\text{CH}$) e hidrogênio, mas também fornece mais átomos de oxigênio para reagir com CH, formando CHO. Então, CHO é dissociado a CO e H_2 . Partindo do mecanismo proposto por Yang e colaboradores (2015) para reações de reforma do metano, pode-se afirmar que o cério facilita a produção de H_2 como foi verificado nas análises de TPSR.

Para compreender a influência do metano na composição do gás de síntese, bem como na formação de espécies carbonáceas na superfície do catalisador, foi realizada modificação nas condições de reação, sendo o fluxo da alimentação do metano reduzido pela metade, passando o fluxo total de $70\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Na Figura 5.28 é observado o perfil de TPSR da amostra LaNiO_3 com fluxo de $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 , $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 e $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2 .

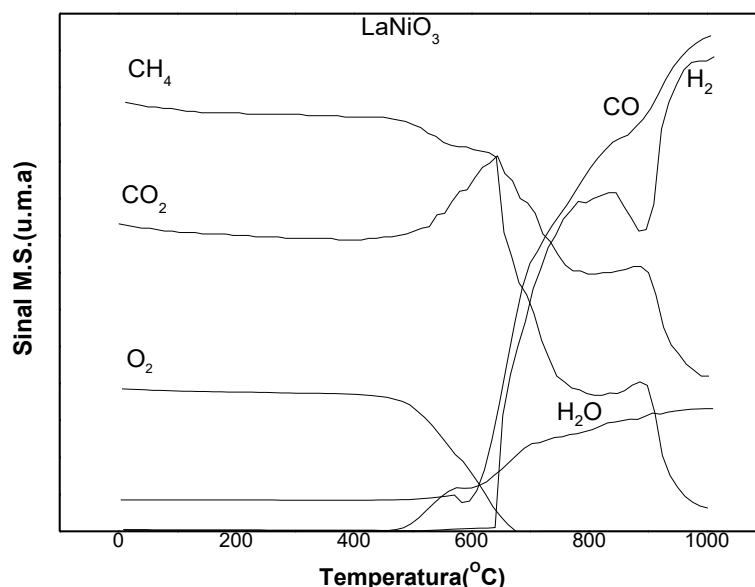


Figura 5.28 – Perfil de TPSR da perovskita LaNiO_3 . Fluxo de reagentes: $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 , $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 e $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2 .

A redução do teor do CH_4 na alimentação não alterou o perfil reacional, sendo o consumo dos reagentes e formação dos produtos ocorreram de forma semelhante ao TPSR mostrado na Figura 5.22, Comprovando que o mecanismo de reação não é modificado em função do fluxo reacional, e as etapas continuam sendo as mesmas: combustão a baixas temperaturas seguida de reforma a temperaturas mais elevadas. Com relação à atividade, analisando-se os perfis de TPSR, é verificado que a temperatura de início da reação diminuiu de forma significativa com a diminuição do fluxo do CH_4 . Como o CH_4 é a única fonte de H_2 no sistema, o H_2 pode estar sendo produzido, mesmo que em pequena quantidade, e consumido imediatamente na redução dos sítios metálicos que já tenham sido reoxidados ao longo da análise ou consumido rapidamente em reações paralelas como na reação reversa de deslocamento gás-água. No TPSR analisado com diminuição do fluxo do CH_4 , foi observado que o sinal do CO e H_2 ficaram próximos, indicando uma diminuição da razão H_2/CO no sistema reacional, alterando a composição do gás de síntese quando comparado ao sistema com fluxo total de $70\text{mL}/\text{min}$.

As análises de TPSR sugerem que a temperatura para obtenção do gás de síntese para o sistema em estudo, está diretamente ligado ao teor de La/Ce e Ni/Fe das amostras utilizadas. Todos os resultados indicam que a combustão total do metano ocorre em temperaturas mais baixas, sendo que as reações de reforma do CH₄ com CO₂ e a vapor ocorrem em temperaturas mais elevadas. Dessa forma, pode-se concluir que o mecanismo geral não se altera com a variação do fluxo do metano, bem como o teor de La/Ce e Ni/Fe nas amostras em estudo.

Comparando o perfil de TPSR da amostra LaFeO₃ com a reação homogênea, pode-se observar que as temperaturas de formação do gás de síntese para as duas análises são próximas. No perfil da amostra LaFeO₃, pode-se notar a combustão total do metano, sendo que na reação homogênea, não foi verificado tal comportamento. Assim, pode-se propor que a formação de H₂ está diretamente relacionada com a existência do níquel metálico (Ni⁰) onde ocorre a dissociação do metano em moléculas de H₂. A formação do CO, CO₂ e H₂O a partir da combustão total do metano, provavelmente está relacionada ao óxido LaFeO₃.

5.2.3. Testes Catalíticos de longa duração 10 h

Os resultados de atividade catalítica são expressos na conversão do metano e dióxido de carbônico, como observado na Figura 5.29. Os testes catalíticos foram conduzidos com duração de 10h para as amostras das séries La_{1-x}Ce_xNiO₃ e LaNi_{1-x}Fe_xO₃. A amostra LaFeO₃ não foi utilizada no teste, em função de sua baixa atividade encontrada na análise de TPSR. As amostras contendo cério foram mais ativas quando comparado as amostras contendo ferro. Isso indica que a substituição pelo cério contribui para o aumento da atividade, sendo que no caso do ferro, a substituição do níquel pelo ferro proporcionou considerável perda de atividade, à medida que o mesmo é introduzido na estrutura perovskita. Foi observado que conversão do CH₄ para as amostras utilizadas depende do teor de Ce e Fe, sendo a ordem de atividade igual á La_{0,3}Ce_{0,7}NiO₃ > LaNiO₃ > La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ > LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃ > LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O₃.

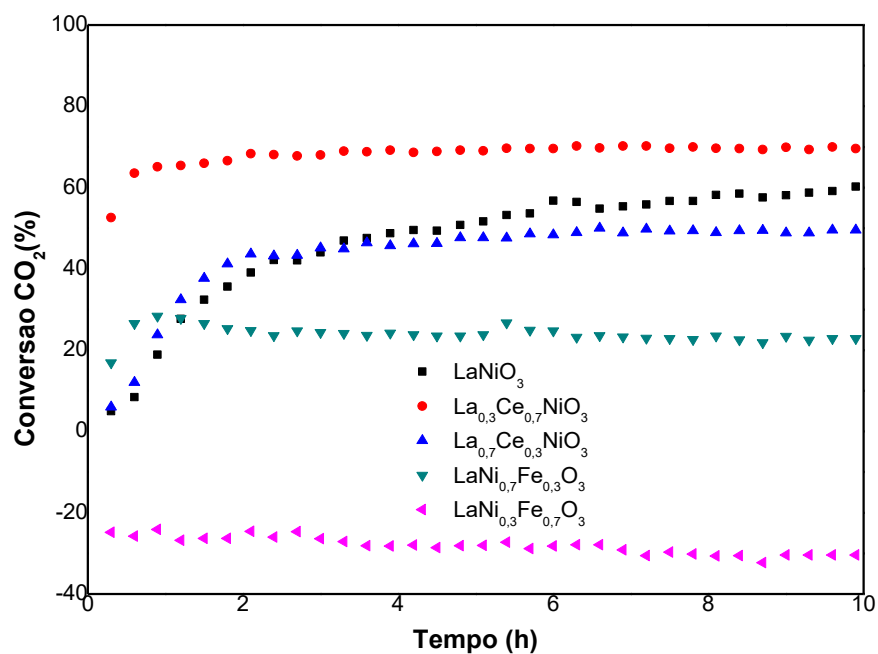
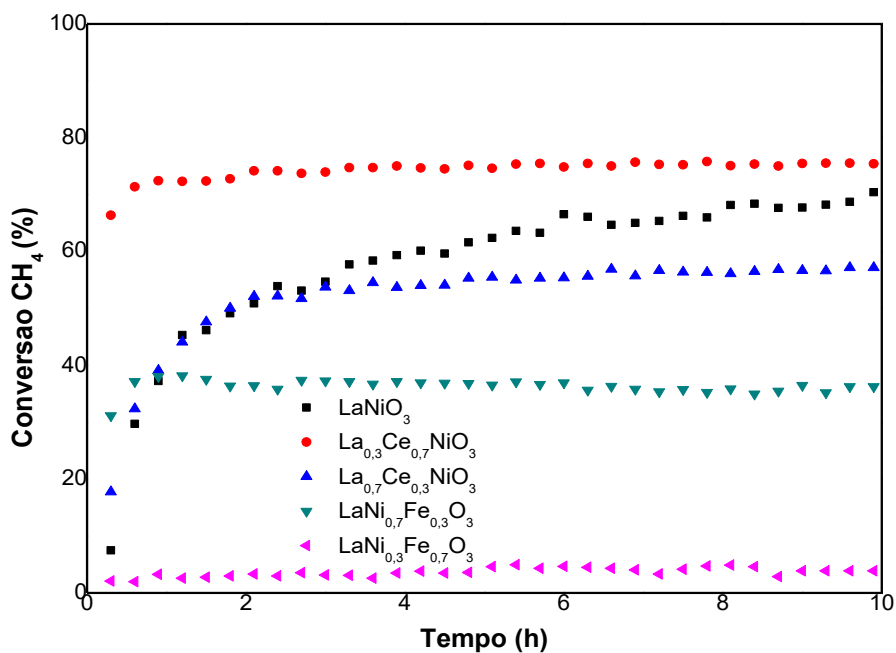


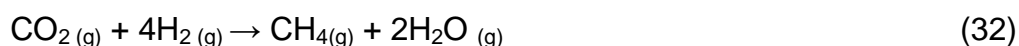
Figura 5.29 – Conversão do CH_4 e CO_2 das séries $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

A amostra LaNiO_3 , apresentou conversão inicial em torno de 30%, sendo sua conversão final de 70% como pode ser observado na Figura 5.29,

indicando ser um catalisador promissor e com tendência de aumento na conversão do CH₄. A elevada atividade da LaNiO₃ pode ser explicado pela formação de pequenas partículas de níquel pelo tratamento redutivo adequado, proporcionando uma interação adequada entre a fase La₂O₃ e a ativa fase (Ni⁰), melhorando a atividade catalítica e estabilidade térmica, como observado nos resultados de DRXT (JAHANGIRI, 2013; ARANDIYAN *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2015).

A amostra La_{0,3}Ce_{0,7}NiO₃ apresentou o maior valor de conversão do CH₄ e CO₂, sendo respectivamente igual a 75% e 69%. Conforme os resultados de DRX comprovam, ocorre um aumento da fase CeO₂ bem como da fase NiO, não sendo mais observado a estrutura perovskita. Sendo assim, como observado nos resultados de DRXT, após o tratamento redutivo, é observado níquel metálico disperso em óxido de cério e óxido de lantânio (Ni⁰/CeO₂/La₂O₃) proporcionando maior atividade a amostra quando comparado as perovskitas LaNiO₃ e La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃. Como pode ser observado na análise de BET, a amostra La_{0,3}Ce_{0,7}NiO₃ teve o maior valor de área superficial quando comparado as outras amostras utilizadas no teste, indicando um aumento do acesso dos reagentes aos respectivos sítios ativos.

Como observado na Figura 5.29, as conversões a CH₄ e CO₂ apresentaram valores constantes após 2 h de reação, sendo a conversão a CH₄ superior quando comparado ao CO₂ para todas as amostras. Na amostra La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃, a conversão do CH₄ foi 56 %, valor menor quando comparado a amostra LaNiO₃. Uma explicação proposta por Yang e colaboradores (2015) para a redução da conversão do CH₄ com certo grau de substituição na série La_{1-x}Ce_xNiO₃ é a ocorrência da reação de metanação (Equação 32), reduzindo a conversão do CH₄.



Para as amostras contendo cério, pode-se propor que as moléculas de CO₂ são inicialmente adsorvidas em centros básicos e em seguida, dissociados no Ce₂O₃ para formar CO e CeO₂, como observado na Equação 11. Esta reação

envolve transporte de oxigênio quando o CO_2 é dissociado em CO e O , e o oxigênio atômico é transferido para oxidar o óxido de cério. Em seguida, CeO_2 gaseifica ativamente os depósitos de carbono produzidos pelo CH_4 sobre a superfície do catalisador, regenerando novamente o óxido Ce_2O_3 , minimizando ou evitando a desativação do catalisador como observado na Equação 12. Isso ocorre em função da alta propriedade redox do cério, sendo que o ciclo redox entre as espécies $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ocorre facilmente, liberando e armazenando oxigênio (SU, 2014; CUI *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2015).



Para as amostras $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ a conversão ficou em 38% e 5% assim, onde fica evidente que a adição de Fe na estrutura LaNiO_3 reduz de forma significativa a atividade do catalisador. Como observado nos resultados de TPR, o aumento do teor de ferro, dificulta a redução do Ni^{2+} para Ni^0 , pois o ferro interage mais fortemente com a estrutura perovskita quando comparado ao níquel. Dessa forma, existe uma redução significativa da fase metálica do níquel disponível para a adsorção e ativação dos reagentes, reduzindo assim a atividade.

Em comum aos dois sistemas com La/Ce e Ni/Fe, pode-se afirmar que a fase ativa referente aos sítios metálicos se restringem ao níquel metálico e a liga entre o níquel e ferro (Ni-Fe). Isso pode ser afirmado pelas análises de DRXT bem como as análises de TPR, não sendo identificado a formação de fase metálica do cério ou ferro até a temperatura de 1000°C.

Em relação às seletividades à H_2 , as amostras $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ e LaNiO_3 apresentaram o mesmo valor, 63%, após as 10h de reação como observado na Figura 5.30.

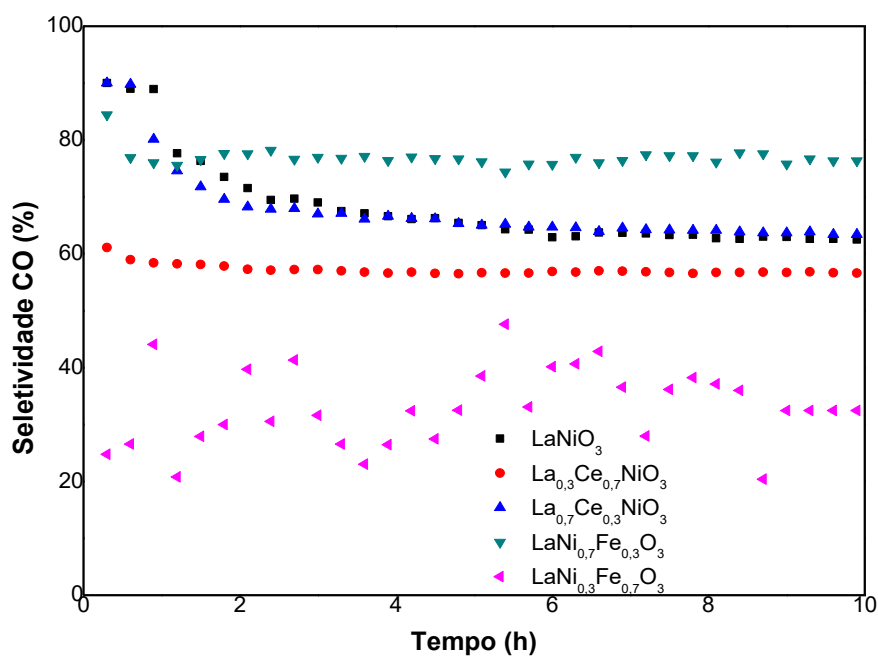
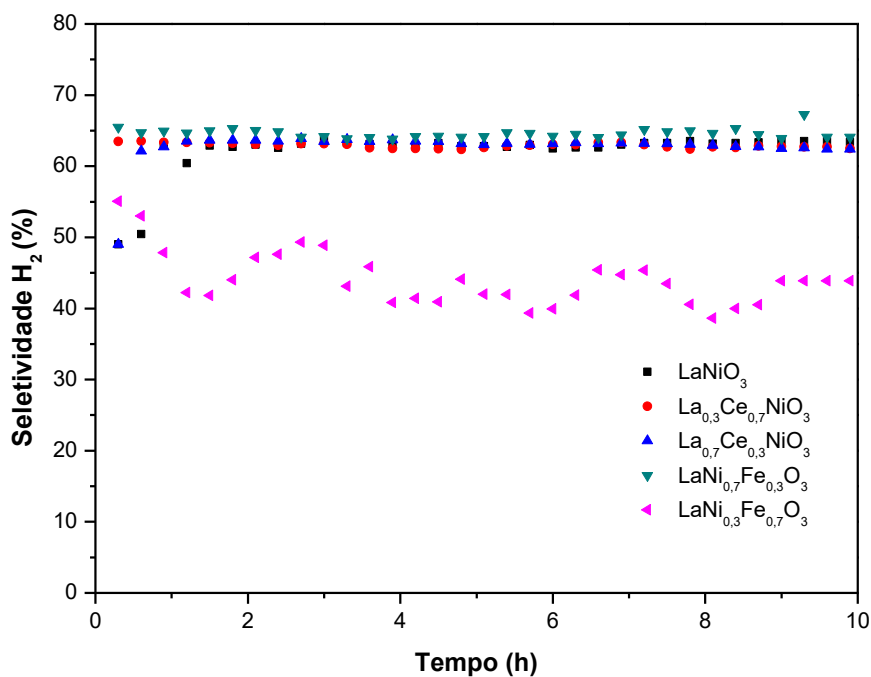


Figura 5.30– Seletividade a H₂ e CO das séries La_{1-x}Ce_xNiO₃ e LaNi_{1-x}Fe_xO₃.

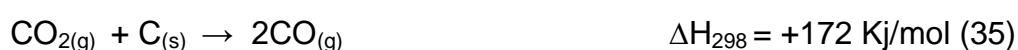
Os resultados de TPR ainda comprovam que todas as amostras utilizadas no teste de longa duração são estáveis a atmosfera redutora na temperatura de 800°C, a exceção da amostra LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O₃. Essa afirmação

pode ser feita por se observar um perfil oscilante na seletividade a H_2 para a amostra $LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O_3$ mostrado na Figura 5.30. Isso indica que o H_2 produzido é rapidamente consumido para restaurar os sítios oxidados e formar novamente sítios metálicos de níquel que estarão novamente disponíveis para efetuar a dissociação do CH_4 .

O mecanismo de formação do H_2 , está relacionado a presença do níquel metálico. Porém, a seletividade se mantém constante ao longo na análise para tais amostras que apresentam variações no teor de níquel metálico. Uma possível explicação para isso é que as amostras foram ativas o suficiente para produzir H_2 próximo do equilíbrio termodinâmico para o sistema em estudo. Percebe-se que todas as amostras apresentaram valores estáveis de seletividade ao longo da análise, apresentando um perfil semelhante, a exceção da amostra $LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O_3$.

Com relação à seletividade a CO , foi observado para as amostras $LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$, $La_{0,7}Ce_{0,3}NiO_3$, $LaNiO_3$, $La_{0,3}Ce_{0,7}NiO_3$ e $LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O_3$ apresentaram valores em ordem decrescente após 10h de teste iguais a 76%, 64%, 64%, 56 %, 33% como observado na Figura 5.30.

A amostra $LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ apresentou o maior valor de seletividade a CO . Com incorporação do Fe na estrutura, ocorre um aumento de sítios básicos na amostra com o surgimento do Fe_2O_3 identificado pela análise de DRX. Desse modo, ocorre de forma significativa a dissociação do CO_2 em CO e O , tanto no La_2O_3 como no Fe_2O_3 . O rendimento de CO foi maior do que o rendimento de H_2 em todos os catalisadores. Jahangiri e colaboradores (2013) concluíram após estudar a série $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ na Oxi- CO_2 que o aumento da temperatura intensifica as reações endotérmicas observadas nas Equações 3 e 7, aumentando assim a seletividade a CO . Segundo Arandiyán e colaboradores (2012) o aumento da seletividade a CO é um indício da redução da formação de espécies carbonáceas devido a ocorrência da reação inversa de Boudouard, como observado na Equação 35.



Jahangiri e colaboradores (2013) definiram indução como o tempo necessário para a amostra demonstrar atividade. Analisando as Figura 5.29 e 5.30 percebe-se diferença no tempo de indução entre as amostras de acordo com a substituição La/Ce e Ni/Fe. Para as amostras LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ pode ser observado um tempo maior de indução quando comparado as outras amostras. Resultados semelhantes foram obtidos por Jahangiri e colaboradores (2013).

De acordo com Oliveira e Faria (2009) a ocorrência de reações consecutivas são capazes de criar períodos de indução, onde uma espécie surge após o consumo de um reagente em outra reação. Isso pode ter acontecido, uma vez que a demora na detecção de H_2 pode estar relacionado a uma menor quantidade formada inicialmente, sendo que esta quantidade pode estar sendo utilizada para redução de sítios oxidados (NiO), e para formação de H_2O . À medida que o H_2 vai sendo formado, alguns sítios podem ser reoxidados ou até mesmo podem existir sítios que não foram totalmente reduzidos durante o pré-tratamento, levando imediatamente ao consumo do H_2 formado, com isso, mais sítios ativos vão surgindo e conseqüentemente ocorre aumento da formação de H_2 como observado nas Figura 5.30.

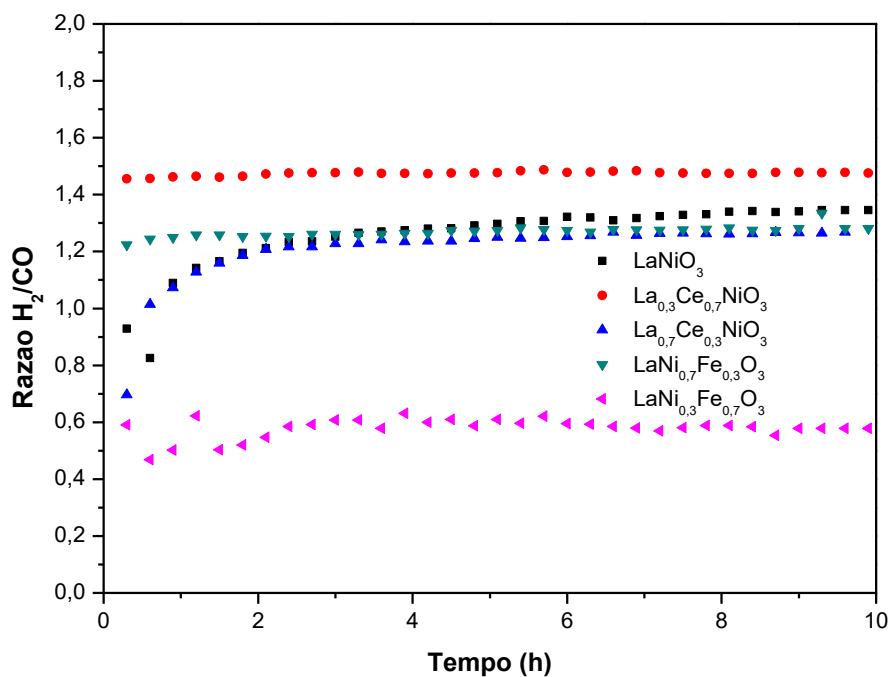


Figura 5.31. – Razão H_2/CO das séries $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$

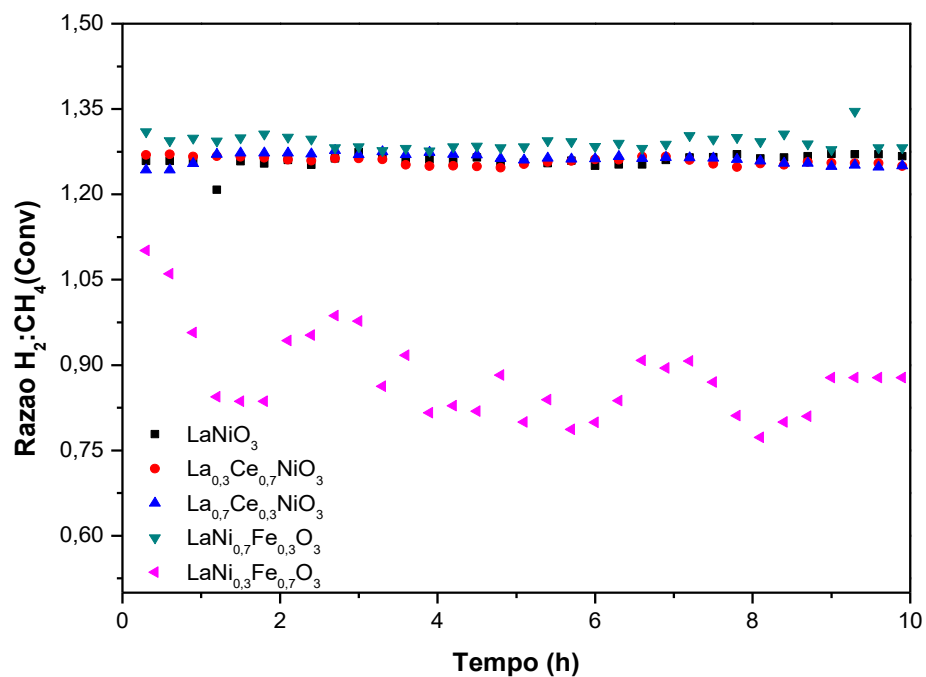


Figura 5.32. – Razão $H_2/CH_4(Con\text{v})$ das séries $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$

As razões de H_2/CO obtidas são mostradas na Figura 5.31. Pode-se observar que para as amostras $La_{0,3}Ce_{0,7}NiO_3$, $LaNiO_3$, $La_{0,7}Ce_{0,3}NiO_3$, $LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O_3$, $LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O_3$ apresentaram valores em ordem decrescente da razão H_2/CO iguais a 1.5, 1.33, 1.28, 1.28, 0.6.

A exceção da amostra $LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O_3$, todos os valores da razão H_2/CO estão entre 2 e 1, sendo coerente com o processo combinado, onde os valores devem está dentro de tal intervalo, comprovando que é um processo intermediário entre a reforma seca e oxidação parcial. Uma possível explicação para a amostra $LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O_3$ apresentar um valor baixo em relação as outras amostras ,é a ocorrência significativa da reação reversa de deslocamento gás-água(Equação 3). A seletividade a H_2 é superior da seletividade a CO e o valor negativo de conversão a CO_2 indicam alta concentração de CO_2 e H_2 no sistema, sendo um contexto favorável para a ocorrência da Equação 3.

A baixa razão $H_2/CH_4(Conv)$ observada na Figura 5.32 para a amostra $LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O_3$ é um indicativo de maior formação de água no sistema quando comparado as outras amostras, comprovando a ocorrência significativa da Equação 3.

A amostra $La_{0,3}Ce_{0,7}NiO_3$ apresentou a maior razão H_2/CO entre as amostras em estudo, sendo esse resultado coerente com o fato da amostra apresentar seletividade a H_2 ser maior quando comparado ao CO . Conforme observado nas Equações 11, 12, 33 e 34, a incorporação de cério na estrutura $LaNiO_3$ altera o mecanismo de formação de CO , sendo observada uma redução da formação de CO . Essa afirmação é comprovada pelo maior valor observado na razão H_2/CO bem como o menor valor de seletividade a CO entre as amostras da série $La_{1-x}Ce_xNiO_3$.

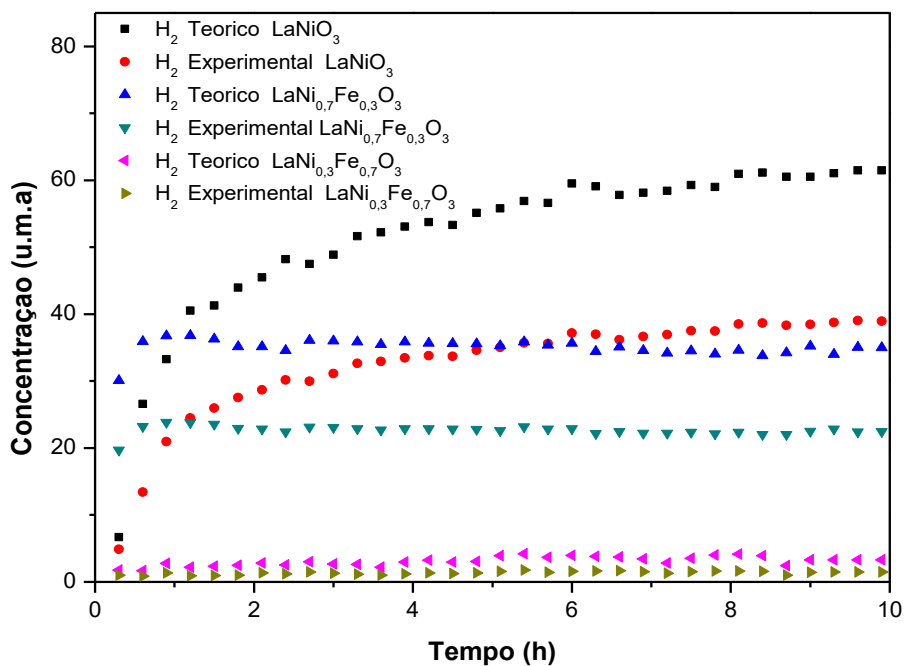


Figura 5.33 –H₂ Experimental e H₂ Teórico da série LaNi_{1-x}Fe_xO₃.

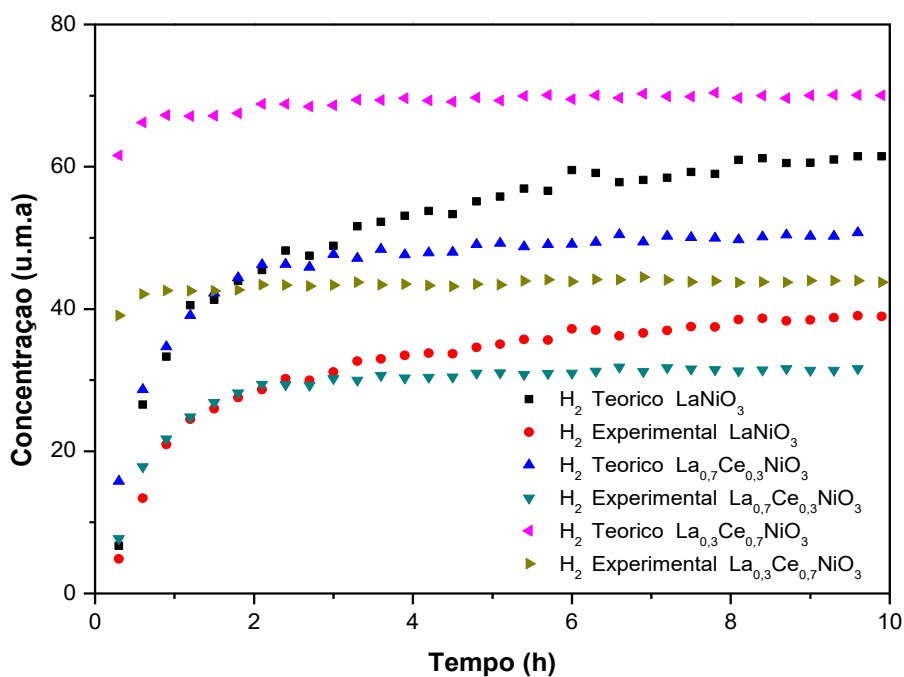


Figura 5.34 –H₂ Experimental e H₂ Teórico da séries La_{1-x}Ce_xNiO₃

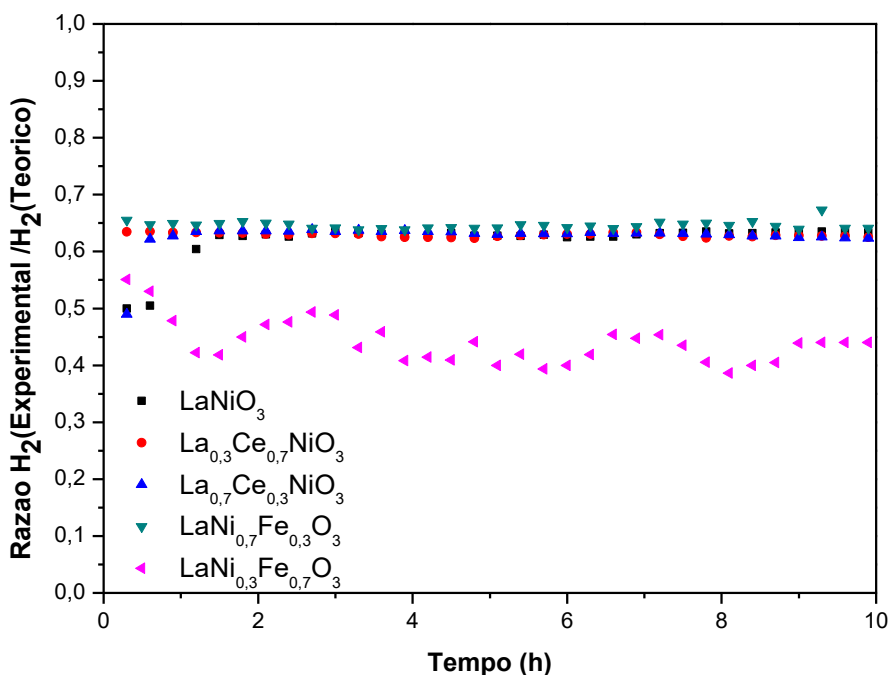


Figura 5.35 – Razão H₂ Experimental/H₂ Teórico das séries La_{1-x}Ce_xNiO₃ e LaNi_{1-x}Fe_xO₃.

Com relação as amostras LaNiO₃, La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ e LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃ o valor da razão H₂/CO ficou próximo de 1,3, sendo que este valor está de acordo com o esperado pela estequiometria da Equação 10, utilizada no teste. De acordo com Arandiyán e colaboradores (2012) a incorporação do Fe na estrutura LaNiO₃ geralmente resulta na execução do catalisador na condição estequiométrica como observado para a amostra LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃. Wang e colaboradores (2004) observaram que catalisadores contendo cério conseguem manter a proporção estequiométrica da reação, como observado pelos resultados obtidos nesse trabalho.

A concentração de H₂ experimental e teórico calculado em função do CH₄ convertido (Equação 26), e razão H₂ Experimental/H₂ Teórico são mostradas nas Figuras 5.33, 5.34 e 5.35. Uma análise geral das Figuras 5.33 á 5.35, mostra que para todas as amostras a exceção da amostra LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O₃ aproximadamente 63 % do metano convertido foi responsável pela formação de H₂, indicando que o H₂ não identificado na análise é consumido em reações

paralelas, como por exemplo, a reação de formação de H₂O. Como ao longo da reação, foi realizada a coleta de H₂O na saída do reator, pode-se desconsiderar a colaboração, pelo menos significativa, da H₂O na formação de H₂. Dessa forma, o fato de a amostra LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O₃ apresentar baixa razão H₂/CO, H₂/CH₄(Conv) e H₂ Experimental/H₂ Teórico está relacionado com a alta produção de água durante a reação. Assim, os obtidos neste trabalho para a amostra LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O₃ indicam alta produção de água bem como sua baixa atividade.

As razões H₂/CH₄(Conv) e H₂ Experimental/H₂ Teórico das amostras LaNiO₃, La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃, La_{0,3}Ce_{0,7}NiO₃, LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃ apresentaram valores elevados e próximos entre si, indicando que tais amostras foram eficientes na formação H₂ como foi observado nos resultados de seletividade a H₂. Observa-se também que as razões H₂/CH₄(Conv) obtidas para tais amostras são mantidas constantes ao longo da reação, indicando que a quantidade de H₂ que está sendo consumida em reações paralelas é constante, dessa forma, não há aumento no favorecimento ou intensificação da ocorrência desse tipo de reação. As possíveis reações de formação de água que podem estar ocorrendo a oxidação do H₂ (Equação 36) e a reação reversa de deslocamento gás-água (Equação 3). Nas Figuras 5.33 e 5.34 pode ser observado todos os perfis de concentração de H₂ experimental e teórico, onde pode ser afirmado que os perfis obtidos são semelhantes aos perfis de conversão do CH₄ para cada amostra, comprovando a relação da formação de H₂ com o consumo de CH₄.



5.3 Caracterizações Pós TPSR e Pós Teste Catalítico.

5.3.1 Perfis de TPO Pós TPSR.

Após avaliação na reforma seca na presença de oxigênio por meio de reação superficial a temperatura programada (TPSR) utilizando a relação $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 4:2:1$ com fluxo total de 70ml, as amostras das séries $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ foram submetidas à oxidação a temperatura programada (TPO) para avaliar a formação de espécies carbonáceas (coque) na superfície do catalisador. A amostra LaNiO_3 após o TPSR com a condição de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 2:2:1$ com fluxo total de 50ml, também foi submetida a análise de TPO, com o objetivo de verificar o efeito do CH_4 na formação de espécies carbonáceas.

Ao passar corrente de O_2 sobre as amostras, pode-se observar uma formação significativa de CO_2 e CO para a amostra LaNiO_3 como observado na Figura 5.36. Isso indica a formação significativa de coque durante a análise de TPSR. Observa-se na Figura 5.36 formação de CO_2 em duas temperaturas diferentes, 600°C e 760°C , que devem estar relacionadas a dois tipos diferentes de carbono: A temperatura de 600°C está relacionada à presença de filamentos de carbono e a 760°C a formação de carbono grafite (LIMA *et al.*, 2012). Os resultados obtidos com a amostra $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{NiO}_3$, mostraram apenas um pico de formação de CO_2 em 675°C , com baixa intensidade quando comparado ao perfil da amostra LaNiO_3 , e para o $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{NiO}_3$ não houve formação de CO_2 detectável na análise como observado na Figura 5.37. Esses resultados indicam que a adição do cério é eficaz na remoção do coque na superfície do catalisador. Su e colaboradores (2014) concluíram que o cério no catalisador $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$ melhora a tolerância do catalisador a espécies de carbono, bem como gaseifica o coque formado durante a reação.

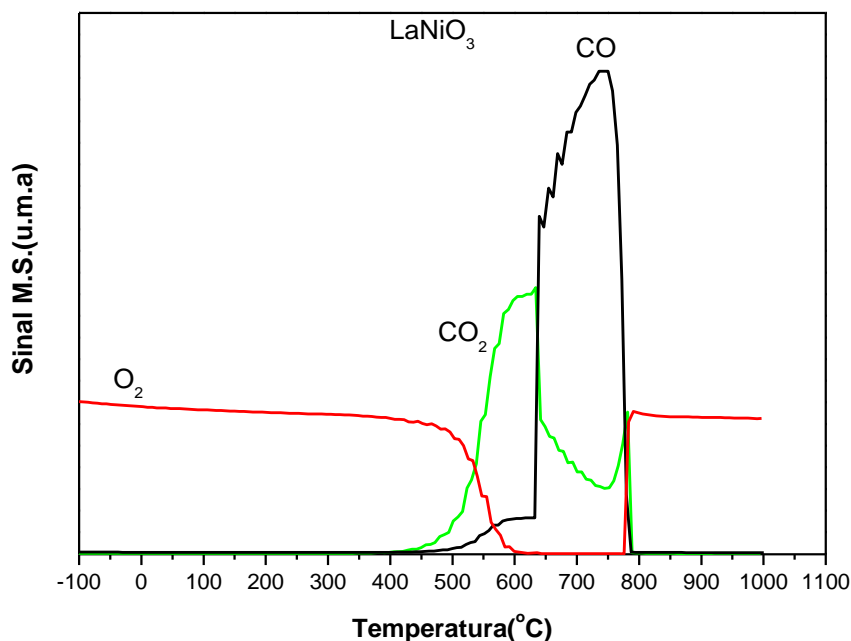


Figura 5.36 – Perfil de TPO da amostra LaNiO_3 pós TPSR.

As amostras contendo ferro apresentaram resistência superior à formação de espécies carbonáceas quando comparadas as amostras contendo cério. A Figura 5.38 demonstram o sinal do CO_2 no TPO pós TPSR da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, onde não foi identificado durante a análise sinal de CO_2 e CO . Isso comprova a eficiência do ferro na estrutura LaNiO_3 em ser resistente a formação de espécies carbonáceas. Resultados semelhantes foram encontrados por Jahangiri e colaboradores (2013) e Arandiyán e colaboradores (2012).

Arandiyán e colaboradores (2012) afirmaram que a série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ na Oxi- CO_2 inibe a ocorrência das Equações 37 e 38 reduzindo a formação de coque. Assim, pode-se concluir que existe pouca contribuição das espécies CO_2 e CO na formação de coque para a série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.



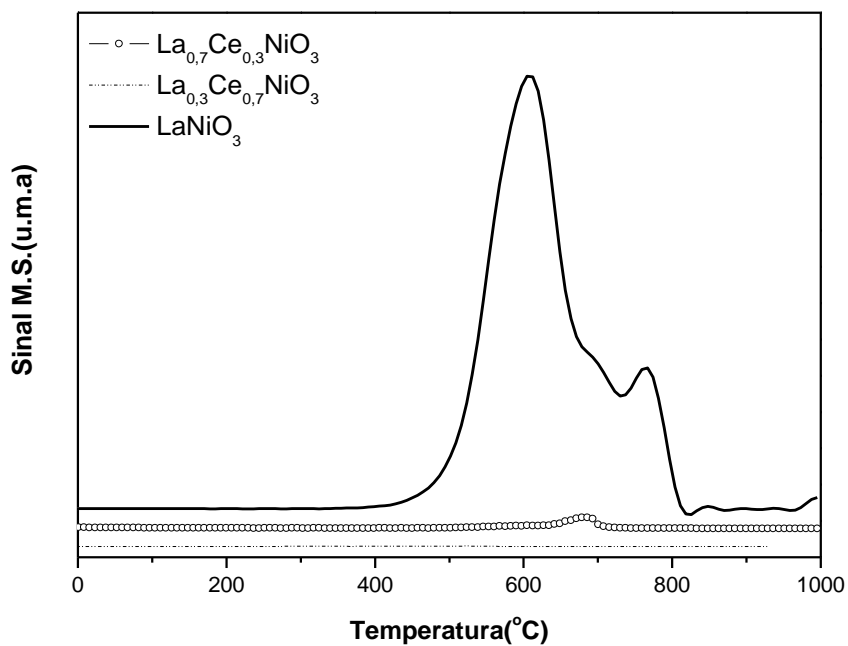


Figura 5.37 –Sinal do CO₂ no TPO da série La_{1-x}Ce_xNiO₃ pós TPSR.

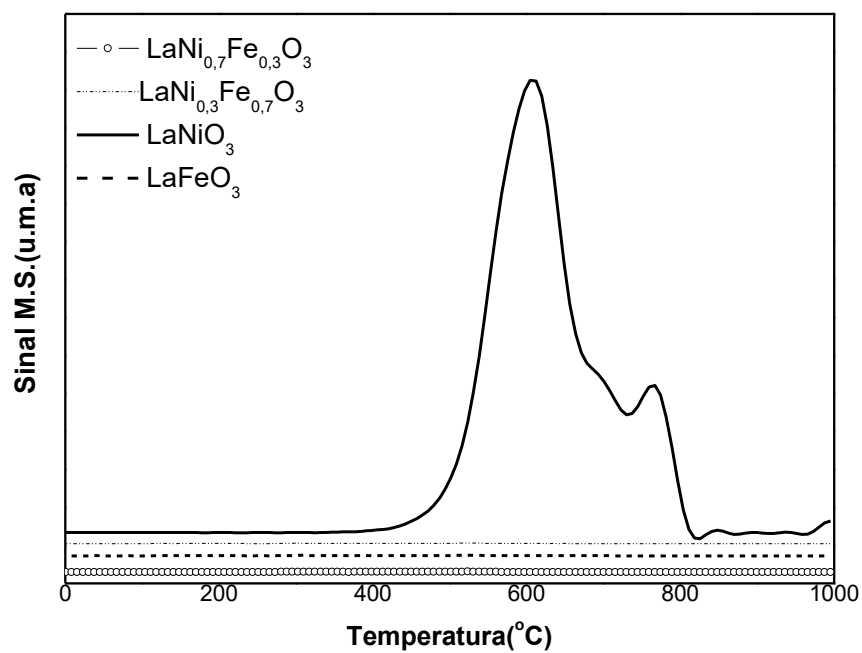


Figura 5.38 –Sinal do CO₂ no TPO da série LaNi_{1-x}Fe_xO₃ pós TPSR.

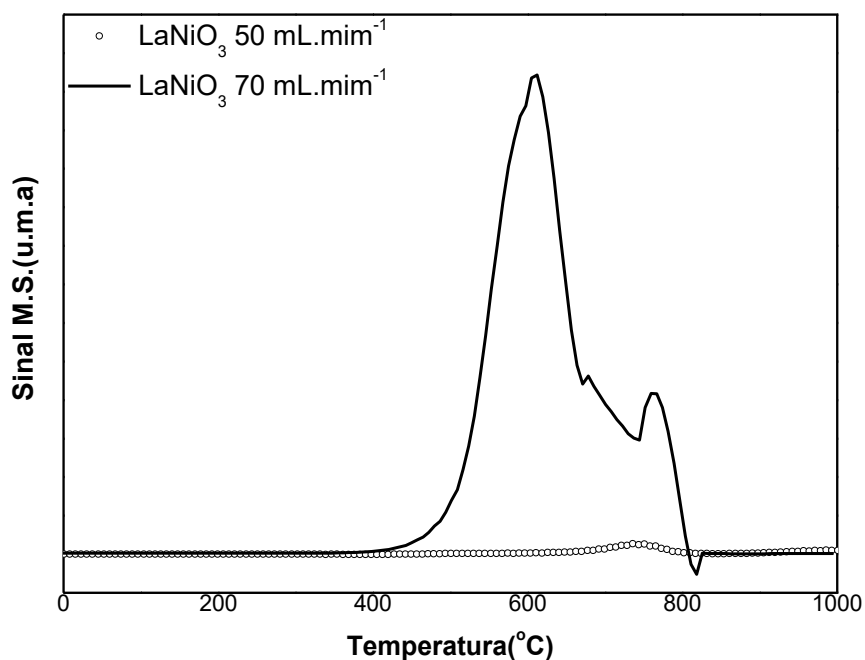


Figura 5.39 –Sinal do CO₂ no TPO da amostra LaNiO₃ pós TPSR.

De acordo com resultados encontrados na literatura, os respectivos picos de CO₂ e CO formados durante a análise de TPO são referentes aos átomos de carbono derivados da decomposição do metano e dissociação do monóxido de carbono como observado nas Equações 8 e 9 (NEMATOLLAHI *et al.*, 2012).

Conforme observado na figura 5.39, ao diminuir o teor de CH₄ pela metade, a formação de CO₂ na análise de TPO reduz de forma significativa. Dessa forma, pode-se propor que a proporção de metano utilizada na corrente de alimentação está diretamente relacionada com a formação de espécies carbonáceas.

5.3.2 Perfis de TPO Pós Teste de longa duração 10h

Após avaliação na reforma seca na presença de oxigênio por meio do teste de longa duração utilizando a relação $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 4:2:1$ com fluxo total de 70ml/mim as amostras das séries $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ foram submetidas à oxidação a temperatura programada para avaliar a deposição de coque.

As figuras 5.40 e 5.41 demonstram o sinal do CO_2 formado durante a análise de TPO para as séries $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

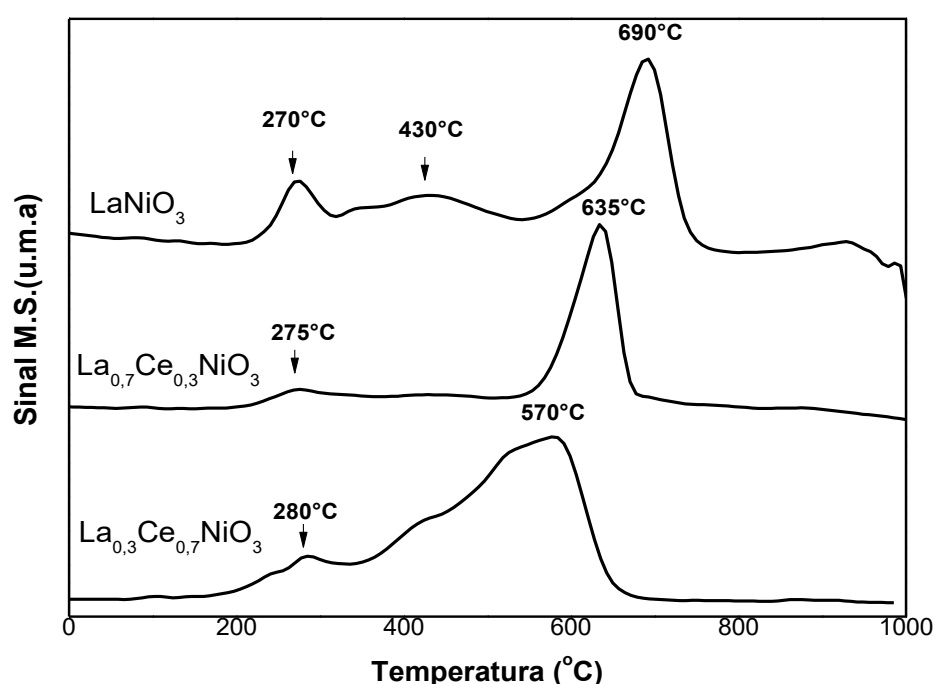


Figura 5.40 –Sinal do CO_2 no TPO da série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ pós Teste Catalítico.

Como pode ser observado na Figura 5.40, existe a formação de três picos de CO_2 bem definidos para a amostra LaNiO_3 referentes a três tipos diferentes de carbono. O primeiro pico em 270°C é referente à formação de carbono amorfo, o segundo pico em 430°C está relacionada à presença de filamentos de carbono, sendo o terceiro pico referente em 690°C é referente ao carbono grafite. Para a amostra $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ é visível a formação de dois picos sendo o primeiro 275°C referente a formação de carbono amorfo, sendo o segundo em 635°C referente ao carbono grafite. Para a amostra $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$ é

novamente observado dois picos com eventos próximos entre si, sendo o primeiro em 280°C e o segundo em 570°C referentes ao carbono amorfo e grafite (LIMA *et al.*, 2012; NEMATOLLAHI *et al.*, 2012).

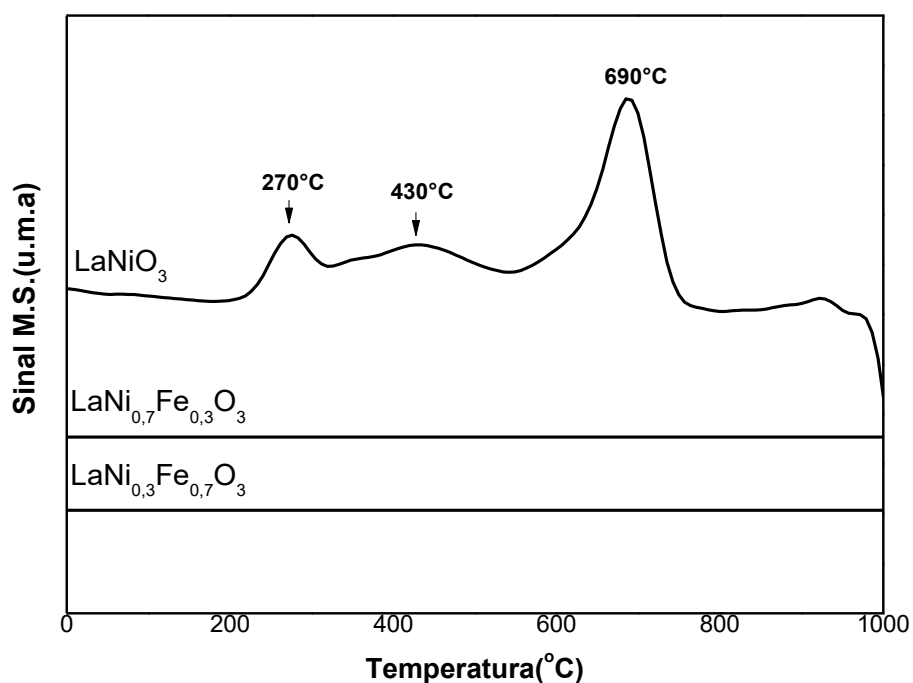


Figura 5.41 –Sinal do CO_2 no TPO da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ pós Teste Catalítico.

Pode-se concluir que a adição de cério na estrutura LaNiO_3 somado a adição de O_2 na corrente da alimentação reduz a formação de CO_2 na análise de TPO, e em consequência a formação de coque na superfície do catalisador.

A Tabela 5.3 traz o cálculo da integral das áreas referentes ao sinal de CO₂ durante a análise de TPO da série La_{1-x}Ce_xNiO₃.

Tabela 5.3 – Área Integrada do sinal do CO₂ pós teste catalítico para a série La_{1-x}Ce_xNiO₃

Amostra	Área (u.m.a)
LaNiO ₃	2,46 x 10⁻⁹
La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃	1,08 x 10⁻⁹
La _{0,3} Ce _{0,7} NiO ₃	1,43 x 10⁻¹⁰

Os valores encontrados para as amostras LaNiO₃, La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃, La_{0,3}Ce_{0,7}NiO₃ foram de 2,46 x 10⁻⁹, 1,08 x 10⁻⁹ e 1,43 x 10⁻¹⁰, onde é observável uma redução da formação de CO₂ com a adição do cério na série La_{1-x}Ce_xNiO₃. Com relação ao último pico de CO₂ formado, pode-se perceber uma redução da temperatura de formação do mesmo ao adicionar cério na estrutura LaNiO₃, apesar de formar o mesmo tipo de carbono. Isso pode ser explicado pela menor interação das espécies de carbono formadas durante a reação com a superfície do catalisador pela adição do cério, em função da remoção de espécies de carbono como observado nas equações 11 e 12 bem como ao efeito da adição de oxigênio ao sistema. Conforme observado na Figura 5.41, não foi detectado formação de CO₂ na análise de TPO para as amostras LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃ e LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O₃, comprovando a eficiência da adição do ferro em criar uma estrutura mais resistente a formação de espécies carbonáceas.

Capítulo 6

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados apresentados neste trabalho e nas discussões realizadas, é possível afirmar que a utilização do método citrato bem como as condições de calcinação escolhidas a partir dos resultados de ATG, foram adequadas para síntese das amostras das séries $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$.

Os valores do teor dos metais nos precursores catalíticos investigados neste trabalho, determinados mediante a análise por FRX, foram próximos dos valores teóricos e com estequiometria desejada, indicando a eficiência do método de síntese bem das condições de calcinação escolhidas.

Os perfis de DRX obtidos para todas as amostras analisadas, demonstraram a formação de materiais de alta cristalinidade e com picos bem definidos. Foi verificada a formação da estrutura perovskita para todas amostras a exceção da amostra $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{NiO}_3$, onde as fases predominantes consistiam em óxido de cério(CeO_2) e óxido de níquel(NiO). Para as amostras com estrutura perovskita foi verificado a formação de fases segregadas, porém os picos referentes a estrutura perovskita foram predominantes. Assim, pode-se afirmar que o método de síntese foi eficaz na formação da fase desejada. Foi observado o deslocamento do pico principal da perovskita para ângulos menores, da amostra LaNiO_3 para LaFeO_3 . Isso indica uma estrutura mais sólida para LaNiO_3 quando comparado a LaFeO_3 .

A análise de TPR- H_2 demonstrou três picos de redução referentes as espécies de níquel Ni^{3+} e Ni^{2+} na estrutura perovskita e a espécie Ni^{2+} na fase segregada óxido de níquel(NiO). Pode-se propor que após a redução da amostra LaNiO_3 na faixa de temperatura investigada na análise de TPR- H_2 , existe a formação de níquel metálico disperso em óxido de lantânio ($\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$). A amostra LaFeO_3 não foi totalmente reduzida na faixa de temperatura investigada, sendo a amostra com menor redutibilidade entre todas analisadas.

As amostras $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ apresentaram a formação da liga entre o níquel e ferro (Ni-Fe). Foi observado na amostra $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ a redução de espécies de níquel referentes a estrutura perovskita, sendo ainda verificado a redução da espécie Ce^{4+} a Ce^{3+} . Na amostra $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$ foi verificado apenas um pico de redução referente a espécies de níquel e cério, onde pode ser comprovado que o cério facilita a redução do níquel.

O resultados de DRXT comprovaram a destruição da estrutura LaNiO_3 com formação do $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ após tratamento com atmosfera redutora. Foi verificado a presença do Ni^0 nas amostras $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$ bem como da liga Ni-Fe na amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, porém não foi verificado variação na estrutura para as amostras $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ e LaFeO_3 . A comparação entre os difratogramas dos materiais obtidos após a análise DRXT e as amostras não reduzidas, comprovam que o método de ativação utilizado foi eficaz para as amostras LaNiO_3 , $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$ e $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$.

As amostras analisadas apresentaram valores de área específica característicos de óxido tipo peovskita, sendo verificado para a série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ um aumento da área ao se efetuar a substituição do lantânio pelo cério.

A análise de MEV identificou a formação de cavidades(buracos) em todas as amostras analisadas. Foi possível observar diferença de morfologia e aglomeração das partículas da amostra LaNiO_3 , quando comparado as amostras $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{NiO}_3$. Isso ocorre pelo aumento da fase segregada CeO_2 , com o aumento de cério na série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$.

Os perfis de TPSR das amostras indicaram ocorrência das reações de combustão (parcial e completa) do CH_4 , com formação de CO_2 , CO e H_2O , com obtenção de H_2 em temperaturas mais elevadas, indício de que o mesmo pode estar sendo produzido em pequena quantidade e imediatamente consumido para redução dos sítios metálicos que já tenham sido reoxidados ao longo da análise.

Os resultados de TPSR demonstraram que a adição de ferro ou cério na estrutura LaNiO_3 não altera o mecanismo reacional, combustão total seguido

de reforma do metano. Foi observado que a variação do fluxo do CH_4 na corrente de alimentação não altera o mecanismo da reação. Pode-se afirmar ainda que a adição de ferro na série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ aumenta a temperatura de formação de gás de síntese, sendo que a adição do cério na série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$, diminui a temperatura de formação do gás de síntese.

Os testes catalíticos de longa duração, demonstraram que todas as amostras utilizadas no teste formam ativas na Oxi- CO_2 , sendo observado uma tendência de crescimento na atividade para a amostra LaNiO_3 . Para as amostras contendo cério, pode-se concluir que para certo grau de substituição na série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ a reação de metanação é favorecida, reduzindo a conversão do metano. Para amostras contendo ferro, foi verificado uma diminuição da conversão do metano com adição do ferro na série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Todas as amostras, a exceção da $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, apresentaram seletividade a H_2 igual a 63% com perfis semelhantes. A amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ apresentou o maior valor de seletividade a CO , sendo o menor valor apresentado pela amostra $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, indicando que a formação de CO está diretamente ligada ao teor de ferro na série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. A razão H_2/CO para todas as amostras, a exceção da $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, apresentou valores dentro da estequiometria da reação.

Os valores de hidrogênio experimental e teórico indicam que para todas as amostras, a exceção da amostra $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, aproximadamente 63 % do metano convertido foi responsável pela formação de H_2 . Os perfis de concentração de hidrogênio teórico e experimental são semelhantes aos perfis de conversão do metano, comprovando a relação da formação do H_2 com o consumo do CH_4 . A baixa razão H_2 Experimental/ H_2 Teórico para a amostra $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ indica a formação significativa de água pela Equação 3.

As razões $\text{H}_2/\text{CH}_4(\text{Conv})$ obtidas são mantidas constantes ao longo da reação, indício de que a quantidade de H_2 que está sendo consumida em reações paralelas é constante, logo, não há aumento no favorecimento ou intensificação de ocorrência desse tipo de reação. As possíveis reações de

formação de água que podem estar ocorrendo é a oxidação do H_2 bem como a Equação 3.

As análises de TPO obtidas pós TPSR das amostras das séries $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ e $La_{1-x}Ce_xNiO_3$, indicam que ao adicionar Fe ou Ce na estrutura $LaNiO_3$, existe uma redução significativa da formação de espécies carbonáceas. Foi ainda verificado uma relação direta entre a formação de espécies carbonáceas e o teor de CH_4 na corrente alimentação, quanto maior o teor de CH_4 , maior a formação de coque.

As análises de TPO pós teste catalítico demonstraram a mesma tendência observada no TPO pós TPSR, com redução de formação de espécies carbonáceas ao adicionar Fe ou Ce na estrutura $LaNiO_3$. Foi observado três tipos de carbono para a $LaNiO_3$, sendo observado uma redução da área do sinal do CO_2 com o aumento da substituição do Ce na série $La_{1-x}Ce_xNiO_3$.

Capítulo 7

7. PESPECTIVAS FUTURAS

- Comparar outros métodos de síntese para obtenção da estrutura perovskita com o método Citrato.
- Suportar as amostras da série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ para avaliar o efeito suporte na formação de coque e atividade catalítica, comparando com as amostras não suportadas.
- Estudar as condições reacionais na Oxi- CO_2 em diferentes temperaturas, realizando testes de 24h com a amostra LaNiO_3 .
- Aprofundar o estudo do mecanismo para a Oxi- CO_2 .
- Comparar as caracterizações e atividade catalítica da LaNiO_3 com uma amostra de Ni suportado em óxido de lantânio ($\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$) com o mesmo teor de níquel presente na perovskita.
- Sintetizar a série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ $x = (0,3;0,5;0,7)$.

8. REFERÊNCIAS

ARANDIYAN, H.; LI, J; MAA, L.; HASHEMNEJAD, S.M .;MIRZAEI,M.Z, CHEN,J.; CHANG ,H.; LIU,C.;WANGA, C.; CHEN, L. Methane reforming to syngas over $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) mixed-oxide perovskites in the presence of CO_2 and O_2 . **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.18, p. 2103–2114, 2012.

ASENCIOS, Y .J. O.; M. ASSAF, E. M. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO-MgO-ZrO_2 catalyst: Effect of nickel content. **Fuel Processing Technology**. v. 106, p. 247–252, 2013.

BALLARINI, A.; BASILE, F.; BENITO, P.; BERSANI, I.; FORNASARI, G.; MIGUEL, S.D.; MAINA, S.C.P.; VILELLA, J.; VACCARI, A.; SCELZA, O.A. Platinum supported on alkaline and alkaline earth metal-doped alumina as catalysts for dry reforming and partial oxidation of methane. **Applied Catalysis A: General** . v. 433–434, p. 1–11, 2012.

BETINA, M.; FAROLDI, J.F.; MÚNERA, L. M. .In situ characterization of phase transformation and reactivity of high surface area lanthanum-based Ru catalysts for the combined reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental** . v 150–151, p. 126–137, 2014.

CHEN, L.; ZHU, Q.; HAO, Z.; TAO ZHANG.; XIE, Z. Development of a Co-Ni bimetallic aerogel catalyst for hydrogen production via methane oxidative CO_2 reforming in a magnetic assisted fluidized bed. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 35, p. 8494–8502, 2010.

CHEN, S.Q.; LIU,Y. $\text{LaFe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_3$ supported nickel catalysts used for steam reforming of ethanol . **International Journal of Hydrogen Energy**. v.34, p.4735 – 4746, 2009.

CHEN, W .H.; LIN, S.C. Reaction phenomena of catalytic partial oxidation of methane under the impact of carbon dioxide addition and heat recirculation. **Energy** . v. 82, p. 206–217, 2015.

CHOUDHARY, V. R.; C. MONDAL, K.C. CO₂ reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal-oxide catalyst. **Applied Energy**. v. 83 p. 1024–1032, 2006.

CORBO, P.; MIGLIARDINI, F. Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy** . v. 32 p. 55- 66, 2007.

CUI, Y.; GALVITA, V.; RIHKO-STRUCKMANN, L.; LORENZ, H.; K. SUNDMACHER, K. Steam reforming of glycerol: The experimental activity of La_{1-x}Ce_xNiO₃ catalyst in comparison to the thermodynamic reaction equilibrium. **Applied Catalysis B: Environmental**. v 90, p. 29–37, 2009.

DANTAS, S.C.; RESENDE, K.A.; ROSSI, A.J.; ASSIS, C.E.; HORI. Hydrogen production from oxidative reforming of methane on supported nickel catalysts: An experimental and modeling study. **Chemical Engineering Journal** .v .197, p. 407–413, 2012.

DUPEYRAT, B.C.; GALLEGO, G.A.S.; MONDRAGON, F.; BARRAULT, J.; TATIBOUËT, J. CO₂ reforming of methane over LaNiO₃ as precursor material. **Catalysis Today**. v.107– 108, p. 474–480, 2005.

EBBINGHAUS, S.; ABICHT, H.P.; DRONSKOWSKI, R.; MÜLLER, T.; RELLER, A.; WEIDENKAFF, A. Perovskite-related oxynitrides – Recent developments in synthesis, characterisation and investigations of physical properties. **Progress in Solid State Chemistry**. v.37, p.173–205, 2009.

ELSAYED, N. H.; ROBERTS, N.R.M.; JOSEPH, B.; KUHN, J.N. Low temperature dry reforming of methane over Pt–Ni–Mg/ceria–zirconia catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.179, p. 213–219, 2015.

ESCALONA, N.; FUENTEALBA, S.; PECCHI, G. Fischer–Tropsch synthesis over $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskites from a simulated biosyngas feed. **Applied Catalysis A: General**. v.381, p. 253–260, 2010.

FEIO, L.S.F.; HORI, C.E.; MATTOS, L.V.; ZANCHET, D.; NORONHA, F.B.; BUENO, J.M.C. Partial oxidation and autothermal reforming of methane on Pd/CeO₂–Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 348, p. 183–192, 2008.

FERREIRA, P.A.; RODRÍGUEZ, R.; ANDERSON, J.A.; GUERRERO, R. Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 202, p. 183–196, 2000.

FIGEN, H. E.; BAYKARA, S.Z. Hydrogen production by partial oxidation of methane over Co based, Ni and Ru monolithic catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, p. 7439–7451, 2015.

FREITAS, A.C.D.; GUIRARDELLO, R. Thermodynamic analysis of methane reforming with CO₂, CO₂ + H₂O, CO₂ + O₂ and CO₂ + air for hydrogen and synthesis gas production. **Journal of CO₂ Utilization**. v. 7, p. 30–38, 2014.

GALLEGO, G.S.; MARINA, J.G.; BATIOU-DUPEYRAT, C.; BARRAULT, J.; MONDRAGON, F. Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ perovskites. **Applied Catalysis A: General**. v. 369 p. 97–103, 2009.

GALLEGO, J.; MONDRAGON, F.; BATIOU-DUPEYRATA, C. Simultaneous production of hydrogen and carbon nanostructured materials from ethanol over LaNiO₃ and LaFeO₃ perovskites as catalyst precursors. **Applied Catalysis A: General**. v. 450, p. 73–79, 2013.

GANGADHARAN, P.; KANCHI, C.K.; HELEN H.; LOU, H. Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 90, p. 1956–1968, 2012.

GHASDIA, M.; ALAMDARIA, H.; ROYERB, S.; ADNOTA, A. Electrical and CO gas sensing properties of nanostructured $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ perovskite prepared by activated reactive synthesis. **Sensors and Actuators**. v. 156, p.147–155, 2011.

GONZÁLEZ, O.; LUJANO, J.; PIETRIB, E.; GOLDWASSER, M.R. New Co-Ni catalyst systems used for methane dry reforming based on supported catalysts over an INT-MM1 mesoporous material and a perovskite-like oxide precursor $\text{LaCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$. **Catalysis Today**. v. 107–108, p. 436–443, 2005.

GOPAUL, S.G.; DUTTA, A.; Dry reforming of multiple biogas types for syngas production simulated using Aspen Plus: The use of partial oxidation and hydrogen combustion to achieve thermo-neutrality. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, p. 6307–6318, 2015.

HADIANA, N.; REZAEI, M. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane over Ni catalysts supported on nanocrystalline MgAl_2O_4 . **Fuel**. v. 113, p. 571–579, 2013.

HE, S.; WU, B.H.; YU, W.; MO, L.; LOU, H.; ZHENG, X. Combination of CO_2 reforming and partial oxidation of methane to produce syngas over Ni/SiO_2 and $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ catalysts with different precursors. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 34, p. 839–843, 2009.

HUÍZAR-FÉLIX, A.M.; HERNÁNDEZ, T.; PARRA, D.L.S.; IBARRA, J.; KHARISOV, B. Sol-gel based Pechini method synthesis and characterization of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite $0.1 \leq x \leq 0.5$. **Powder Technology**. v. 229, p. 290–293, 2012.

JAHANGIRI, A.; AGHABOZORG, A.; PAHLAVANZADEH, H. Effects of Fe substitutions by Ni in La-Ni-O perovskite-type oxides in reforming of methane with CO₂ and O₂. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 38, p. 10407–10416, 2013.

JI, H.; FENG, D.; HE, Y. Low-temperature utilization of CO₂ and CH₄ by combining partial oxidation with reforming of methane over Ru-based catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**. v. 19, p. 575–582, 2010.

JING, Q. S., ZHENG, X. M. Combined catalytic partial oxidation and CO₂ reforming of methane over ZrO₂-modified Ni/SiO₂ catalysts using fluidized-bed reactor. **Energy** .v. 31, p. 2184–2192, 2006.

JING, Q.; LOU, B.H.; MO L.; FEI, J.; ZHENG, X. Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane over Ni/BaO-SiO₂ catalysts to produce low H₂/CO ratio syngas using a fluidized bed reactor. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 212, p. 211–217, 2004.

JUN, H. J.; PARK, M.J.; BAEK, S.C. BAE, J.W.; HA, K.S.; JUN, K.W. Kinetics modeling for the mixed reforming of methane over Ni-CeO₂/MgAl₂O₄ catalyst. **Journal of Natural Gas Chemistry**. v. 20, p. 9–17, 2011.

KATHIRASER, Y.; OEMAR, U.; SAW, E.T.; LI, Z.; KAWI, S. Kinetic and mechanistic aspects for CO₂ reforming of methane over Ni based catalysts. **Chemical Engineering Journal**. v. 278, p. 62–78, 2015.

KLAIGAWEA, K.; SAMARTB, C.; CHAIYAC, C.; YONEYAMAD, Y.; TSUBAKID, N.; REUBROYCHAROEN, P. Effect of preparation methods on activation of cobalt catalyst supported on silica fiber for Fischer–Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Journal** .v. 278, p.166–173, 2015.

KOO, Y.K.; LEE, S.H.; JUNG, B.U.H.; ROH, H.S.; YOON, W.L. Syngas production via combined steam and carbon dioxide reforming of methane over

Ni–Ce/MgAl₂O₄ catalysts with enhanced coke resistance. **Fuel Processing Technology**. v. 119, p.151–157, 2014.

LIANG ZENG, ANDREW TONG, MANDAR KATHE, SAMUEL BAYHAM, LIANG-SHIH FAN. Iron oxide looping for natural gas conversion in a countercurrent moving bed reactor. **Applied Energy**.v. 157, 1 November 2015, Pages 338–347.

LIMA, S.M.; SILVA, A.M.; COSTA, L.O.O.; ASSAF, J.M.; MATTOS, L.V.; SARKARIE,R.; VENUGOPALE, A.; NORONHA, F.B. Hydrogen production through oxidative steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts derived from La_{1-x}Ce_xNiO₃ perovskite-type oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 121– 122, p.1– 9, 2012.

LIU, S.; TAN, X.; LI, K.; HUGHES, R. Synthesis of strontium cerates-based perovskite ceramics via water-soluble complex precursor routes. **Ceramics International**. v. 28, p. 327–335, 2002.

MAJID, A.; TUNNEY, J.; ARGUE, S.; WANG ,D.; POST,M.; MARGESON ,J. Preparation of SrFeO_{~2.85} perovskite using a citric acid assisted Pechini-type method. **Journal of Alloys and Compounds**. v.398, p. 48–54 , 2005.

MALUF, S.S.; ASSAF ,E.M. CO preferential oxidation (CO-PRO_x) on La_{1-x}Ce_xNiO₃ perovskites. **Catalysis Communications**. v.12, p. 703–706 , 2011.

MANFRO,R.L.; ALINE F. DA COSTA, A.F.; NIELSON F.P. RIBEIRO, N.F.P.; SOUZA, M.M.V.M. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂. **Fuel Processing Technology**. v.92, p.330-335, 2011.

MARROW, J., Mechanical Properties of Ceramics in: “Ceramic Materials: Science and Engineering. v. 7, p.102, 2007.

MELCHIORIA, T.; L. DI FELICE, L.D.; N. MOTA, N.; NAVARRO,R.M.; FIERRO, J.L.; ANNALANDA, G.M.V.S.; GALLUCCIA, F. Methane partial oxidation over a

LaCr_{0.85}Ru_{0.15}O₃ catalyst: Characterization, activity tests and kinetic modeling. **Applied Catalysis A: General**. v. 486, p. 239–249, 2014.

MESHKANI, F.; REZAEI, M.; ANDACHE, M. Investigation of the catalytic performance of Ni/MgO catalysts in partial oxidation, dry reforming and combined reforming of methane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 20, p.1251–1260, 2014.

NEMATOLLAHI, B.; REZAEI, M.; LAY, N.E.; KHAJENOORI, M. Thermodynamic analysis of combined reforming process using Gibbs energy minimization method: In view of solid carbon formation. **Journal of Natural Gas Chemistry** v. 21, p. 694–702, 2012 .

NEMATOLLAHI. B.; REZAEI, M.; LAY, E.N.; MAJID KHAJENOORI, M. Thermodynamic analysis of combined reforming process using Gibbs energy minimization method: In view of solid carbon formation. **Journal of Natural Gas Chemistry** . v. 21, p. 694–702, 2012.

NEMATOLLAHI. B.; REZAEI, M.; MAJID KHAJENOORI, M. Combined dry reforming and partial oxidation of methane to synthesis gas on noble metal catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy** . v. 36, p. 2969–2978, 2011.

NGUYEN, T.H.; LAMACZ, A.; BEAUNIERD, P.; CZAJKOWSKA, S.; DOMANSKI, M.; KRZTO, A.; LEE, T.V.; DJÉGA-MARIADASSOUFA, G. Partial oxidation of methane over bifunctional catalyst I. In situ formation of Ni⁰/La₂O₃ during temperature programmed POM reaction over LaNiO₃ perovskite. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.152–153, p.360–369, 2014.

NGUYEN, T.H.; LAMACZ, A.; KRZTONA, A.; CHAŁUPKAD, K.; NOWOSIELSKAD, M.; RYNKOWSKID, J.; DJÉGA-MARIADASSOUFA, G. Partial oxidation of methane over Ni⁰/La₂O₃ bifunctional catalyst II: Global kinetics of methane total oxidation, dry reforming and partial oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 165, p.389–398, 2015.

OEMAR, U.; ANG, P.S.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. Promotional effect of Fe on perovskite $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ catalyst for hydrogen production via steam reforming of toluene. **International journal of hydrogen energy**. v. 38, p.5525 -5534, 2013.

OLIVEIRA, A. P.; FARIA, R. B. Esquemas cinéticos e o período de indução de reações relógio. 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Fortaleza – Ceará, 2009.

SHABBIR, G.; QURESHI, A.H.; K. SAEED, K. Nano-crystalline LaFeO_3 powders synthesized by the citrate–gel method. **Materials Letters**. v. 60, p.3706–3709, 2006.

PAKSOYA, A.I.; CAGLAYANA, S. B.; AKSOYLU, B.A.E. A study on characterization and methane dry reforming performance of Co–Ce/ZrO_2 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 168–169, p. 164–174, 2015.

PECCHI, G.; REYESA, P.; R. ZAMORAA, R.; CADU, L. FIERRO, J.L.G. .Surface properties and performance for VOCs combustion of $\text{LaFe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ perovskite oxides. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 181, p. 905–912, 2008 .

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, p. 1981-2017, 2000.

PUOLAKKA, K.J.; JUUTILAINEN, S.; KRAUSE, A. O .I . Combined CO_2 reforming and partial oxidation of n-heptane on noble metal zirconia catalysts. **Catalysis Today** . v. 115, p. 217–221, 2006.

RIDA, K.; PEÑA, M.A.; SASTRE, E.; MARTINEZ-ARIAS, A. 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. 210–216, 2012.

ROGATIS, L.; MONTINI, T.; COGNIGNI, A.; FORNASIERO, P. Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts. **Catalysis Today**. v. 85, p. 145-176, 2009.

RYI, S.K.; LEE, S.W.; PARK, J.W.; OHA, D.K. ;PARK, J.S.; KIM, S.S .Combined steam and CO₂ reforming of methane using catalytic nickel membrane for gas to liquid (GTL) process. **Catalysis Today**. v. 236, p. 49–56, 2014.

SAFARIAMIN, M.; TIDAHY, L.H.; ABI-AAD, E.; SIFFERT, S.; ABOUKAÏS, A. Dry reforming of methane in the presence of ruthenium based catalysts. **Comptes Rendus Chimie**. v.12, p. 748–753, 2009.

SANTOSA, J.M.; GURGELB, F.; MARCONDES. Numerical simulation of fast charge of natural gas on activated carbon in conjunction with variable velocity. **Applied Thermal Engineering**. v. 90, p. 258–265, 2015.

SIRIWARDANE, R.; TIANA, H.; FISHER, J .Production of pure hydrogen and synthesis gas with Cu-Fe oxygen carriers using combined processes of chemical looping combustion and methane decomposition/reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, p. 1698–1708, 2015.

SOUZA, M. M.V.M.; SCHMAL, M. Combination of carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane over supported platinum catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 255, p. 83–92, 2003.

SU, Y.J.; PAN, K..L.; CHANG, M.B. Modifying perovskite-type oxide catalyst LaNiO₃ with Ce for carbon dioxide reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**. v .39, p. 4917-4925, 2014.

SUN, L.; TAN, Y.; ZHANG, Q.; XIE, H.; HAN, Y .Combined air partial oxidation and CO₂ reforming of coal bed methane to synthesis gas over co-precipitated Ni-Mg-ZrO₂ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, p. 12259–12267, 2011.

SUTTHIUMPORN, K.; MANEERUNG, T.; KATHIRASER, Y.; KAWI, S. CO₂ dry-reforming of methane over La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}M_{0.2}O₃ perovskite (M [Bi, Co, Cr, Cu, Fe): Roles of lattice oxygen on C-H activation and carbon suppression. **International Journal of Hydrogen Energy** . v .37, p. 11195–11207, 2012.

TOMISHIGE, K.; NURUNNABI, M.; MARUYAMA, K.; KUNIMORI, K.; Effect of oxygen addition to steam and dry reforming of methane on bed temperature profile over Pt and Ni catalysts. **Fuel Processing Technology**. v. 85, p.1103–1120, 2004.

TSYGANOK, A.; INABA, M.; TSUNODA, T.; SUZUKI, K.; TAKEHIRA, K.; HAYAKAWA, T. Combined partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas over noble metals supported on Mg–Al mixed oxide. **Applied Catalysis A: General**. v. 275, p. 149–155, 2004.

VELASCO, J.A.; FERNANDEZ, C.B.; LOPEZ, L.; CABRERA, S.B.; BOUTONNET, M.; JÄRÅS, S. Catalytic partial oxidation of methane over nickel and ruthenium based catalysts under low O₂/CH₄ ratios and with addition of steam. **Fuel** . v. 153, p. 192–201, 2015.

WANG, N.; YU, X.; WANG, Y.; CHU, W.; LIU, M. A comparison study on methane dry reforming with carbon dioxide over LaNiO₃ perovskite catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41 and silica carrier. **Catalysis Today**. v. 212, p.98–107, 2013.

WANG, W.; STAGG-WILLIAMS, S.M.; NORONHA, F.B.; MATTOS, L.; PASSOS, B.F. Partial oxidation and combined reforming of methane on Ce-promoted catalysts. **Catalysis Today** . v. 98, p. 553–563, 2004.

WEI, L.; GENG, P. A review on natural gas/diesel dual fuel combustion, emissions and performance. **Fuel Processing Technology**. v. 142, p.264–278, 2016.

XIANG, X.; ZHAO, L .; TENG, B.; LANG, J.; HU, X .; LI, T.; FANG, Y.; LUO, M.F.; LIN, J. Catalytic combustion of methane on $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ oxides. **Applied Surface Science** v. 276, p. 328– 332, 2013.

XIONG, X.; LIN, W., GU, A. Integration of CO_2 cryogenic removal with a natural gas pressurized liquefaction process using gas expansion refrigeration. **Energy**. v. 93, p. 1–9, 2015.

YANG, E.H.; KIM, N.Y.; NOH, Y.S, C.; LIM, S.S.; JUNG, J.S.; LEE, S.J.;GI HOON HONG, G. H.;MOON, J.D. Steam CO_2 reforming of methane over $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ perovskite catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, p. 11831 -11839, 2015.

ZHANG, J.; LI, F. Coke-resistant Ni@SiO₂ catalyst for dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.176– 177, p.513–521, 2015.

ZHANG, X.; LI, H.; LI, Y.; SHEN, W. Structural Properties and Catalytic Activity of Sr-Substituted LaFeO_3 Perovskite. **Chinese Journal of Catalysis** . v .33, p.1109-1114, 2012.

ZHU, L.; LU, G.; WANG, Y.; GUO, Y.; GUO, Y. Effects of Preparation Methods on the Catalytic Performance of $\text{LaMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ Perovskite for Methane Combustion. **Chinese Journal of Catalysis** v. 31, p. 1006–1012, 2010.