



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

Leonardo Brito da Silva

EFEITO DO MÉTODO DE PREPARO E DA ADIÇÃO DE
MAGNÉSIO NAS PROPRIEDADES DE CATALISADORES
DE LANTÂNIO E NÍQUEL OBTIDOS A PARTIR DE
PEROVSKITAS

Salvador

2021

Leonardo Brito da Silva

EFEITO DO MÉTODO DE PREPARO E DA ADIÇÃO DE
MAGNÉSIO NAS PROPRIEDADES DE CATALISADORES
DE LANTÂNIO E NÍQUEL OBTIDOS A PARTIR DE
PEROVSKITAS

Monografia apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel

Co-orientadora: Profa. Dra. Zênis N. da Rocha

Salvador

2021



TERMO DE APROVAÇÃO

LEONARDO BRITO DA SILVA

“EFEITO DO MÉTODO DE PREPARO E DA ADIÇÃO DE MAGNÉSIO NAS PROPRIEDADES DE CATALISADORES DE LANTÂNIO E NÍQUEL OBTIDOS A PARTIR DE PEROVSKITAS”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor(a) em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Maria do Carmo Rangel Santos Varela 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Zênis Novais da Rocha 
Doutorado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Rauldo Alves Fiuza Junior 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro de Jesus 
Doutorado em Plant Biochemistry and Molecular Biology, Wageningen University - Holanda
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. André Rosa Martins 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia

Salvador, 10 de março de 2021.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária
de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda,
SIBI- UFBA.

S586 Silva, Leonardo Brito da

Preparo e da adição de magnésio nas propriedades de
catalisadores de lantânio e níquel obtidos a partir de perovskitas
/ Leonardo Brito da Silva. – Salvador, 2021.

152 f.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Maria do Carmo Rangel
Coorientadora: Prof^a. Dr^a Zenis Novais da Rocha

Dissertação (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2021.

1. Dióxido de carbono. 2. Biogás. 3. Catalisadores. I.
Rangel, Maria do Carmo. II. Rocha, Zenis Novais da. III.
Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDU 544.4

Tu que habitas sob a proteção do Altíssimo, que moras à sombra do Onipotente, dize ao Senhor: Sois meu refúgio e minha cidadela, meu Deus, em que eu confio.

É ele quem te livrará do laço do caçador, e da peste perniciosa.

Ele te cobrirá com suas plumas, sob suas asas encontrarás refúgio. Sua fidelidade te será um escudo de proteção.

Tu não temerás os terrores noturnos, nem a flecha que voa à luz do dia, nem a peste que se propaga nas trevas, nem o mal que grassa ao meio-dia. Caiam mil homens à tua esquerda e dez mil à tua direita, tu não serás atingido. Porém verás com teus próprios olhos, contemplarás o castigo dos pecadores, porque o Senhor é teu refúgio. Escolheste, por asilo, o Altíssimo.

Nenhum mal te atingirá, nenhum flagelo chegará à tua tenda, porque aos seus anjos ele mandou que te guardem em todos os teus caminhos.

Eles te sustentarão em suas mãos, para que não tropeces em alguma pedra.

Sobre serpente e víbora andarás, calcarás aos pés o leão e o dragão.

Pois que se uniu a mim, eu o livrarei; e o protegerei, pois conhece o meu nome. Quando me invocar, eu o atenderei; na tribulação estarei com ele. Hei de livrá-lo e o cobrirei de glória.

Será favorecido de longos dias, e mostrar-lhe-ei a minha salvação.

Salmos 91:1-16

AGRADECIMENTOS

À Professora Dra. Maria do Carmo Rangel pela orientação e confiança, durante o desenvolvimento deste trabalho e pela oportunidade de crescimento profissional.

A professora Zenis Novais pelas orientações a respeito da complexação no citrato amorfo e pelos cuidados.

Aos Professores que participaram da banca examinadora.

A Vivian Vazquez Thyssen pelo suporte na realização do teste catalítico.

A todos os meus amigos do GECCAT, principalmente Saulo, Geciane, Pacheco, Sirlenee Caio. Aos amigos da secretaria do PPGQUIM-UFBA, Michel, Luciana e Cristiane pela excelência no atendimento, nas orientações e “braço amigo”.

A Leidiane, minha namorada, pela sua ajuda e compreensão em todos os momentos, acadêmicos e pessoais.

A minha tia Zaíra por todo apoio na carreira profissional e pessoal, sem palavras para expressar minha gratidão.

Aos jogadores (amigos) do FURANO e do Barca e amigos (professores) do trabalho.

Um muito obrigado a meu amigo Raildo pela sua gentileza e presteza sempre que solicitado.

Aos profissionais da Universidade Federal da Bahia, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização dessa conquista.

A toda minha família (Lucas, Leandro, Vera e João) pelos exemplos de vida e por tudo mais.

Um especial agradecimento às dificuldades que engrandeceram esta conquista.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

A Deus, por ter me dado saúde e determinação.

RESUMO

Devido ao aumento no consumo de petróleo e sua contribuição para o efeito estufa, torna-se necessário o desenvolvimento de novas rotas de geração de energia limpa e renovável. O uso do biogás, obtido pela digestão anaeróbica de biomassa, é uma alternativa atrativa por ser um recurso renovável. Entre os diversos usos do biogás (mistura de metano e dióxido de carbono), um dos mais importantes é a sua transformação catalítica para gerar hidrogênio renovável, considerado o principal vetor energético do futuro. Este processo pode ser convenientemente conduzido através da reforma a seco do biogás, que tem a vantagem de consumir dois gases responsáveis pelo efeito estufa. Os principais catalisadores empregados nesse processo são baseados em platina, irídio, ródio, níquel e cobalto, dentre outros. Para reduzir custos e elevar a atividade, seletividade e resistência a coque, pode-se combinar as propriedades dos metais. Neste trabalho, foi investigado o efeito da adição de magnésio e dos métodos de preparo sobre as propriedades de precursores, óxidos do tipo perovskitas ($\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$; $x = 0,0; 0,1; 0,5; 0,9$) e de catalisadores de níquel suportados em óxido de lantânio para a reforma a seco do metano, como uma reação modelo do biogás. Os catalisadores foram obtidos por redução das perovskitas, com o objetivo de obter sólidos com a fase ativa (níquel) altamente dispersa. Os precursores foram preparados pelo método do citrato amorfo, coprecipitação/impregnação e de combustão. As amostras foram caracterizadas por termogravimetria, difração de raios X, redução à temperatura programada, adsorção e dessorção de nitrogênio e dessorção à temperatura programada. Os catalisadores foram avaliados na reforma a seco do metano, em $750\text{ }^\circ\text{C}$, por 6 h, empregando uma razão metano/dióxido de carbono igual a 1. A quantidade de carbono depositada sobre os catalisadores, durante a reação, foi quantificada por termogravimetria, análise elementar (C,H e N) e oxidação à temperatura programada. Foram observadas diferentes fases cristalinas, dependendo do método de preparo e da presença e teor de magnésio nos sólidos. A perovskita pura (LaNiO_3) só foi obtida pelo método do citrato amorfo, independente do teor de magnésio. Nos outros casos, foram detectadas outras fases coexistindo com perovskitas. Independentemente do método de preparo e do teor de magnésio, as amostras apresentaram baixas áreas superficiais específicas, o que é característico da natureza desses sólidos. Por outro lado, as interações entre metal e suporte variaram de acordo com o método de preparo e o teor de magnésio. A acidez total dos sólidos variou com o teor de magnésio, de diferentes maneiras, dependendo do método de preparo, mas a formação de sítios ácidos fortes e moderados foi sempre favorecida pelo magnésio. Os catalisadores preparados pelo método do citrato conduziram a elevadas conversões de metano e dióxido de carbono e de rendimento de hidrogênio, além de baixos rendimentos de monóxido de carbono, resultando em razões H_2/CO acima da estequiométrica. As razões H_2/CO variaram entre 7,0 e 11,0 ao longo da reação, sendo que o catalisador mais rico em magnésio conduziu ao valor mais elevado, enquanto aquele isento de magnésio conduziu ao valor mais baixo, entre todos os sólidos. Esses resultados mostram que os catalisadores preparados pelo método do citrato são promissores para a geração de hidrogênio e de gás de síntese rico em hidrogênio, podendo-se controlar o teor de hidrogênio ou monóxido de carbono, através do teor de magnésio.

Palavras-chave: dióxido de carbono, biogás, perovskita

ABSTRACT

Due to the increase in oil consumption and its contribution to the greenhouse effect, the development of new routes for generating clean and renewable energy is much needed. The use of biogas, obtained by anaerobic digestion of biomass, is an attractive alternative because it is a renewable resource. Among the various uses of biogas (mixture of methane and carbon dioxide), one of the most important is its catalytic transformation to generate renewable hydrogen, considered the main energy vector of the future. This process can be conveniently carried out through dry reforming of biogas, which has the advantage of consuming two gases responsible for the greenhouse effect. The main catalysts used in this process are based on platinum, iridium, rhodium, nickel and cobalt, among others. To reduce the costs and increase activity, selectivity and resistance to coke, the properties of metals can be combined. In this work, the effect of magnesium addition and preparation methods on the properties of precursors, perovskite oxides ($\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$; $x = 0.0; 0.1; 0.5; 0.9$) and of nickel catalysts supported on lanthanum oxide for dry reforming of methane, as a model reaction of biogas. The catalysts were obtained by reducing the perovskites, in order to obtain solids with highly dispersed active phase (nickel). The precursors were prepared by the amorphous citrate, coprecipitation/impregnation and combustion methods. The samples were characterized by thermogravimetry, X-ray diffraction, temperature programmed reduction, nitrogen adsorption and desorption and temperature programmed desorption. The catalysts were evaluated in dry methane reforming, at 750°C , for 6 h, using a methane to carbon dioxide ratio of 1. The amount of carbon deposited on the catalysts, during reaction, was quantified by thermogravimetry, elemental analysis (C, H and N) and temperature programmed oxidation. Different crystalline phases were observed, depending on the preparation method and on the presence and magnesium content in the solids. Pure perovskite (LaNiO_3) was only obtained by the amorphous citrate method, regardless of the magnesium content. In the other cases, other phases were detected coexisting with perovskites. Regardless of the preparation method and the magnesium content, the samples showed low specific surface areas, which is characteristic of the nature of these solids. On the other hand, the interactions between metal and support varied according to the method of preparation and the magnesium content. The total acidity of the solids varied with the magnesium content, in different ways, depending on the method of preparation, but the formation of strong and moderate acid sites was always favored by magnesium. The catalysts prepared by the citrate method led to high conversions of methane and carbon dioxide and hydrogen yield, beyond low yields of carbon monoxide, resulting in H_2/CO ratios above the stoichiometric one. The H_2/CO ratios varied between 7.0 and 11.0 during reaction, the richest magnesium catalyst leading to the highest value, while the magnesium-free catalyst leading to the lowest value, among all solids. These results show that the catalysts prepared by the citrate method are promising for the production of hydrogen and synthesis gas rich in hydrogen, being able to control the content of hydrogen or carbon monoxide by magnesium content.

Keywords: carbon dioxide, biogas, methane

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 Representação da decomposição catalítica do metano, utilizando óxidos tipo perovskitas suportados LaNiO_3 como catalisador, para geração de gás de síntese.....	11
FIGURA 2.2 Representação de três células unitárias do óxido tipo perovskita CaTiO_3	12
FIGURA 2.3 Representação esquemática da estrutura cúbica ideal da perovskita ABX_3	13
FIGURA 2.4 Representação esquemática das distorções de uma célula unitária cúbica ideal.....	13
FIGURA 2.5 Representação da estrutura ideal da perovskita (esquerda) e de uma estrutura distorcida da perovskita	14
FIGURA 2.6 Estrutura do óxido de lantânio, La_2O_3	20
FIGURA 2.7 Tipos de precipitação: (1) dois cátions são precipitados formando um precipitado perfeitamente misturado; (2) cátions com diferentes solubilidades são precipitados formando um precipitado heterogeneamente misturado.....	22
FIGURA 2.8 Representação do processo de gelificação em (a) sistemas coloidais (a) e (b) sistemas poliméricos.....	23
FIGURA 2.9 Ilustração da síntese dos precursores catalíticos $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$ pelo método de combustão, usando glicina e sucrose (combustíveis). Posteriormente, os catalisadores são obtidos através da redução, obtendo-se dois materiais com suportes iguais, porém com distribuição e tamanho de sítios ativos diferentes, resultando em seletividades diferentes.....	25
FIGURA 3.1 Arranjo experimental do sistema de síntese empregado para o preparo dos precursores via o método GECCAT, em (a) reator cilíndrico de vidro pyrex, (b) cinta de aquecimento, (c) controle da temperatura da cinta de aquecimento, (d) dewar, (e) bomba 1, (f) bomba 2; (g) aspecto da amostra LaNiO_3 , ao final da síntese.....	30
FIGURA 3.2 Reator de vidro utilizado no arranjo experimental do sistema de síntese empregado para o preparo dos precursores via o método GECCAT.....	30
FIGURA 3.3 Fluxograma experimental da preparação de perovskitas a partir do método do citrato (Método C).....	31
FIGURA 3.4 Fluxograma experimental referente à obtenção dos suportes do Método Sol-Gel (SG), na preparação dos suportes.....	33
FIGURA 3.5 Fluxograma experimental referente à obtenção dos precursores dos catalisadores por impregnação de níquel nos suportes obtidos.....	34
FIGURA 3.6 Fluxograma experimental dos óxidos preparados a partir do método de combustão com diferentes quantidades de ureia e de magnésio.....	35

FIGURA 3.7 Esquema da linha de reação utilizada para os testes catalíticos.....	40
FIGURA 4.1 Curva de termogravimetria do precursor de perovskita obtida pelo Método C: Amostra LN-C (contendo lantânio e níquel), sem calcinação.....	42
FIGURA 4.2 Curvas de termogravimetria (TG) das perovskitas obtidas pelo Método C (Método do citrato amorfo): Amostra LN-C (contendo lantânio e níquel), LNM-1C (90% de lantânio, 10% de magnésio e níquel); LNM-5C (50% de lantânio, 50% de magnésio e níquel) e LNM-9C (10% de lantânio, 90% de magnésio e níquel).....	42
FIGURA 4.3 Curva termogravimétrica de decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado suportado em óxido de lantânio obtido pelo Método SG (Amostra LNSG, sem calcinação).....	43
FIGURA 4.4 Curvas de termogravimetria dos óxidos suportados obtidos pelo Método SG: Amostra LN-SG (contendo lantânio e níquel), LNM-1SG (contendo 90% de lantânio, 10% de magnésio e níquel); LNM-5SG (contendo 50% de lantânio, 50% de magnésio e níquel), LNM-9SG (contendo 10% de lantânio, 90% de magnésio e níquel) e NM-SG (contendo níquel e magnésio).....	45
FIGURA 4.5 Curvas de termogravimetria das perovskitas: LN-SG (contendo lantânio e níquel), LNM-1SG (contendo 90% de lantânio, 10% de magnésio e níquel); LNM-5SG (contendo 50% de lantânio, 50% de magnésio e níquel), LNM-9SG e NM-SG (contendo magnésio e níquel).....	47
FIGURA 4.6 Curva de termogravimetria do precursor de perovskita contendo lantânio e níquel e obtida com o dobro da quantidade estequiométrica : Amostra LN-C2U, sem calcinação, em duas escalas diferentes.....	48
FIGURA 4.7 Curva de termogravimetria do precursor da perovskita contendo níquel, lantânio e magnésio e obtido pelo método da combustão usando o dobro da quantidade estequiométrica: Amostra LNM-5C2U, sem calcinação, em duas escalas diferentes.....	49
FIGURA 4.8 Curvas de termogravimetria dos precursores das perovskitas obtidas com o dobro da quantidade estequiométrica de ureia: Amostras LN-C2U (contendo lantânio e níquel) e LNM-5C2U (contendo 50% de lantânio, 50% de magnésio e níquel).....	51
FIGURA 4.9 Perfis de difração de raios X das amostras preparadas pelo Método do Citrato (C). (α) MgO;(o); (β) NiO; (δ) La ₂ O ₃ , (*) La ₄ Ni ₃ O ₁₀ e/ou La ₂ NiO _{4,18} e/ou La ₃ Ni ₃ O ₁₀ e/ou La ₈ Ni ₄ O ₁₇ ; (P) perovskita LaNiO ₃ . P= perovskita. L= lantânio; N= níquel; M=magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. Amostras: LN-C, LNM-1C, LNM-5C e LNM-9C.....	53
FIGURA 4.10 Perfis de difração de raios X dos óxidos suportados, preparados pelo método sol-gel (SG) seguido de impregnação do níquel. (α) MgO;(o); (β) NiO; (δ) La ₂ O ₃ , (*) La ₄ Ni ₃ O ₁₀ e/ou La ₂ NiO _{4,18} e/ou La ₃ Ni ₃ O ₁₀ e/ou La ₈ Ni ₄ O ₁₇ ; (P) perovskita LaNiO ₃ . P= perovskita. L=lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números indicam a quantidade de magnésio nos sólidos.....	55
FIGURA 4.11 Perfis de difração de raios X das amostras preparadas pelo método de combustão com dobro da quantidade estequiométrica de ureia, antes (*) e após a calcinação. L=lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números indicam a quantidade de	

magnésio nos sólidos. (α) MgO; (o) MgO₂; (Θ) Mg_{0,4}Ni_{0,6}O; (β) NiO; (*) La₂NiO₄; (P) perovskita LaNiO₃.....57

FIGURA 4.11 Curva de termogravimetria do precursor de perovskita contendo lantânio e níquel e obtida com o dobro da quantidade estequiométrica : Amostra LN-C2U, sem calcinação, em duas escalas diferentes.....

FIGURA 4.12 Perfis de difração de raios X das amostras preparadas pelo método de combustão com o dobro da quantidade estequiométrica de ureia, calcinadas. L=lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números indicam a quantidade de magnésio nos sólidos. (α) MgO; (β) NiO; (δ) La₂O₃, (*) La₂NiO₄ ou La₄Ni₃O₁₀; (P) perovskita LaNiO₃.....59

FIGURA 4.13 Isotermas de adsorção e dessorção dos óxidos tipo perovskita LN-C, LNM-1C, LNM-5C e LNM-9C.....62

FIGURA 4.14 Isotermas de adsorção e dessorção dos óxidos suportados (com níquel) e seus respectivos suportes (sem níquel): LN-SG e L-SG; LNM-1SG e LM-1SG; LNM-5SG e LM-5SG; LNM-9SG e LM-9SG; NM-SG e M-SG.....64

FIGURA 4.15 Isotermas de adsorção e dessorção do precursor LN-C2U (a) antes e (b) após a calcinação.....64

FIGURA 4.16 Perfis de redução à temperatura programada dos precursores obtidos pelo Método Citrato (C): Amostra LN-C: perovskita de lantânio e níquel; Amostra LNM-1C: perovskita de lantânio e níquel com 10% Mg; Amostra LNM-5C: perovskita de lantânio e níquel com 50% Mg e Amostra LNM-9C: perovskita de lantânio e níquel com 90% Mg.....66

FIGURA 4.17 Perfis de redução à temperatura programada dos precursores preparados a partir do método sol-gel, seguido de impregnação do níquel: Amostra LN-SG: compostos de lantânio e níquel; Amostra LNM-1SG: compostos de lantânio e níquel contendo 10% Mg; Amostra LNM-5SG: óxido de lantânio e níquel contendo 50% Mg; Amostra LNM-SG: óxido de lantânio e níquel contendo 90% Mg e Amostra NM-SG: óxido de magnésio e níquel.....70

FIGURA 4.18 Perfis de redução à temperatura programada dos precursores preparados pelo método de combustão usando o dobro da quantidade estequiométrica (C2U). L= lantânio; N= níquel; M= Mg. Os números indicam o teor de magnésio. Amostras: LN-C2U, LNM-1C2U, LNM-5C2U e LNM-9C2U.....71

FIGURA 4.19 Perfis de redução a temperatura programada, agrupados por composição dos precursores das perovskitas, preparadas por diversos métodos: lantânio e níquel (amostras LN-C, LN-SG e LN-C2U), lantânio 90%, níquel e magnésio 10% (amostras LNM-1C, LNM-1SG e LNM-1C2U), lantânio 50%, níquel e magnésio 50% (amostras LNM-5C, LNM-5SG e LNM-5C2U) e lantânio 10%, níquel e magnésio 90% (amostras LNM-9C, LNM-9SG e LNM-9C2U).....73

FIGURA 4.20 Curvas de dessorção à temperatura programada de amônia obtidas com os catalisadores preparados pelo método do citrato amorfo (Método C). L = lantânio; N= níquel; M = magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. As linhas internas representam as curvas obtidas por decomposição e os

números representam as temperaturas máximas de cada pico. As linhas tracejadas representam as faixas de temperaturas consideradas na classificação dos sítios ácidos em fortes, moderados e fracos. Amostras: LN-C, LNM-1C, LNM-5C e LNM-9C.....77

FIGURA 4.21 Curvas de dessorção de amônia termoprogramada dos catalisadores preparados pelo método sol-gel (SG). L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. As linhas internas representam as curvas obtidas por decomposição e os números representam as temperaturas máximas de cada pico. As linhas tracejadas representam as faixas de temperaturas consideradas na classificação dos sítios ácidos em fortes, moderados e fracos. Amostras: LN-SG, LNM-1SG, LNM-5SG, LNM-9SG e NM-SG.....79

FIGURA 4.22 Curvas de dessorção de amônia termoprogramada dos catalisadores preparados pelo método da combustão usando o dobro da quantidade estequiométrica de ureia. L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. As linhas internas representam as curvas obtidas por decomposição e os números representam as temperaturas máximas de cada pico. As linhas tracejadas representam as faixas de temperaturas consideradas na classificação dos sítios ácidos em fortes, moderados e fracos. Amostras: LN-C2U, LNM-1C2U, LNM-5C2U e LNM-9C2U.....80

FIGURA 4.23 Curva de dessorção de amônia termoprogramada dos catalisadores LN (lantânio e níquel) preparados pelos métodos do citrato (C), sol-gel (SG) e combustão com duas vezes a quantidade de ureia (C2U): LN-C (lantânio e níquel), LN-SG (lantânio e níquel), LN-C2U (lantânio e níquel).....82

FIGURA 4.24 Curva de dessorção de amônia termoprogramada dos catalisadores LNM-1 (90% lantânio, 10% magnésio e níquel) preparados pelos métodos citrato (C), óxido suportado (SG) e combustão com duas vezes a quantidade de ureia (C2U): LNM-1C ((90% lantânio, 10% magnésio e níquel)), LNM-1SG ((90% lantânio, 10% magnésio e níquel)) e LNM-1C2U ((90% lantânio, 10% magnésio e níquel)).....84

FIGURA 4.25 Curva de dessorção de amônia termoprogramada dos catalisadores LNM-5 (50% lantânio, 50% magnésio e níquel) preparados pelos métodos citrato (C), óxido suportado (SG) e combustão com duas vezes a quantidade de ureia (C2U): LNM-5C (50% lantânio, 50% magnésio e níquel), LNM-5SG (50% lantânio, 50% magnésio e níquel), LNM-5C2U (50% lantânio, 50% magnésio e níquel).....85

FIGURA 4.26 Curva de dessorção de amônia termoprogramada dos catalisadores LNM-9 (10% lantânio, 90% magnésio e níquel) preparados pelos métodos citrato (C), óxido suportado (SG) e combustão com duas vezes a quantidade de ureia (C2U): LNM-9C ((10% lantânio, 90% magnésio e níquel)), LNM-9SG ((10% lantânio, 90% magnésio e níquel)), LNM-9C2U ((10% lantânio, 90% magnésio e níquel)).....85

FIGURA 4.27 Conversão do metano em função do tempo de reação durante a reforma a seco do metano, sobre os catalisadores óxidos do tipo perovskita $La_{1-x}Mg_xNiO_3$ em que: () LN-C, () LNM-1C, () LNM-5C e () LNM-9C. Precursores preparados pelo Método Citrato (C). Amostra LN-C: perovskita de lantânio e níquel; Amostra LNM-1C: perovskita de lantânio e níquel com 10% Mg; Amostra LNM-5C: perovskita de lantânio e níquel com 50% Mg e Amostra LNM-9C: perovskita de lantânio e níquel com 90% Mg.....86

FIGURA 4.28 Conversão do dióxido de carbono em função do tempo de reação durante a reforma a seco do metano, sobre os catalisadores óxidos do tipo perovskita $La_{1-x}Mg_xNiO_3$ em que: () LN-C, () LNM-1C, () LNM-5C e () LNM-9C. Precursores

preparados pelo Método Citrato (C). Amostra LN-C: perovskita de lantânio e níquel; Amostra LNM-1C: perovskita de lantânio e níquel com 10% Mg; Amostra LNM-5C: perovskita de lantânio e níquel com 50% Mg e Amostra LNM-9C: perovskita de lantânio e níquel com 90% Mg.....87

FIGURA 4.29 Rendimento a monóxido de carbono em função do tempo de reação durante a reforma a seco do metano, sobre os catalisadores óxidos do tipo perovskita $La_{1-x}Mg_xNiO_3$ em que: () LN-C, () LNM-1C, () LNM-5C e () LNM-9C. Precursores preparados pelo Método Citrato (C). Amostra LN-C: perovskita de lantânio e níquel; Amostra LNM-1C: perovskita de lantânio e níquel com 10% Mg; Amostra LNM-5C: perovskita de lantânio e níquel com 50% Mg e Amostra LNM-9C: perovskita de lantânio e níquel com 90% Mg.....88

FIGURA 4.30 Rendimento do hidrogênio em função do tempo de reação durante a reforma a seco do metano, sobre os catalisadores óxidos do tipo perovskita $La_{1-x}Mg_xNiO_3$ em que: () LN-C, () LNM-1C, () LNM-5C e () LNM-9C. Precursores preparados pelo Método Citrato (C). Amostra LN-C: perovskita de lantânio e níquel; Amostra LNM-1C: perovskita de lantânio e níquel com 10% Mg; Amostra LNM-5C: perovskita de lantânio e níquel com 50% Mg e Amostra LNM-9C: perovskita de lantânio e níquel com 90% Mg.....89

FIGURA 4.31 Razão molar de hidrogênio para monóxido de carbono em função do tempo de reação durante a reforma a seco do metano, sobre os catalisadores óxidos do tipo perovskita $La_{1-x}Mg_xNiO_3$ em que: () LN-C, () LNM-1C, () LNM-5C e () LNM-9C. Precursores preparados pelo Método Citrato (C).....91

FIGURA 4.32 Curvas de oxidação a temperatura programada (TPO) dos catalisadores LN-C-U ($x = 0,0$), LNM-1C-U ($x = 0,1$), LNM-5C-U ($x = 0,5$) e LNM-9C-U ($x = 0,9$), após o teste catalítico na reforma a seco do metano que foi realizado em $750^\circ C$ por 6h. Amostras preparadas pelo Método Citrato (C). S = usadas na reação de reforma.....94

FIGURA A1 Isotermas de adsorção e dessorção dos precursores baseados em antânio (L), níquel (N) e magnésio (M), preparados pelo método da combustão (C), usando o dobro da quantidade estequiométrica de ureia (U). Os números indicam o teor de magnésio.....128

FIGURA A2 Isotermas de adsorção e dessorção dos precursores obtidos pelo método da combustão, usando o dobro da quantidade estequiométrica, não calcinadas (imagem da esquerda) e após a calcinação (imagem da direita). L= lantânio; N= níquel; M= Mg. Os números indicam o teor de magnésio. Amostras: não calcinadas (LN-C2U*, LNM-1C2U*, LNM-5C2U* e LNM-9C2U*) e calcinadas (LN-C2U, LNM-1C2U, LNM-5C2U e LNM-9C2U).....129

FIGURA A3 Isotermas de adsorção e dessorção dos precursores preparados pelo método de combustão, com diferentes quantidades de ureia (1U, 2U e 3U), antes da calcinação. L= lantânio; N= níquel; M= Mg. 1U indica quantidade estequiométrica de ureia, 2U o dobro e 3U o triplo. Os números indicam os teores de magnésio nos sólidos. Amostras: (LN-C1U*, LNM-1C1U*, LNM-5C1U* e LNM-9C1U*) ;(LN-C2U*, LNM-1C2U*, LNM-5C2U* e LNM-9C2U*) e (LN-C3U*, LNM-1C3U*, LNM-5C3U* e LNM-9C3U*).....130

FIGURA B1 Seletividade de monóxido de carbono em função do tempo durante a reforma a seco do metano, sobre catalisadores óxidos do tipo perovskita $La_{1-x}Mg_xNiO_3$

em que: () LN-C, () LNM-1C, () LNM-5C e () LNM-9C. Precursores preparados pelo Método Citrato (C). Amostra LN-C: perovskita de lantânio e níquel; Amostra LNM-1C: perovskita de lantânio e níquel com 10% Mg; Amostra LNM-5C: perovskita de lantânio e níquel com 50% Mg e Amostra LNM-9C: perovskita de lantânio e níquel com 90% Mg.....131

FIGURA B2 Seletividade de hidrogênio em função do tempo de reação durante a reforma a seco do metano, sobre catalisadores óxidos do tipo perovskita $La_{1-x}Mg_xNiO_3$ em que: () LN-C, () LNM-1C, () LNM-5C e () LNM-9C. L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. Precursores preparados pelo Método Citrato (C).....131

FIGURA C1 Curva termogravimétrica dos catalisadores, após o teste catalítico, X= 0,0 (LN-C-S), X=0,1(LNM-1C-S), X=0,5(LNM-5C-S) e X=0,9(LNM-9C-S), na reforma a seco do metano que foi realizado em 750 ° C por 6h. L= lantânio; N= níquel; M=magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. Amostras preparadas pelo Método Citrato (C). S = usadas na reação de reforma..... 132

LISTA DE TABELAS

- TABELA 2.1** Exemplos de reações nas quais as perovskitas são empregadas.....15
- TABELA 3.1** Reagentes e gases utilizados neste trabalho, com sua respectiva pureza e procedência.....27
- TABELA 3.2** Relação dos óxidos do tipo perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$ preparadas via complexação. No nome das amostras, C indica o uso do ácido cítrico e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição.....28
- TABELA 3.3** Volumes de água usados na preparação das soluções de ácido cítrico (VA) e massas dos reagentes usadas nas soluções dos sais metálicos, durante a síntese das amostras obtidas a partir do ácido cítrico. No nome das amostras, C indica o uso do ácido cítrico e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição.....29
- TABELA 3.4** Concentração das soluções dos reagentes utilizados no preparo das soluções na síntese das amostras pelo método do citrato amorfo. No nome das amostras, C indica o uso do ácido cítrico e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição.....29
- TABELA 3.5** Identificação das amostras, nomes e seus respectivos graus de substituições. No nome das amostras, SG indica a obtenção de óxidos suportados e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição.....32
- TABELA 3.6** Massa dos reagentes utilizados no preparo das soluções na síntese das amostras do tipo óxidos suportados $\text{NiO}/(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MgO})_x$ pelo método de impregnação. No nome das amostras, SG indica a obtenção de óxidos suportados e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição.....32
- TABELA 3.7** Concentração das soluções dos reagentes utilizados no preparo das soluções na síntese das amostras do tipo óxidos suportados $\text{NiO}/(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MgO})_x$ pelo método sol-gel, seguido de impregnação. No nome das amostras, SG indica a obtenção de óxidos suportados e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição....33
- TABELA 3.8** Identificação das amostras, nomes e seus respectivos graus de substituições. No nome das amostras, C2U indica a obtenção de óxidos obtidos pelo método de combustão utilizando duas vezes a quantidade estequiométrica de ureia e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição.....35
- TABELA 3.9** Massa dos reagentes utilizados no preparo das soluções na síntese das amostras do tipo óxidos pelo método de combustão. No nome das amostras, C2U indica a obtenção de óxidos obtidos pelo método de combustão utilizando duas vezes a quantidade estequiométrica de ureia e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição.....36

TABELA 4.1 Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massa para cada evento, além das variações de massa totais e dos métodos de preparo antes da calcinação das amostras. L= lantânio; N= níquel; M= magnésio; C= método do citrato 1; SG= método sol-gel; C2U = ureia com dobro de proporção estequiométrica.....50

TABELA 4.2 Massa final e variação da massa durante a calcinação das amostras preparadas pelo método de combustão, usando com o dobro da quantidade estequiométrica de ureia (C2U). L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números indicam o teor de magnésio. Amostras: (LN-C2U, LNM-1C2U, LNM-5C2U e LNM-9C2U).....52

TABELA 4.3 Fatores de correlação e propriedades cristalográficas das amostras preparadas pelos métodos citrato C. L=lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números indicam a quantidade de magnésio nos sólidos.....54

TABELA 4.4 Fatores de correlação e propriedades cristalográficas das amostras preparadas pelo método sol-gel. L=lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números indicam a quantidade de magnésio nos sólidos.....56

TABELA 4.5 Fatores de correlação e propriedades cristalográficas das amostras preparadas pelo método de combustão com dobro da quantidade estequiométrica de ureia, antes (*) e após a calcinação. (α) MgO;(o) MgO₂; (Θ) Mg_{0,4}Ni_{0,6}O; (β) NiO; (δ) La₂O₃, (*) La₂NiO₄ ou La₄Ni₃O₁₀; (P) perovskita LaNiO₃.....58

TABELA 4.6 Áreas superficiais específicas das amostras preparadas pelos métodos: citrato amorfo (C), óxido suportado (SG) e método de combustão (C2U).....60

TABELA 4.7 Áreas superficiais específicas dos suportes e dos suportes impregnados com níquel preparados pelo método sol-gel (SG) seguido de impregnação.....61

TABELA 4.8 Valores de área superficial específica das amostras preparadas pelo método de combustão com dobro da quantidade estequiométrica de ureia, não calcinadas (C2U*) e calcinadas (C2U).....63

TABELA 4.9 Temperatura de redução, obtidas por TPR das amostras preparadas pelos Métodos C. L= lantânio; Ni= Níquel; M= Magnésio; os números indicam do teor de magnésio nos sólidos. Amostras: LN-C, LNM-1C, LNM-5C e LNM-9C.....67

TABELA 4.10 Temperatura de redução, obtidas pelos TPRs, das amostras preparadas pelo método sol-gel, seguido de impregnação do níquel com diferentes teores de magnésio. L= lantânio; Ni= Níquel; M= Magnésio; os números indicam do teor de magnésio nos sólidos. Amostras: LN-SG, LNM-1SG, LNM-5SG, LNM-9SG e NM-SG.....69

TABELA 4.11 Temperatura de redução, obtidas por TPR, das amostras preparadas pelo método de combustão com duas vezes a quantidade estequiométrica de ureia. L= lantânio; N= níquel; M= Mg. Os números indicam o teor de magnésio. Amostras: LNC2U, LNM-1C2U, LNM-5C2U e LNM-9C2U.....72

TABELA 4.12 Valores de acidez total e distribuição dos sítios ácidos de acordo com suas forças dos catalisadores preparados pelo método citrato amorfo (C). L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. Amostras: LN-C, LNM-1C, LNM-5C e LNM-9C.....76

TABELA 4.13 Valores de acidez total e distribuição dos sítios ácidos de acordo com suas forças dos catalisadores preparados pelo método sol-gel (SG). L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. Amostras: LN-SG, LNM-1SG, LNM-5SG, LNM-9SG e NM-SG.....78

TABELA 4.14 Valores de acidez total e distribuição dos sítios ácidos de acordo com suas forças dos catalisadores preparados pelo método combustão com duas vezes a quantidade de ureia (C2U). L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. Amostras: LN-C2U, LNM-1C2U, LNM-5C2U e LNM-9C2U.....81

TABELA 4.15 Valores de acidez total e distribuição dos sítios ácidos de acordo com suas forças dos catalisadores preparados pelo método citrato (C), método sol-gel (SG) e combustão com duas vezes a quantidade de ureia (C2U). L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. Amostras: LN-C, LNM-1C, LNM-5C e LNM-9C; LN-SG, LNM-1SG, LNM-5SG, LNM-9SG e NMSG; LN-C2U, LNM-1C2U, LNM-5C2U e LNM-9C2U.....83

TABELA 4.16 Volumes de água coletados após a reforma a seco do metano, conduzida em 750 ° C, por 6 h, sobre os catalisadores com diferentes graus de substituição de magnésio ($La_{1-x}Mg_xNiO_3$; $x = 0,0$ (LN-C), $0,1$ (LNM-1C), $0,5$ (LNM-5C) e $0,9$ (LNM-9C), preparadas pelo Método Citrato (C).....90

TABELA 4.17 Valores de conversão de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), rendimento de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2), seletividade de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2), e razão hidrogênio (H_2) com monóxido de carbono (CO) das amostras preparadas pelo Método Citrato (C) com diferentes teores de magnésio ($X = 0,0, 0,1, 0,5$ e $0,9$), obtidas no final da reação.....92

TABELA 4.18 Quantidade de coque formado, durante a reforma a seco do metano, em 750 ° C, por 6 h, sobre catalisadores com diferentes graus de substituição de magnésio ($La_{1-x}Mg_xNiO_3$; $x = 0,0$ (LN-C-U), $0,1$ (LNM-1C-U), $0,5$ (LNM-5C-U) e $0,9$ (LNM-9C-U)), preparadas pelo Método Citrato (C). TG: obtidos por termogravimetria; AQ: obtidos por análise química elementar. S = usadas na reação de reforma.....93

TABELA 4.19 Faixas de temperatura de oxidação obtidas a temperatura programada (TPO) dos catalisadores LN-C-U ($x = 0,0$), LNM-1C-U ($x = 0,1$), LNM-5C-U ($x = 0,5$) e LNM-9C-U ($X = 0,9$), após o teste catalítico na reforma a seco do metano que foi realizado em 750 ° C por 6h. S = usadas na reação de reforma.....94

TABELA C1 Faixas de temperatura de oxidação obtidas a temperatura programada (TPO) dos catalisadores LN-C-U ($x = 0,0$), LNM-1C-U ($x = 0,1$), LNM-5C-U ($x = 0,5$) e LNM-9C-U ($X = 0,9$), após o teste catalítico na reforma a seco do metano que foi realizado em 750 ° C por 6h. S = usadas na reação de reforma.....133

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASE	Área superficial específica
BET	Brunnauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
C-H	Ligação entre um átomo de carbono e um de hidrogênio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
dp	Diâmetro de poros obtido através do método de BJH
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
TPO	Oxidação a temperatura programada
TPD	Dessorção a temperatura programada
FTIR	Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier
FRX	Fluorescência de raios X
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
Sg	Área superficial específica
Sgm	Área microporos obtido através do método t-plot
Sgmp	Área de mesoporos obtido através do método de BJH
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TG	Termogravimetria
UFBA	Universidade Federal da Bahia
UV-VIS	Espectrometria de absorção molecular no ultravioleta/visível
Vgm	Volume de microporos obtido através do método t-plot
Vgmp	Volume de mesoporos obtido através do método de BJH
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X
λ	Comprimento de onda da radiação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
1.1 Introdução.....	01
1.2 Objetivo Geral.....	02
1.3 Objetivos Específicos.....	02
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 Importância do (bio)hidrogênio e do biogás.....	04
2.2 Reações de Reforma do Metano.....	04
2.2.1 Reforma a Vapor do Metano	05
2.2.2 Reforma Parcial do Metano	06
2.2.3 Reforma Autotérmica do Metano	06
2.2.4 Reforma Seca do Metano	07
2.3. Estrutura, Propriedades e Empregos dos óxidos do Tipo Perovskita.....	12
2.3.1. Métodos de Preparação das Perovskitas	16
2.3.1.1 Método de Complexação de Cátions.....	16
2.3.1.2 Preparação de óxidos Suportados por Precipitação (ou sol-gel) Seguido de Impregnação.....	19
2.3.1.3 Método de Precipitação.....	21
2.3.1.4 Método Sol-Gel.....	22
2.3.1.5 Método de Combustão.....	24
3 PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1 Reagentes Utilizados.....	27
3.2 Preparação dos Precursores dos Catalisadores.....	27
3.2.1 Método de Complexação com Citrato Amorfo	27
3.2.2 Método Sol-Gel seguido de Impregnação	29
3.2.3 Método de Combustão	34
3.3 Caracterização das Amostras.....	36
3.3.1 Termogravimétrica	36
3.3.2 Variação de Massa na Calcinação	37
3.3.3 Difração de Raios X	37
3.3.4 Análise Textural a Partir de Dados de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio	37
3.3.5 Redução e Oxidação à Temperatura Programada	38
3.3.6 Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (TPD-NH₃)	39
3.4 Avaliação dos Catalisadores na Reforma a Seco do Metano.....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 Termogravimétrica.....	41
4.2 Variação de Massa na Calcinação das Amostras obtidas pelo método de Combustão.....	51
4.3 Difração de Raios X (DRX).....	52
4.4 Análise Textural a Partir de Dados de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio.....	60
4.5 Redução a Temperatura Programada (TPR) das amostras C, SG e C2U.....	65
4.6 Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (TPD-NH ₃).....	74
4.7 Avaliação Catalítica das Amostras Preparadas pelo Método Citrato.....	86
5 CONCLUSÕES	95
6 PERSPECTIVAS	97

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
8 ANEXOS	128

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Qualquer que seja a matéria-prima (gás natural, hidrocarbonetos, glicerina, biogás, biomassa, etanol e outros), o processo catalítico de reforma, para gerar hidrogênio ou gás de síntese, depende das propriedades dos catalisadores. Além disso, independente do tipo de processo (reforma a vapor (com água), seca (sem água), parcial/total (com oxigênio) ou auto-térmica) os catalisadores desempenham um papel crucial no processo. Em todos os casos, o desempenho dos catalisadores depende diretamente da composição, da natureza dos elementos e da forma de preparo do material (SANTOS et al., 2015). Os catalisadores ativos nesses processos são baseados em metais nobres como platina, irídio, ródio e metais não nobres como níquel e cobalto, dentre outros.

Os metais nobres como ródio, paládio, irídio, platina, rutênio e os metais não nobres como níquel são catalisadores ativos e estáveis na reforma a seco do metano. Entretanto, os metais nobres são de alto custo e apresentam baixa disponibilidade, enquanto os não nobres (de baixo custo) tais como o níquel, são muito ativos na formação de coque (SILVA, N., 2007; VALDERRAMA et al, 2013). Uma alternativa para superar essa dificuldade é adicionar outro metal que melhore a performance catalítica do níquel, inibindo a formação de coque (VALDERRAMA et al, 2013). Outra opção, também conhecida para diminuir a formação de coque, é diminuir o tamanho das partículas metálicas sobre o suporte. Esta condição é alcançada, utilizando-se óxidos tipo perovskita (ABO_3), que apresentam estruturas nas quais os átomos metálicos estão em posições definidas, de modo que, ao serem aquecidos em atmosfera redutora, produzem partículas metálicas na escala de nanômetros (SANTOS et al., 2015).

A propriedade redox das perovskitas (CIAMBELLI et al., 2002; SEYFI et al., 2009; ZHANG et al., 2014) e a possibilidade de substituição parcial dos seus cátions gerando elementos com estados de oxidação diferentes são vantagens em relação a outros materiais (VALDERRAMA et al., 2013; LATIFI, 2012). As perovskitas vêm sendo utilizado como catalisadores na oxidação parcial/total de hidrocarbonetos, como por exemplo do metano (PECCHINI et al., 2008; LUO et al., 2010; PERENIGUEZ et al., 2010; NGUYEN et al., 2014). Uma desvantagem dos catalisadores oriundos da perovskita é a sua baixa área superficial específica, que limita o uso deste material. Entretanto, as propriedades deste material, tais como elevadas atividades catalítica, ferromagnetismo, condutividade, estabilidade térmica, resistência mecânica e condutividade, torna necessário o estudo de diversos métodos de preparo, de acordo com as propriedades catalíticas desejadas (Santos et al., 2015). Essas propriedades

variam com a natureza do material de partida; o tipo de reator (fechado ou aberto); o uso de vácuo e agitação; o modo de mistura dos reagentes (adição simultânea ou adição sequencial dos reagentes); o uso de reator de vidro ou de placa aquecedora; a quantidade e tipo de agente complexantes (por exemplo, ácido cítrico ou ácido maleico); o uso (ou não) de estufa na secagem e maturação do gel; a necessidade do controle de fluxo ar na pré-calcinação e calcinação; a natureza do gás da atmosfera da calcinação; a quantidade e tipo de combustível (uréia, ácido cítrico ou glicina, por exemplo); a necessidade de calcinação ((ARAUJO et al., 2008; BARROS et al., 2015; GONZALES-CORTES et al., 2007; GHIASI et al., 2013); a temperatura de calcinação; o tipo de aquecimento (manta ou placa aquecedora, mufla ou micro-ondas); necessidade do controle de aquecimento na síntese do material (pré-calcinação); co-precipitação/impregnação em meio básico; natureza do agente precipitante e temperatura de precipitação, dentre outras (IVANOVA, 2004; PECCHI et al., 2007; RUCKENSTEIN et al., 1996; SANTOS et al., 2015).

Esses e outros trabalhos mostraram que, na maioria dos catalisadores (perovskitas ou os óxidos oriundos da sua decomposição térmica), as propriedades físicas e químicas e, conseqüentemente, as propriedades catalíticas dependem fortemente do método de preparação. Considerando estes aspectos, neste trabalho serão apresentados diversos métodos de preparo de óxidos, principalmente do tipo perovskita (citrato amorfo, Pechini, co-precipitação, óxido suportado, combustão, sol-gel e estado sólido) e suas aplicações na reforma a seco do metano.

1.2 Objetivo Geral

Comparar diversos métodos de preparo de óxidos, principalmente do tipo perovskita (citrato amorfo, Pechini, co-precipitação, óxido suportado, combustão, sol-gel e estado sólido) e suas aplicações nos diversos tipos de reforma para produção de hidrogênio e/ou gás de síntese. Além disso, este trabalho também busca avaliar sua eficiência na reação de reforma a seco para produção de gás de síntese estudando as variáveis de preparação e de substituição de La por Mg tendo o níquel como fase ativa.

1.3 Objetivos Específicos

1.3.1 Avaliar o desempenho catalítico dos óxidos preparados e posteriormente reduzidos, do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$ ($x= 0,0; 0,1; 0,5$ e $0,9$), obtidas por diferentes métodos

(citrato amorfo, co-precipitação/impregnação e combustão) e com diferentes composições, na reforma a seco.

1.3.2 Investigar a influência do magnésio sobre a estabilidade dos catalisadores contendo níquel, quanto à formação de coque.

1.3.3 Comparar a atividade e seletividades catalíticas de catalisadores de níquel suportados em óxido de lantânio e/ou magnésio obtidos por decomposição dos óxidos preparados por diferentes métodos (citrato amorfo, co-precipitação/impregnação e combustão) e composições.

1.3.4 Obter catalisadores ativos e seletivos a monóxido de carbono e/ou hidrogênio, além de serem estáveis e resistentes à formação de coque e serem baixo custo.

1.3.5 Avaliar as propriedades físico-químicas e texturais dos materiais devido a adição de diferentes teores de Mg (0%; 10%; 50% e 90%).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Importância do (bio)hidrogênio e do biogás

Os gases metano e dióxido de carbono podem ser liberados durante a combustão de combustíveis fósseis, pirólise de biomassa ou por digestão do gás de pântano (biogás). Esses gases contribuem de forma significativa para o aquecimento global e para a formação da chuva ácida, o que justifica a preocupação mundial em reduzir o seu acúmulo na atmosfera. Quando produzido por pirólise ou digestão da biomassa, o biogás se torna, no curto e longo prazo, uma alternativa promissora para a geração de energia elétrica, porque pode ser obtido através de resíduos agrícolas e biológicos e de outras fontes, tais como lodo de esgoto. Após a purificação, o biogás consiste basicamente em metano e dióxido de carbono, o que permite sua utilização na geração de calor e/ou eletricidade ou na produção de combustíveis e produtos químicos, incluindo o hidrogênio e o gás de síntese. Este último é a denominação dada à mistura de hidrogênio e monóxido de carbono.

Além do biogás, o hidrogênio obtido a partir de fontes renováveis (biohidrogênio) também é considerado uma alternativa atrativa para a geração de energia elétrica, quando comparado àquele obtido pela queima de combustíveis fósseis. O seu uso é particularmente atrativo em células a combustível, tanto móveis como estacionárias. Quando utilizado nas Células a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC) e na Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC), o hidrogênio reduz os impactos ambientais devido à eliminação de emissão de poluentes, uma vez que gera apenas água como subproduto. Todavia, nesse emprego, o gás deve apresentar pureza elevada, o que tem estimulado o desenvolvimento de pesquisas com esse objetivo (DAN et. al., 2019; FRUSTERI, 2004, MOURA et al., 2008; TRAN et. al., 2020).

2.2 Reações de Reforma do Metano

O metano pode ser convertido a produtos químicos de forma direta ou indireta. No primeiro caso, ele pode produzir diretamente hidrogênio ou outros compostos. No último caso, inicialmente ele produz o gás de síntese, que será posteriormente convertido a álcoois, parafinas, olefinas e outros compostos, via a reação de Fischer-Tropsch (LI et. al., 2018; LI, BING et. al., 2020).

Em processos industriais, tanto o gás de síntese como o hidrogênio são obtidos principalmente através dos diferentes tipos de reforma: a vapor, parcial ou oxidação total, reforma autotérmica, reforma seca e reforma solar (FONSECA et. al., 2020; KODAMA et. al., 2003; ZHANG et.al., 2020). Esses processos diferem pela razão (H_2/CO) obtida, pelo oxidante utilizado e pela cinética e energia da reação. Para que estas reações de reforma ocorram são necessários catalisadores que apresentem características como elevada atividade e resistência

mecânica, além de alta resistência à formação de coque, na faixa de 500 a 800 °C. A maioria desses catalisadores é baseada em níquel e metais nobres sobre diversos suportes (LI et. al., 2018; ROSHA et. al., 2019).

Dependendo do tipo de reforma, das condições de processo e da presença de catalisadores pode-se obter hidrogênio praticamente puro ou gás de síntese, com diferentes razões H₂/CO (ARAUJO et. al., 2005; ARAUJO et. al., 2008; BALLARINI et. al., 2019; BERROCAL et. al., 2010; CARVALHO et. al., 2009; FONSECA et. al., 2020; MARTINS et. al., 2017; MOURA et. al., 2008; SILVA et. al., 2017). O ajuste dessa razão permite que o gás de síntese, oriundo dos reformadores, seja alimentado diretamente nos reatores de síntese de Fischer-Tropsch, para produzir hidrocarbonetos, compostos químicos oxigenados (por exemplo, metanol e ácido acético) (BU et. al., 2020; CHEN et. al., 2020; CRUZ et. al., 2020; LI et. al., 2018) e outros. Além disso, o gás de síntese gerado ser armazenado e transportado para geração de energia elétrica através de turbina a gás convencional ou ciclo combinado (CHEN et. al., 2020; KODAMA et. al., 2003; SAID et. al., 2016; ZHANG et. al., 2020).

2.2.1 Reforma a Vapor do Metano

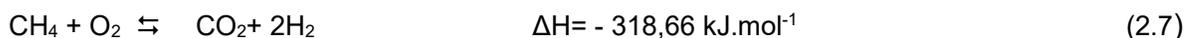
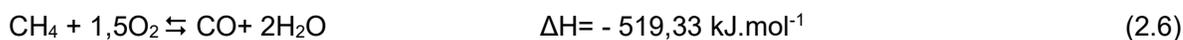
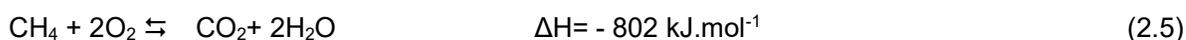
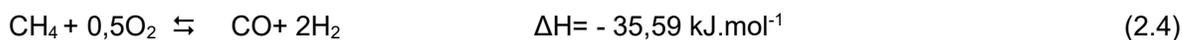
A reação de reforma a vapor do metano está representada na Equação 2.1, que ocorre paralelamente às reações secundárias mostradas nas Equações 2.2 e 2.3. A Equação 2.3 representa a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGRS, *Water Gas Shift Reaction*), que remove o monóxido de carbono da corrente gasosa e aumenta a produção de hidrogênio, além de permitir o ajuste da razão H₂/CO (CARAPELLUCCI et. al., 2020; Dan et. al., 2019; MOURA et al., 2008).



A reação de reforma a vapor, altamente endotérmico, necessita de elevadas temperaturas para a ruptura das moléculas do metano, simultaneamente com a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. Para se obter um produto com elevada pureza de hidrogênio, é necessário adição de uma etapa de remoção de dióxido de carbono após a etapa de WGRS, as quais podem ser separação por membrana, adsorção e absorção. (CHAUDHARY et. a., 2020; LEE et. al., 2020; OTHMAN et. al., 2021)

2.2.2 Reforma Parcial do Metano

Outro tipo de reação de reforma é conhecido como reforma parcial ou oxidação parcial do metano (ROPM) em que a água é substituída pelo oxigênio, conforme apresentado na Equação 2.4. Paralelamente à principal, ocorrem outras reações, como mostram as Equações 2.5 a 2.7 (ARAUJO et al., 2005; SANTOS et al., 2015, SANTOS, M. et al., 2018). O processo permite a obtenção de gás de síntese com razão H₂/CO adequada a diversos processos industriais (FONSECA et al., 2020; ZHANG et al., 2020). A oxidação parcial do metano produz gás de síntese com uma razão hidrogênio/monóxido de carbono (H₂/CO = 2), que é mais baixa que aquela produzida na reforma a vapor (H₂/CO = 3), o que a torna apropriada para reações de Fischer-Tropsch e síntese de metanol.



2.2.3 Reforma Autotérmica do Metano

A reforma autotérmica é uma combinação da reforma a vapor (endotérmica, Equação 2.1) com a oxidação parcial (exotérmica, Equação 2.4), em que a etapa exotérmica gera o calor necessário para a etapa endotérmica, conforme reação geral (Equação 2.8). Deve-se ressaltar que há uma concorrência entre oxidação total e oxidação parcial (forma gás de síntese), resultando em formação de água e, conseqüentemente, um gás de síntese com menor densidade energética.



A utilização de catalisadores adequados, geralmente baseados em níquel e metais nobres, contribui para diminuir a demanda energética e aumentar o rendimento e a conversão de metano em baixas temperaturas (YAN et al., 2018; RAU et al., 2019). Além disso, a razão molar ar/metano influencia a razão H₂/CO na mistura gasosa produzida. YAN e colaboradores (2018), por exemplo, observaram que o aumento do fluxo de ar diminuía a produção de hidrogênio e da razão H₂/CO. Nessa reação, os suportes também mostraram ser de importância fundamental, tanto os óxidos redutíveis (ZrO₂, CeO₂, TiO₂) quanto os irredutíveis (La₂O, Al₂O₃ e MgO), pois contribuíram para produziu elevada dispersão da fase ativa, assim como aumentar a estabilidade (AKRI et al., 2018; SEPEHRI et al., 2018; BAWORN RUTTANABOONYA et al., 2018).

2.2.4 Reforma Seca do Metano

A reforma seca é uma das propostas tecnológicas de conversão do metano mais promissoras, porque envolve o uso de dois gases responsáveis pelo efeito estufa para a geração de hidrogênio. Além disso, o metano é o principal componente do gás natural e está disponível em quantidades abundantes (FONSECA et. al., 2020; LI et. al., 2018; ZHANG et. al., 2020). Por outro lado, devido às ações antropogênicas, o dióxido de carbono é emitido para a atmosfera na faixa de 25,7 Gt por ano, o que o torna uma preocupação crescente. Além de serem indesejáveis, esses gases são de baixo custo e, através dessa reação, são transformados em produtos de elevado valor agregado, tais como hidrogênio e gás de síntese (AKRI et. al., 2018; ANIL et. al., 2020; Dan et. al., 2019; TRAN et. al., 2020). O interesse em diminuir a dependência do petróleo e a emissão de gases do efeito estufa ao meio ambiente, além da descoberta contínua de reservas de gás natural, torna justificável o interesse crescente pelas pesquisas na reforma do metano com dióxido de carbono (reforma seca) (KODAMA et. al., 2003). Nos últimos anos, a reforma seca também vem sendo estudada na conversão do calor solar em outros combustíveis químicos (CARAPELLUCCI et. al., 2020). O processo consiste na reação de metano com dióxido de carbono, representada pela Equação 2.9.



Por não utilizar água, a reforma seca do metano (Equação 2.9) tem despertado grande interesse no meio industrial, pois viabilizam diversas aplicações, como a reação de Fischer-Tropsch (ANIL et. al., 2020). Entretanto, entre os tipos de reformas, a reforma seca é o processo que gera maior quantidade de coque, devido à ausência de agentes oxidantes, como a água ou o oxigênio. Outra desvantagem é que a reforma seca é uma reação altamente endotérmica. Entretanto, ela apresenta a vantagem de produzir gás de síntese com baixa razão H_2/CO (em torno de 1:1 ou mais baixa), quando comparada à reforma a vapor ou à oxidação parcial, o que é adequado para a produção industrial de metanol, hidrocarbonetos de cadeias longas e compostos oxigenados (ANIL, et. al., 2020; LIMA, 2007).

Diversos metais de transição (Co, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt) se mostraram ativos e seletivos na reforma seca, porém o níquel tem sido mais estudado, devido às suas propriedades redox, elevada atividade catalítica inicial e seu baixo custo. Entretanto, os catalisadores de níquel são também ativos na formação de coque e susceptíveis à desativação por sinterização do metal (DAN et al., 2019; LI, BIAN et. al., 2020; BIN et. al., 2020; TRAN et. al., 2020). Para evitar esse problema, tem-se adicionado pequenas quantidades de metais nobres aos catalisadores baseados em níquel ou um dopante básico ao suporte, como por exemplo, Ni-Ru/MgO-Al₂O₃, Ni-Rh/MgAlO₄ (DAN et al., 2019; LI, Bin et. al., 2020; TRAN et. al., 2020), que tem minimizado a formação de coque.

Outra estratégia para diminuir a formação de coque é preparar materiais dispersos no

suporte e adicionar metais alcalinos terrosos, metais alcalinos e/ou lantanídeos (CHEN et. al., 2020; DAN et al., 2019; LIMA, 2007). Alguns catalisadores como Ni-yolk@Ni@SiO₂ e óxidos perovskitas (BIAN et. al., 2020; CORTES et. al., 2007; CHOI et. al., 2009; RABELO et. al., 2018) baseados em níquel conduziram a elevadas conversões e estabilidade devido à otimização da interação do componente metálico ativo e suporte. Características como elevada área superficial específica, dispersão metálica, mesoporosidade e tamanho das partículas de níquel foram estudadas e concluiu-se que o tamanho da partícula do níquel exerce influência determinante na tendência do material em produzir coque ou sinterizar (BIAN et. al., 2020; JANG et. al., 2019; PALMA et. al., 2014; YANG et. al., 2015). Dessa maneira, o método de preparação tem uma importância fundamental, na produção do catalisador. Além dessas características, outros estudos (LI et. al., 2018; LI, Bin et. al., 2020) comprovaram que a adição de um componente básico (ex: MgO), em diversos catalisadores (Ni-MgO-Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂; NiO-Y₂O₃-Al₂O₃), contribuiu para aumentar a conversão de metano e conferir, ao catalisador, maior resistência à formação de coque.

Por outro lado, os catalisadores baseados em metais nobres apresentam maior resistência à formação de coque e atividade e estabilidade mais elevadas, quando comparados aos catalisadores de níquel. Porém, eles possuem custos mais elevados, limitando o seu uso comercial (ANIL et. al., 2020; FRUSTERI, 2004; ; LI et. al., 2018). Por esse motivo, há a necessidade de desenvolver catalisadores de níquel suportado mais resistentes à formação de coque (ARAÚJO et al., 2008; BU et. al., 2020; DAN et. al., 2019; LI et. al., 2020).

Os suportes têm grande influência nas propriedades dos catalisadores, tais como propriedades ácido-base, redutibilidade, interação fase ativa-suporte, capacidade de estocagem de oxigênio e resistência à deposição de coque (ANIL et. al., 2020). Dessa forma, eles podem ser empregados para controlar as propriedades dos catalisadores. Uma das formas de se controlar a formação de coque, por exemplo, é usar promotores básicos, como MgO e La₂O₃. Os mecanismos propostos, para explicação dessa ação, sugerem que, ao mesmo tempo que ocorre a decomposição do metano, ocorre também a ativação do dióxido de carbono e a formação das espécies carbono e oxigênio ativado, respectivamente, que oxida o coque formado e gaseifica-o (BIAN et. al., 2020; BALLARINI et. al., 2019; CORTES et. al., 2007; DAN et. al., 2020). De acordo com trabalho anterior (KATHIRASER et. al., 2015), a formação de coque oriundo do monóxido de carbono é desfavorecida em temperaturas superiores a 700 °C e o coque gerado pela decomposição do metano se deve à formação de carbono beta (carbono pouco reativo), que pode se aglomerar na superfície do níquel ou encapsular os cristais de níquel. Neste estudo, ficou evidenciado que a temperatura de reação influencia na variação de energia livre da reforma seca, na conversão e decomposição do metano, na oxidação do

carbono para dióxido de carbono e na reação reversa de deslocamento (Eq. 2.10). O vapor gerado pode ser utilizado para oxidar carbono formado durante o processo, conforme Equação 2.11. Além disso, os suportes têm grande importância no rendimento para hidrogênio (BU et. al., 2020; KATHIRASER et. al., 2015; WANG, 2011).

O efeito do suporte em catalisadores de níquel, na reforma seca, foi também estudado por RABELO-NETO e colaboradores (2018), que compararam catalisadores não suportados (LaNiO_3) e suportados ($\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$). Eles observaram que a conversão de dióxido de carbono e metano aumentou muito no início da reação sobre os catalisadores, exceto no caso do $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$, que não foi alterada. As análises por XPS *in situ* mostraram que as partículas de níquel dos catalisadores LaNiO_3 e $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram preferencialmente oxidadas, enquanto no catalisador $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$, a oxidação ocorreu preferencialmente na céria. Os experimentos com espectroscopia Raman e termogravimetria mostraram a disposição de coque foi maior nos catalisadores LaNiO_3 e $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, em relação à amostra $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$. Esses resultados foram explicados admitindo-se que não foi formado o carbeto de níquel, devido à mobilidade das espécies oxigênio da céria, que reagiram com o carbono e inibiram a nucleação e o crescimento dos filamentos de carbono.

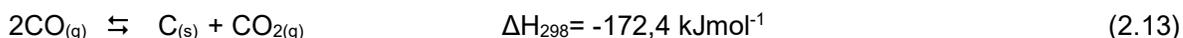
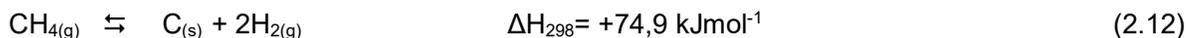


Uma alternativa para inibir a desativação por depósito de coque é adição de oxigênio em excesso ou vapor. Outra estratégia que vem sendo bastante utilizada é o emprego de catalisadores com propriedades básicas, o que reduz a formação de materiais carbonáceos e, conseqüentemente reduz a desativação, como por exemplo, a adição de magnésio em catalisadores de níquel suportados em lantânia (MOURA et al., 2008).

Além dessas, uma ideia promissora para diminuir o depósito de coque é o uso de óxidos mistos do tipo perovskita (ex: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$). Estes materiais apresentam elevada estabilidade térmica e, após a redução, formam partículas metálicas nanométricas distribuídas sobre a superfície, aumentando estabilidade e atividade (ARAÚJO et al., 2008; SANTOS, et al, 2015; VALDERRAMA et al., 2005).

Tanto a reforma a vapor quanto a reforma seca requerem temperaturas elevadas (em torno de 800 °C) por serem reações endotérmicas e para garantirem condições termodinâmicas favoráveis. Nesta temperatura, ocorrem reações intermediárias, como aquelas mostradas na Equação 2.12 (decomposição do metano) e Equação 2.13 (reação de Boudouard), que favorecem a sinterização e a formação de coque. Os estudos de potencial termodinâmico prevêm que para desfavorecer a deposição de um carbono grafite num sistema que contenha a

mistura gasosa metano, dióxido de carbono, água e hidrogênio, é necessário operar em elevadas temperaturas. No caso da proporção de um mol de metano para um mol de dióxido de carbono, seria necessário operar a 727 °C. Em situações que sejam necessárias operar em temperaturas mais baixas, exige-se o uso de catalisadores que inibem simultaneamente a formação de coque e a sinterização (BU et. al., 2020; VALDERRAMA et. al., 2005).



Visando a desenvolver processos energeticamente mais econômicos, assim como diminuir a formação de coque, a reforma seca tem sido estudada também em temperaturas mais baixas. WANG e colaboradores (2018), por exemplo, investigaram os efeitos de diversos parâmetros que influenciam a reação em baixas temperaturas (<700 °C), bem como o desenvolvimento de novos catalisadores. Foram avaliados diversos catalisadores contendo diferentes teores de níquel e de vários promotores, além de diversos métodos de preparação e diferentes temperaturas de calcinação e de reação. Também foi variada a razão H₂/CO. Foi observado que a interação entre o suporte e níquel influencia no tamanho de partícula do metal e na sua dispersão, assim como nas propriedades eletrônicas. Os catalisadores de níquel suportado em óxido de magnésio (Ni/MgO) apresentaram a mais elevada estabilidade e a mais baixa atividade devido à forte ligação níquel-oxigênio. Os catalisadores de níquel suportado em lantânia (La₂O₃) apresentaram elevada atividade mesmo em baixas temperaturas (<700 °C) devido ao fato de o lantânio facilitar a redução das espécies Ni²⁺ a Ni⁰, o que influenciou diretamente na razão H₂/CO obtida. Observou-se que o aumento da concentração de sítios básicos contribuiu diminuir a tendência do dióxido de carbono formar coque sobre o catalisador. Foi sugerido que a interação metal-suporte mais adequada deve seguir o princípio de Sabatier, de acordo com qual a força de interação não deve ser nem muito forte e nem muito fraca.

O efeito da lantânia como dopante de catalisadores de cobalto suportado em alumina (Co/Al₂O₃) foi estudada por TRAN e colaboradores (2020). Foi confirmado o efeito da lantânia em melhorar a atividade dos catalisadores, que conduziram a razões H₂/CO mais altas e a conversões mais elevadas de metano e dióxido de carbono. Além disso, observou menor formação de coque, o que foi relacionado ao fato da lantânia possuir propriedades básicas, favorecendo a adsorção de dióxido de carbono e a gaseificação do carbono.

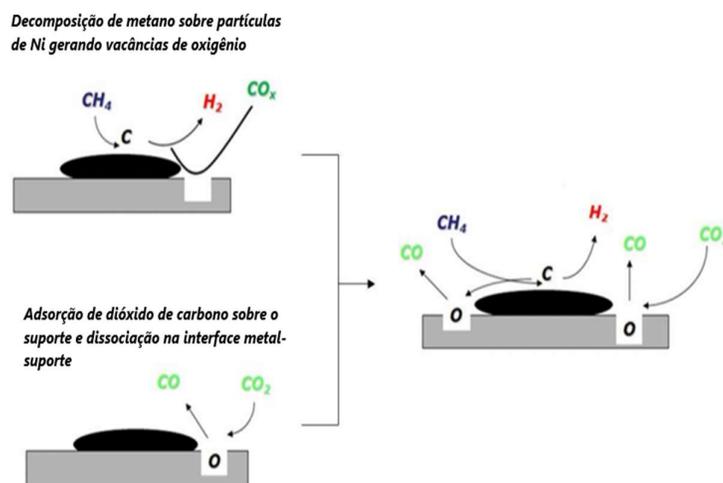
A porosidade também pode influenciar a atividade e seletividade dos catalisadores de reforma seca. DAN e colaboradores (2019) avaliaram esse efeito sobre a razão H₂/CO, estudando o catalisador de Ni/Al₂O₃, com porosidades diferentes, empregando a reforma seca e reforma a vapor do metano combinadas, em um processo conhecido como oxi-reforma.

Verificou-se que a quantidade de água influenciou a razão H_2/CO do gás obtido e que o tamanho de poros afetou a área superficial específica, o tamanho dos cristais de níquel e a capacidade de adsorção de dióxido de carbono pelos catalisadores. Dentre os catalisadores mesoporosos, aqueles com poros mais largos foram os mais resistentes à desativação, não se observando deposição de coque, após 24 h de reação.

A influência do alumínio em catalisadores de níquel foi avaliada por CHEN e colaboradores (2020), empregando paligorskita (argilomineral consistindo de silicato aluminomagnésiano), como suporte. Eles observaram que a adição de alumínio favoreceu a atividade e a estabilidade do catalisador. Além disso, as amostras com os menores cristais de níquel e as dispersões metálicas mais elevadas, foram mais ativas e estáveis, produzindo misturas gasosas com razões H_2/CO mais elevadas. As amostras com teores mais altos de alumínio (8%) apresentaram a maior resistência à formação de coque. Este resultado está em acordo com trabalhos anteriores (ADANS et. al., 2017; MARTINS et. al., 2017; SALIPOUR et. al., 2014; SILVA et. al., 2017), que mostraram que a adição de óxidos de metais alcalino terrosos como MgO e CaO contribuem para aumentar a basicidade do catalisador e, conseqüentemente, aumentar a atividade e a resistência à formação de coque. Porém, é importante ressaltar que sítios básicos podem interagir mais fortemente com o dióxido de carbono, dificultando a reação com o metano e favorecendo a formação de coque (CHEN et. al., 2020).

A Figura 2.1 ilustra os caminhos de reação aceitos para descrever a decomposição do metano, sobre catalisadores de níquel (RABELO-NETO, 2018). Nota-se que o processo se inicia com a adsorção e dissociação do metano sobre o níquel, para formar átomos ativos de carbono e gerar vacâncias de oxigênio no suporte, pela formação de monóxido de carbono. Ao mesmo tempo, o dióxido de carbono é quimissorvido dissociativamente na vacância de oxigênio do suporte, produzindo CO e regenerando o oxigênio do catalisador.

Figura 2.1. Representação da decomposição catalítica do metano, utilizando óxidos tipo perovskitas suportados $LaNiO_3$ como catalisador, para geração de gás de síntese (RABELO-NETO, 2018).



2.3 Estrutura, Propriedades e Emprego dos Óxidos do Tipo Perovskita

A família de compostos inorgânicos com estrutura cristalina similar àquela do mineral CaTiO_3 (óxido de titânio de cálcio ou titanato de cálcio) foi denominada perovskita, em 1839, pelo químico e mineralogista germânico Gustav Rose, em homenagem ao geólogo russo Lev Alekseevich von Perovski (LOCOCK et al., 2018; MANAN et al., 2008; MOURE et al., 2015; SANTOS et al., 2015).

A representação da perovskita CaTiO_3 pode ser visualizada na Figura 2.2. Este composto possui uma estrutura formada por um empacotamento cúbico compacto, onde o titânio ocupa o centro do cubo, o cálcio ocupa os vértices e o oxigênio ocupa o centro das faces; o titânio está cercado por seis átomos de oxigênio formando um octaedro.

As perovskitas são óxidos iônicos com fórmula geral ABO_3 , em que A é o cátion mais volumoso, tal como um metal alcalino, um alcalino terroso ou um metal de terras raras, enquanto B é um cátion menos volumoso, tal como um metal de transição (ARAÚJO et al., 2005, 2010; MOURA et al., 2015; SANTOS et al., 2018; SILVA, 2004). A atividade catalítica é determinada pela natureza dos cátions B e estabilidade térmica é determinada pela natureza dos cátions A (ESCALONA et al., 2010; MOURA et al., 2015; SANTOS et al., 2015; SANTOS et al., 2018). O empacotamento cúbico compacto, em que os cátions A ocupam os vértices, os cátions B ocupam o centro e os átomos de oxigênio ocupam as faces do cubo, representa a estrutura ideal da perovskita. Os íons oxigênio estão ligados pelos vértices dos octaedros, formando uma rede (MONIRUDDIN et al., 2017; SILVA, 2004); o cátion B é cercado por seis átomos de oxigênio, BO_6 , e o cátion A é cercado por doze átomos de oxigênio, AO_{12} (SANTOS et al., 2015; SILVA, 2007). Pode-se considerar a perovskita como uma superestrutura formada pela introdução de cátions nos interstícios da rede dos octaedros, resultando em um empacotamento cúbico central (MONIRUDDIN et al., 2017; MOURA et al., 2015; SANTOS et al., 2015). A representação esquemática da estrutura cúbica ideal da perovskita pode ser visualizada na Figura 2.3.

Figura 2.2. Representação de três células unitárias do óxido tipo perovskita CaTiO_3 (KOFSTAD, 2004).

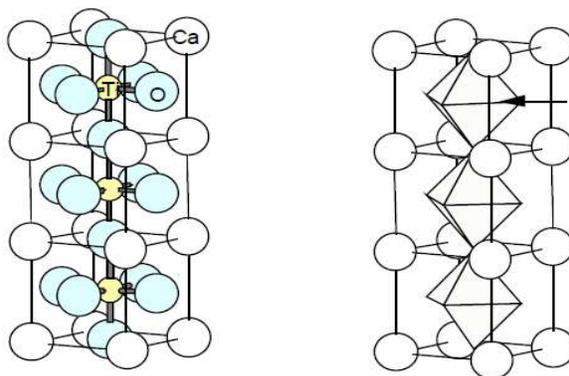
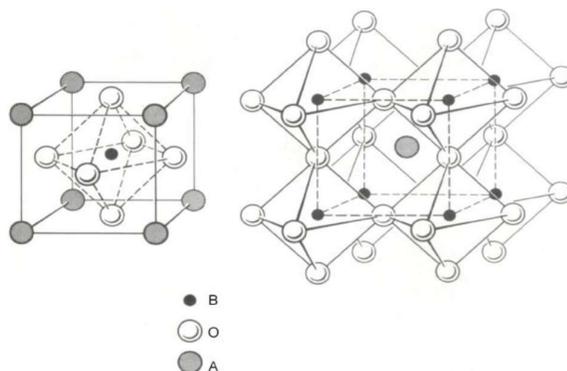
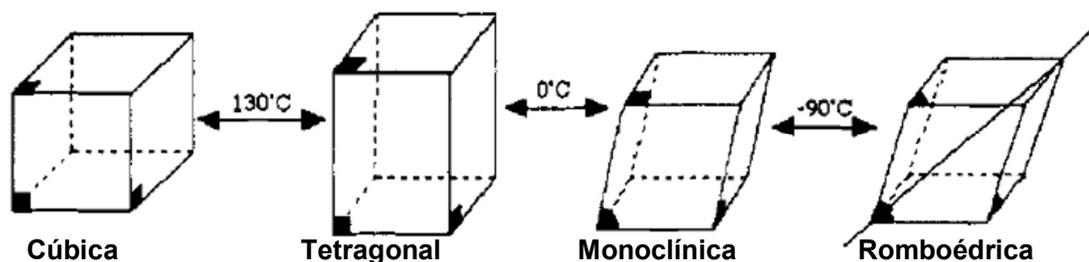


Figura 2.3. Representação esquemática da estrutura cúbica ideal da perovskita ABX_3 (MONIRUDDIN et al., 2017; SANTOS et al., 2015).



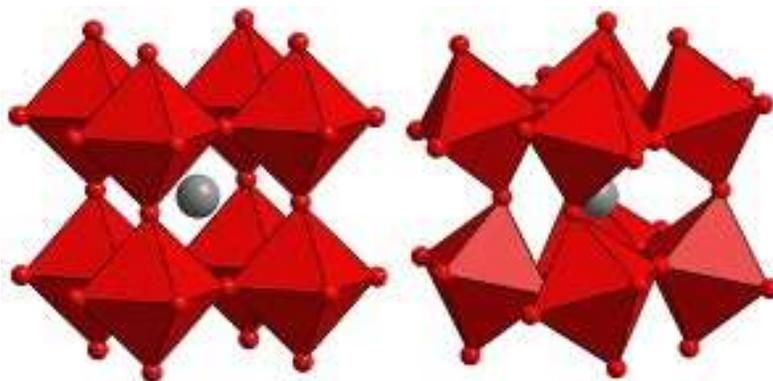
Entretanto, as estruturas encontradas na natureza ou preparadas em laboratório são distorcidas, podendo existir perovskitas nas formas ortorrômbica, romboédrica, tetragonal, monoclinica ou triclínica (MAGYARI-KOPE et al., 2001; MOURE et al., 2015; VILLEGAS, 2006; SILVA, 2004). Essas distorções podem ser geradas por substituição dos cátions do sítio A por cátions de raios diferentes e/ou deslocamento dos cátions do sítio B, podendo ser observadas através de difração de raios X. Na Figura 2.4, pode-se observar as distorções de uma célula unitária cúbica (PEÑA e FIERRO, 2001; SANTOS et al., 2015). Esses desvios podem ser medidos de forma quantitativa pela Equação 2.14, que fornece o fator de tolerância (t), proposto por Goldschmidt (ARTINI, 2017; LOCOCK et al., 2018; MONIRUDDIN et al., 2017). Esta equação relaciona o fator de tolerância com o tamanho dos íons, sendo r_A , r_B e r_O o tamanho do raio dos íons A, B e oxigênio respectivamente (COLONNA et al., 2002; LEVASSEUR et al., 2008; LI et al., 2010; TIEN-THAO et al., 2008). Este fator define a estabilidade, a simetria e as propriedades dielétricas do sistema (ARTINI, 2017; MOURE et al., 2015). A estrutura cúbica ideal da perovskita apresenta t igual a 1,0, enquanto a estrutura ilmenita apresenta t menor que 0,75, por exemplo e a estrutura da calcita ou aragonita possui t maior que 1,0. A perovskita distorcida apresenta $0,75 < t < 1,0$ (ARTINI, 2017; SANTOS et al., 2015; SILVA, 2007). A Figura 2.5 mostra a estrutura de perovskita ideal e uma estrutura de perovskita distorcida.

Figura 2.4. Representação esquemática das distorções de uma célula unitária cúbica ideal (CHADLER et al., 1993).



$$t = \frac{(Ra+Ro)}{\sqrt{2}(Rb+Ro)} \quad (2.14)$$

Figura 2.5. Representação da estrutura ideal da perovskita (esquerda) e de uma estrutura distorcida da perovskita (direita) (VARGAS et. al., 2007).



A perovskita pode apresentar uma fórmula geral $A_{1-x}A'_x B_{1-x}B'_x O_{3 \pm \delta}$, o que indica que os cátions podem ser substituídos parcial ou completamente, garantindo o princípio da eletroneutralidade. Dessa forma, os óxidos tipo perovskitas podem ser classificados como não substituídos (tipo ABO_3), e substituídos, (tipo $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$), podendo possuir dois a quatro metais combinados em proporções previamente estabelecidas. Geralmente, A e A' são metais alcalinos, metais alcalinos terrosos ou lantanídeos e B e B' são metais de transição. Essa substituição possibilita a formação de diversos compostos não estequiométricos, com defeitos eletrônicos e estruturais. A estrutura com substituições permite, também, a existência de estados de oxidação não convencionais e a existência de íons com diferentes números de coordenação. O termo δ (MUCCILO, 2008) representa a concentração de vacâncias de oxigênio. Se $\delta > 0$ significa que a estrutura é rica em oxigênio. Se $\delta < 0$ significa que a estrutura é deficiente em oxigênio (SANTOS et al., 2015; SILVA et al., 2004, 2007).

Diversos estudos (SANTOS et al., 2015; Wu et al., 2014; Zang et al., 2014) mostraram que a redução das perovskitas (ABO_3) geram pequenas partículas do metal B sobre a superfície AO_x , que conferem propriedades catalíticas superiores aos correspondentes óxidos suportados, tais como atividade, seletividade e rendimento (FRANCHINI et al., 2014; GLISENTI et al., 2013; SANTOS et al., 2015; THYSSEN et al., 2013; WU et al., 2014).

As perovskitas têm sido empregadas em diversas reações, tais como a redução de

óxidos de nitrogênio, oxidação da amônia, oxidação parcial do metano e hidrogenólise e hidrogenação de hidrocarbonetos e outras mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Exemplos de reações nas quais as perovskitas são empregadas.

Ex.	Reação	Referência
a	Combustão de metano (CH ₄), clorometano (CH ₃ Cl), diclorometano (CH ₂ Cl ₂) e 1,2-dicloroetano (CH ₂ Cl-CH ₂ Cl) (evitar o uso de fórmulas químicas)	SCHNEIDER et. al.(1999)
b	Redução de óxido nítrico com propeno	HANSEN et. al. (2001)
c	Oxidação de CO e combustão de metano e hidrocarbonetos	CIAMBELLI et. al. (2002); CIMINO et. al. (2002)
d	Combustão do propano	SONG et. al.(2001)
e	Oxidação seletiva do monóxido de carbono (SELOX)	MAGALHÃES et. al. (2010)
f	Oxidação do metano	NGUYEN et. al. (2002)
g	Combustão do metano	SARACCO et.al. (1999)
h	Oxidação da amônia	WU et. al. (1989)
i	Oxidação parcial do metano	ARAUJO et. al. (2005 ^{a,b}), FONSECA et. al. (2020)
j	Reforma a vapor e oxidação parcial do metano	CARVALHO et. al. (2012); MOURA et. al. (2008); SILVA et. al. (2007)
k	Reforma a seco do metano	ARAUJO et. al. (2008); CARVALHO et. al. (2019)
l	Reforma interna de células a combustível de óxido sólido (SOFC)	MOURA et. al. (2010)

(Tabela adaptada, SANTOS et. al.(2015))

Devido a essas aplicações, as perovskitas vêm chamando atenção dos pesquisadores como uma alternativa para diversas outras reações. Comparadas aos catalisadores com metais

nobres, elas apresentam elevada atividade e resistência mecânica, mesmo após a redução. Dessa forma, elas surgem como alternativas comercialmente viáveis, permitindo a combinação de uma grande diversidade de estruturas com diferentes composições químicas contendo uma ampla variedade de elementos (metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, metais de transição), além de apresentarem elevada estabilidade térmica e à desativação por depósito de coque, além de alta atividade catalítica e baixo custo (WU, et. al., 2011). Devido a essas vantagens, a aplicação das perovskitas, como catalisadores, vem sendo amplamente investigada (ARAÚJO et al., 2008; GHIASI, 2013; HU et al., 2012; SANTOS et al., 2015). Além disso, as perovskitas vêm sendo utilizadas em células combustíveis de óxidos sólidos, fotocátalise, células solares e sequestro de radioatividade residual (LOCOCK et al., 2018).

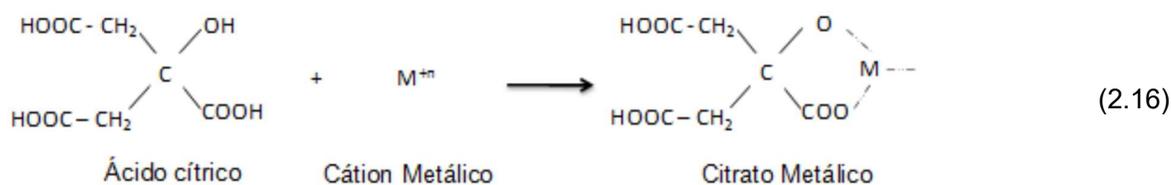
Como as propriedades dos catalisadores dependem do método de preparação (SANTOS et. al., 2004; SANTOS et. al., 2006,2010; RANGEL et. al., 2017) neste trabalho, foram empregados diferentes métodos de preparação para obter perovskitas baseadas em níquel, lantânio e magnésio, com o objetivo de estabelecer a dependência das características e propriedades com o método de preparação das perovskitas. No próximo item, serão apresentados os métodos de preparação utilizados neste trabalho, que são os mais comumente empregados.

2.3.1 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS PEROVSKITAS

Diversos métodos de preparação podem ser empregados para produzir perovskitas, sendo os mais comuns aqueles envolvendo a complexação de cátions e os métodos Pechini, de coprecipitação, sol-gel e de combustão, que foram utilizados neste trabalho. Estes métodos são úteis para estabilizar as fases metaestáveis e obter materiais puros e bem cristalizados.

2.3.1.1 Método de Complexação de Cátions

No método de complexação, ocorre a reação de cátions metálicos (oriundos de nitratos ou cloretos metálicos) com um ácido complexante, por exemplo, o ácido cítrico (hidroxiácido), sob aquecimento, em solução aquosa. Quando se usa o ácido cítrico, o método é também conhecido como método do citrato amorfo. Neste caso, o precursor do citrato amorfo é formado após a eliminação do solvente, durante a secagem, com a formação de ligações das funções ácidas e álcool do ácido cítrico com os cátions metálicos, conforme apresentado na Equação 2.16. Nesta etapa, obtém-se um material com estrutura vítrea, amorfo e estável. A ausência de cristalinidade se deve à presença de grupos funcionais, que podem formar ligações com os metais de formas variadas e que, com o aquecimento, se rompem de forma aleatória. Este sólido se decompõe sob aquecimento (pré-calcinação e calcinação) dando origem aos óxidos (COURTY et al., 1968, 1973; LIU et al, 2005; RIDA et al., 2012; Wu et al., 2014).



No caso da síntese do niquelato de lantânio (LaNiO_3) pelo método do citrato amorfo, (ARAUJO et al., 2008), deve-se primeiramente preparar soluções de nitrato de lantânio, nitrato de níquel e ácido cítrico, misturá-las e adicioná-las num reator de vidro, aquecido em um banho térmico e uma cinta de aquecimento. O reator permanece sob vácuo e a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 7 h, até que quase toda água seja removida e o material adquira uma aparência de gel. O gel, dentro do reator, é colocado em uma estufa a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por quatro dias para secagem. Posteriormente, o sólido é removido do reator e pré-calcinado na mufla, a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h e sob ar atmosférico. Nesta etapa, obtém-se o complexo, conhecido como citrato amorfo, sendo necessário um tratamento térmico adicional. O citrato amorfo é macerado, peneirado e transferido para um cadinho de porcelana e calcinado em mufla, a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h sob ar atmosférico, obtendo-se a perovskita LaNiO_3 .

Durante a reação de complexação, podem ser formados ácido nítrico e/ou óxidos de nitrogênio (NO_x), a partir das espécies NO_3^- liberadas dos sólidos. A quantidade do agente complexante utilizada deve ser suficiente para complexar todos os íons metálicos presentes no meio reacional. Costuma-se usar uma quantidade em excesso desse agente para garantir a complexação de todos os cátions presentes (BAYTHOUN et. al, 1982; COURTY et al., 1968, 1973; SILVA et al., 2007). Além disso, deve-se ter cuidado com a quantidade em excesso, pois o resíduo carbonoso pode favorecer a formação de fases segregadas (GHIASI et al., 2013).

As vantagens desse método consistem na obtenção de catalisadores homogêneos e de modo relativamente rápido, além do uso de temperaturas de cristalização mais baixas, controle estequiométrico e obtenção de partículas de tamanho nanométrico e de alta pureza (CHU et al., 1987; JORGE et al., 2001; LIU et al., 2005). A desvantagem deste método é a possibilidade de sinterização, que resulta em sólido com área superficial específica baixa.

Um método similar foi descrito por Pecchi e colaboradores (2008), porém variando as condições experimentais, tais como agitação, temperatura, tempo e outros. O método do citrato amorfo foi comparado com o método de precipitação co-precipitação em meio básico, preparando-se catalisadores óxidos tipo perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, com grau de substituição $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$, que foram avaliados na combustão do metano e de acetato de etila. Foram preparadas soluções dos nitratos metálicos com quantidade estequiométrica e adicionou-se uma solução de ácido cítrico, em 10% de excesso em equivalente. A mistura foi aquecida até $70\text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação, até à formação do gel. Posteriormente, o gel foi acondicionado em um

forno, sob baixa taxa de aquecimento até alcançar 250°C, por 24h, para secagem. O pó foi, então, triturado e calcinado a 700 °C, por 6 h. Observou-se a substituição de lantânio por cálcio em toda faixa de grau de substituição no caso do método do citrato amorfo, enquanto no método de co-precipitação só foi obtido o grau de substituição 0,1. Acima deste valor, houve a formação de fases segregadas. A perovskita não substituída foi mais ativa que as demais na combustão do metano, mas ocorreu o inverso na combustão do acetato de etila. Concluiu-se que a atividade catalítica da perovskita depende do método de preparação, da composição e do reagente envolvido na reação catalítica.

Wu e colaboradores (2014) também empregaram o método do citrato amorfo em diferentes condições experimentais, para preparar catalisadores óxidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$), que foram comparados a outros obtidos por impregnação, na reforma a vapor do glicerol. Foram preparadas soluções de nitrato dos cátions, em quantidades estequiométricas e adicionou-se uma solução de ácido cítrico com 20% em equivalente em excesso. A mistura foi aquecida até 60 °C, sob agitação, por 9 h e, em seguida, transferida para um rotaevaporador, onde foi mantida por 30 min, sob vácuo. O gel obtido foi seco a 120 °C, por 12 h, resultando em um sólido esponjoso. Posteriormente, o sólido foi moído e calcinado em duas etapas: primeiramente em 300 °C por 2 h e, depois, a 800 °C por 5 h, obtendo-se a perovskita. O catalisador de níquel suportado em lantânia, preparado pelo método de impregnação, foi usado como referência. Neste caso, a lantânia foi obtida por calcinação de uma solução de nitrato de lantânio a 800 °C e impregnada com uma solução de nitrato de níquel, sob agitação mecânica e temperatura de 60 °C por 9 h. Em seguida, o material foi transferido para um rotaevaporador, que foi mantido sob vácuo, a 60 °C. O sólido obtido foi seco a 120 °C, por 12 h e calcinado a 800 °C, por 5 h. Antes de serem avaliados, os catalisadores foram reduzidos a 650 °C por 1 h sob um fluxo de 10 vol % H_2/N_2 . Observou-se que a redução da perovskita promoveu uma distribuição uniforme dos elementos, aumentando a área de interface entre o níquel e o suporte. Foi observado, também, uma forte interação metal-suporte e a formação de pequenas partículas de níquel, ao invés do que ocorreu com óxido suportado padrão, que foi preparado pelo método de impregnação. Estes fatores são críticos para as propriedades dos catalisadores na reforma. Ficou evidenciada a influência das substituições parciais nas propriedades das perovskitas. O sólido com $x = 0,5$ apresentou a mais forte interação metal-suporte e a dispersão mais alta. A desativação dos catalisadores foi atribuída a formação de coque sobre os sítios ativos. Concluiu-se, também, que a forte interação do metal-suporte e menor tamanho das partículas de níquel podem contribuir para evitar a deposição de carbono e aumentar a estabilidade do catalisador na reforma do glicerol.

Em outro trabalho, Caprariis e colaboradores (2015) prepararam catalisadores de níquel baseados em óxidos tipo perovskita, pelos métodos do citrato amorfo modificado e da

combustão, que foram comparados com catalisadores de ródio, na reforma seca do metano. Foram obtidos catalisadores do tipo $BaZr_{1-x}Rh_xO_3$ $BaZr_{1-x}Ni_xO_3$, misturando, sob agitação, uma solução de ácido cítrico com outra contendo o precursor do zircônio, sob aquecimento, até à completa solubilização. Após resfriamento, uma solução contendo ácido cítrico, óxido de bário, acetato de ródio e nitrato de níquel foram adicionadas a esse sistema. A solução resultante foi neutralizada com hidróxido de amônio e, posteriormente, foi lentamente aquecida até à formação de um sólido esponjoso. O sólido foi moído, peneirado na faixa de 150 a 300 μm , pré-calcinado a 400 °C, sob fluxo de uma mistura N_2/O_2 (2%oxigênio) e calcinado a 850 °C, por 5 h, obtendo-se o óxido misto. A perovskita conduziu a conversões elevadas em temperaturas inferiores a 800 °C e alta resistência à desativação; entretanto, conduziu a baixas conversões (em torno de 25%).

2.3.1.2 Preparação de Óxidos Suportados por Precipitação (ou sol-gel) seguido de Impregnação

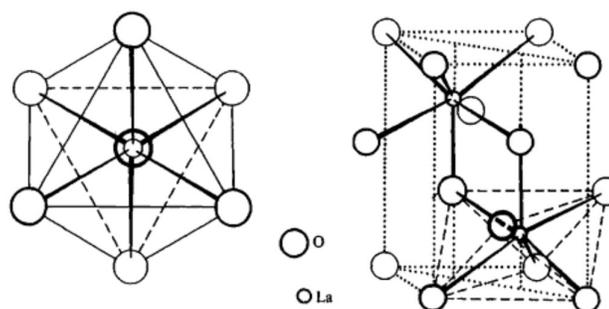
Os catalisadores suportados possuem uma fase ativa dispersa sobre um suporte com qual possui elevada resistência mecânica e porosidade. A vantagem do suporte é propiciar a formação da fase ativa com elevada área superficial específica. Os precursores da fase ativa, geralmente sais ou hidróxido de metais de transição (por exemplo, níquel), reagem com os grupos hidroxila da superfície do suporte (por exemplo alumina, Al_2O_3 ; sílica (SiO_2); zircônia, ZrO_2 e lantânia, La_2O_3) para formar uma nova fase de óxido, altamente dispersa, favorecendo a atividade do catalisador. Estes óxidos são formados após a calcinação dos sais ou hidróxidos metálicos, depositados sobre o suporte (MOH_x) (SWADDLE, 1997).

Após o preparo do suporte, como por exemplo alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2), zircônia (ZrO_2) ou lantânia (La_2O_3), ele é impregnado com uma solução do componente ativo, como por exemplo, de nitrato de níquel. Em seguida, a amostra é seca (evaporação do solvente) e calcinada. A impregnação pode ocorrer em uma única etapa ou em etapas sucessivas, sendo a amostra calcinada após cada impregnação. Por outro lado, a impregnação de mais um precursor pode ser feita simultaneamente (coimpregnação) mantendo o suporte em contato com a solução dos precursores (Wu et al., 2014). Geralmente, são preparadas soluções dos sais precursores das fases ativas, em que os ânions sejam de fácil remoção por lavagem e/ou decomposição em baixas temperaturas. Por essa razão, os íons nitrato, carbonato, cloreto e sulfato são muito utilizados (FIGUEIREDO, 1989).

Alguns exemplos de catalisadores suportados são NiO/La_2O_3 , Ni/MgO e $NiO/(La_2O_3)_{1-x}(MgO)_x$ (x é o grau de substituição). O uso de lantânia, como suporte, contribui para reduzir a sinterização da fase metálica, ou seja, favorece a diminuição do tamanho dos cristais da fase

ativa e aumenta a sua distribuição sobre o suporte. Dessa forma, obtém-se um catalisador mais eficiente e menos propício à desativação (CUI et al., 2007; IRIONDO et al., 2009). O óxido de lantânio possui uma estrutura hexagonal e o íon La^{3+} possui uma estrutura octaédrica, na qual seis íons O^{2-} e um adicional O^{2-} acima da face, conforme pode ser observado na Figura 2.6 (HUSSEIN, 1996; SWADDLE, 1997; WELLS, 1984). As propriedades catalíticas do óxido de lantânio dependem da morfologia e da superfície, o que está diretamente ligado ao método de preparo (HUSSEIN, 1996; ILETT e ISLAM, 1993).

Figura 2.6. Estrutura do óxido de lantânio, La_2O_3 (WELLS, 1984).



Os catalisadores de níquel suportado em óxido de magnésio foram usados por Adhikari e colaboradores (2007), para avaliar a influência da temperatura, a razão dos reagentes e a pressão do sistema sobre o rendimento de hidrogênio na reação de reforma a vapor da glicerina. Concluiu-se que temperaturas superiores a $627\text{ }^\circ\text{C}$, razão molar de água/glicerina 9:1 e pressão atmosférica eram as condições mais adequadas para a produção de hidrogênio, além de amenizar a produção de metano e inibir a formação de coque. Este sistema se comportou de forma similar, na reforma a vapor do etanol.

Por outro lado, Sadanandam e colaboradores (2012) utilizaram o catalisador comercial EngelhrdNi-5256 E 3/64", constituído por 57% níquel altamente disperso na sílica, para investigar as condições operacionais (tamanho de partícula, razão água/carbono e estabilidade) da produção de hidrogênio através da reforma a vapor do glicerol, conduzida em um reator de leito fixo. Concluiu-se que o catalisador com tamanho de pastilhas cilíndricas (pellets) 3x5 mm produziu o mais baixo teor de e manteve a conversão constante por diversas horas, diferentemente do que ocorreu com os catalisadores 2x2 e 2x4 mm, que mostraram uma diminuição da atividade no decorrer da reação devido à formação de coque.

Em um estudo comparativo de vários suportes, Chiodo e colaboradores (2010) prepararam catalisadores de níquel e ródio suportado em alumina, óxido de magnésio e óxido de cério, que foram avaliados na produção de gás de síntese através da reforma a vapor do

glicerol em células a combustível, em temperaturas elevadas. Os catalisadores foram preparados por impregnação de suportes comerciais, observando-se que a amostra Rh/Al₂O₃ foi a mais ativa e estável. A produção de hidrogênio foi favorecida em temperaturas elevadas (porém inferiores a 650 °C), devido ao encapsulamento do catalisador pelo coque formado.

Em outro trabalho, Pairojpiriyakul e colaboradores (2014) prepararam catalisadores de níquel suportado em lantânia, alumina (alfa e gama) e em zircônia pura e estabilizada com ítria, pelo método de impregnação para a reforma a vapor supercrítico do glicerol. Preparou-se uma suspensão contendo o suporte e nitrato de níquel, que foi vaporizada até à obtenção de um gel. Posteriormente, o gel foi seco a 110 °C, calcinado a 700 °C, por 5 h e triturado e peneirado para obter uma granulometria na faixa de 1,4-2,0 mm. Apenas os catalisadores suportados em lantânia e zircônia estabilizada com ítria não apresentaram desativação por deposição de coque. O níquel suportado em lantânia apresentou elevado rendimento de hidrogênio e quase 100% de conversão a 525 °C. O aumento do teor de níquel no catalisador de níquel suportado em lantânia promoveu a reação de reforma, a reação de deslocamento e a reação de metanação.

Os óxidos suportados podem ser preparados por diversos métodos, como precipitação (ou coprecipitação), impregnação e sol-gel (PEREGO et al., 1997; ROY et al., 2012; SANTOS et al., 2010; YAO et al., 2006).

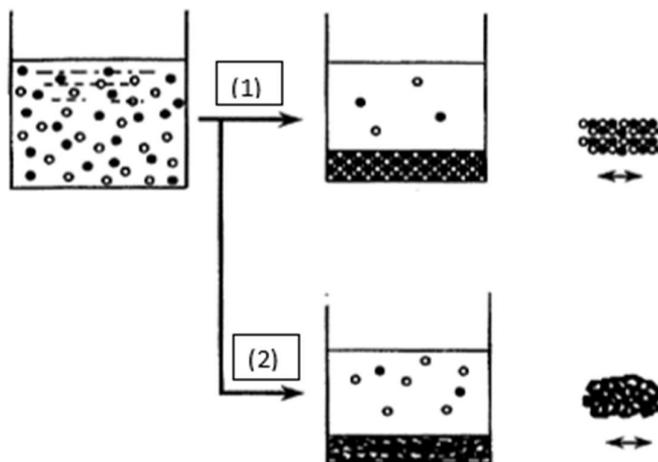
2.3.1.3 Método de Precipitação

O método de precipitação (ou coprecipitação, se existir mais de um precursor) caracteriza-se pela precipitação estequiométrica dos cátions desejados, oriundos das soluções homogêneas (geralmente constituídas por íons nitrato), na forma de um sólido insolúvel. A precipitação dos cátions ocorre na forma de hidróxidos, carbonatos e outros, como por exemplo a reação apresentada na Equação 2.18 (DOU et al., 2014).



Pode ser formado um precipitado perfeitamente misturado ou um precipitado heterogeneamente misturado, como mostra a Figura 2.7 (LIU et al., 2002, 2005; SANTOS et al., 2015; ZANG et al., 2014). O óxido misto é formado após filtração ou centrifugação, lavagem e calcinação do precipitado (CIOLA, 1981; KAKIHANA, 1996; SCHWARZ, 1995; ZHENG et al., 2008).

Figura 2.7. Tipos de precipitação: (1) dois cátions são precipitados formando um precipitado perfeitamente misturado; (2) cátions com diferentes solubilidades são precipitados formando um precipitado heterogeneamente misturado (KAKIHANA, 1996).



Para se obter um catalisador com elevada atividade através deste método, é necessário um rígido controle da concentração e do tipo dos reagentes, da temperatura e do pH (SANTOS et al., 2015; SIMONOT et al., 1997). Dou e colaboradores (2014), por exemplo, prepararam catalisadores contendo níquel, cobre e alumínio para a produção de hidrogênio, a partir da reforma a vapor do glicerol, sob pressão atmosférica e na faixa de 500 a 600 °C. Adicionou-se hidróxido de amônio a uma solução contendo nitrato de níquel, nitrato de alumínio e nitrato de cobre, sob agitação e pH 8,5. O precipitado foi filtrado e lavado com água deionizada a 50°C, seguido por secagem a 110 °C, por 15 h. O material foi, então, calcinado a 650 °C, por 3 h. Após a calcinação, o material foi moído e peneirado para obter granulometria 0,20-045 mm. Como resultado, o catalisador apresentou elevada produção de hidrogênio, quando com excesso de água e formação de metano e monóxido de carbono praticamente negligenciável.

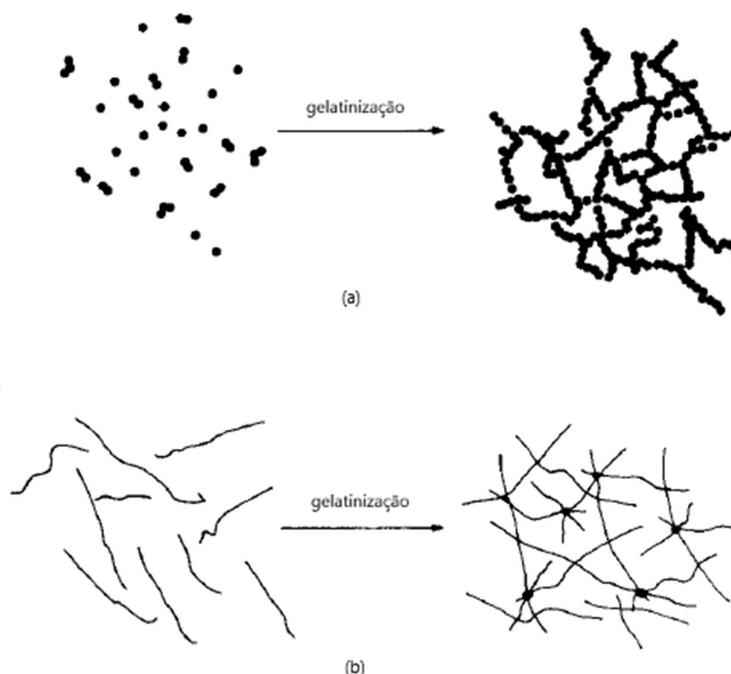
Em outro trabalho, Cui e colaboradores (2009) prepararam catalisadores de óxidos do tipo perovskita, $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ ($x = 0,0; 0,1; 0,3$ ou $0,7$), pelo método de coprecipitação, que foram comparados com catalisadores de platina na produção de hidrogênio na reforma a vapor da glicerina. O catalisador $La_{0,3}Ce_{0,7}NiO_3$ apresentou a atividade mais elevada, conduzindo a valores de conversão próxima do equilíbrio, na faixa 500-700°C. Este catalisador também apresentou a menor formação de coque e elevada estabilidade. Estes resultados indicam a possibilidade de uso deste catalisador como forma alternativa ao catalisador de platina, principalmente pelo custo mais baixo.

2.3.1.4 Método Sol-Gel

O termo sol-gel é empregado para descrever um método em que se forma uma dispersão em fase líquida, formada por partículas com diâmetro de 1 a 10 nm, imobilizada nos

interstícios de uma estrutura rígida de partículas coloidais ou cadeias poliméricas, como ilustrado na Figura 2.8 (HIRATSUKA et al.; 1995).

Figura 2.8. Representação do processo de gelificação em (a) sistemas coloidais (a) e (b) sistemas poliméricos (HIRATSUKA et al.; 1995).



O processo sol-gel tem aberto novas possibilidades na síntese de óxidos (HIRATSUKA et al., 1995; TWU e GALLAGHER, 1993), principalmente porque apresenta as vantagens de formar um gel com homogeneidade química, que pode ser calcinado em baixas temperaturas de calcinação, além da possibilidade de controle das reações de hidrólise, através das variáveis de síntese) e do tamanho de partícula do sólido final, o que permite a obtenção de um material puro e homogêneo, em temperaturas baixas. Este processo baseia-se na polimerização de precursores ou na agregação de partículas coloidais e pode ser classificado como: sol-gel coloidal, gel polimérico inorgânico e rede orgânica polimérica. O método sol-gel coloidal envolve a dispersão de partículas coloidais em um líquido, formando um sol, o qual posteriormente forma um gel devido às interações eletrostáticas (SANTOS et al., 2015; Zang et al, 2014). Além de sais inorgânicos, os compostos organometálicos também podem ser utilizados para formação do gel polimérico. Neste caso, há uma combinação de reações de condensação, hidrólise e polimerização, em que íons metálicos, polímeros e solventes irão formar uma

solução viscosa.

Usando o método sol-gel, Hu e colaboradores (2012) prepararam catalisadores óxidos tipo perovskita $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ e LaNiO_3 , para a combustão do metano. Preparou-se uma solução contendo nitrato de lantânio, nitrato de cobre e nitrato de níquel com água deionizada. Posteriormente, adicionou-se ácido cítrico e o sistema permaneceu a $70\text{ }^\circ\text{C}$, sob forte agitação, até à formação de um gel, que foi seco a $100\text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. O material foi, então, mantido a $500\text{ }^\circ\text{C}$, por 3 h e calcinado a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h, obtendo-se perovskita dupla $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$.

Wang e colaboradores (2017) também usaram o método sol-gel para preparar óxido de titânio e outros óxidos metálicos, buscando aumentar a produção de hidrogênio, a partir da fotoreforma do glicerol em solução aquosa. Neste processo, adicionou-se ácido acético glacial ao precursor tetrabutiltitanato para controlar a taxa de hidrólise e inibir a formação de precipitados. Primeiramente, dissolveu-se 20 mL de titanato de tetrabutyl em 80 mL de etanol, sob agitação, por 1 h, à temperatura ambiente. Em seguida, os nitratos metálicos foram dissolvidos em 10 mL de uma solução de ácido acético, 10 mL de água e 20 mL de etanol. Uma quantidade adequada de amônia foi adicionada, sob agitação, até à obtenção de pH 3. Cada uma das três soluções foi adicionada, lentamente, à solução preparada no início do processo até à obtenção de um sol homogêneo. Posteriormente, cada sol formado foi colocado em banho térmico, a $50\text{ }^\circ\text{C}$ até à formação do gel. Cada um deles foi seco a $100\text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h, seguido por calcinação, sob fluxo de ar, a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, obtendo-se um pó que foi moído. Os materiais obtidos foram $\text{Ag}_2\text{O-TiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ e ZnO-TiO_2 . Observou-se um aumento na atividade fotocatalítica do óxido de titânio quando combinado com os óxidos metálicos e, conseqüentemente, maior produção de hidrogênio. A amostra $\text{Ag}_2\text{O-TiO}_2$ apresentou a menor agregação de partículas.

2.3.1.5 Método de Combustão

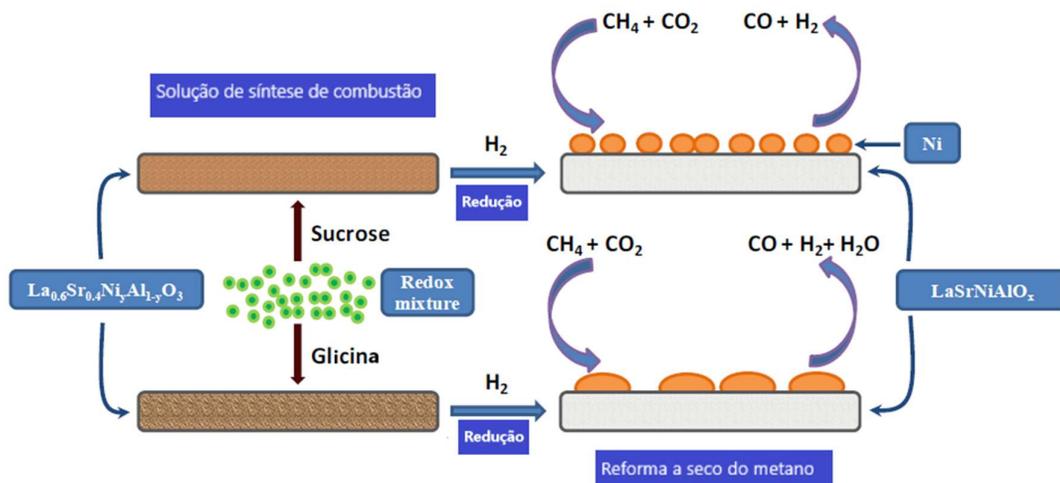
É o método que envolve a autoignição de um combustível (ureia, glicina, ácido cítrico e outros), comburente (oxigênio) e uma fonte de cátions (nitrato metálico ou outros) (DUTTA et al., 2009; GHIASI, 2013). Este método é muito utilizado na preparação de óxidos mistos (GHIASI et al., 2013).

O método consiste no preparo de soluções dos cátions metálicos e combustível, os quais são transferidos para um cadinho de porcelana e aquecidos usando uma manta aquecedora. O sistema é aquecido até o início da reação de combustão (GHIASI et al., 2013). O sólido formado é triturado e calcinado, obtendo-se um óxido.

As vantagens do método de combustão consistem no seu baixo custo e na não necessidade de calcinação (WANG et al., 2011), produzindo óxidos metálicos com elevado grau de pureza e homogeneidade química. Além disso, o método é rápido, em uma única etapa, não

necessitando de elevadas temperaturas externas, pois a reação é altamente exotérmica (BERGER et. al., 2007; DOROFTEI et. al., 2014; PEÑA, 1990). Para aumentar a eficiência do processo, o combustível é misturado diretamente com a fonte de cátions, aquecendo-se posteriormente o sistema (energia de ignição). Nesta reação, ocorre a liberação de compostos nitrogenados na evaporação e a formação de óxido nanocristalino (pó precursor) (GHIASI et al., 2013). Visando compreender a influência da razão combustível/oxidante sobre a natureza das fases obtidas e sobre as propriedades do sólido obtido, foram conduzidos diversos trabalhos usando o método da combustão (BERGER et. al., 2007; DOROFTEI et. al., 2014; DUTTA et al, 2009; LUGO et al., 2018). Esses estudos mostraram que a quantidade e o tipo de combustível influenciam na morfologia das amostras e na temperatura de formação da fase cristalina e, conseqüentemente, na performance do catalisador, devido à distribuição e tamanho dos sítios ativos sobre a superfície, conforme ilustrado na Figura 2.9. Quando a razão molar combustível/nitrato é igual ao valor estequiométrico, a reação atinge temperaturas mais elevadas e ocorre de forma mais vigorosa, o que favorece a formação de partículas maiores e/ou aglomerados (GHIASI, 2013; SANTOS et al., 2015; ZANG et al, 2014). A formação de aglomerados é inibida pelo resfriamento do produto, que ocorre devido à rápida formação de gases durante o processo (WANG et al., 2018).

Figura 2.9. Ilustração da síntese dos precursores catalíticos $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$ pelo método de combustão, usando glicina e sucrose (combustíveis). Posteriormente, os catalisadores são obtidos através da redução, obtendo-se dois materiais com suportes iguais, porém com distribuição e tamanho de sítios ativos diferentes, resultando em seletividades diferentes (LUGO et al., 2018-adaptado).



Também utilizando o método de combustão, Franchini e colaboradores (2014) prepararam óxidos do tipo perovskita, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$, com grau de substituição $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ e $0,9$, para a reforma a vapor do glicerol. O combustível utilizado foi a glicina, que foi adicionada a uma solução aquosa dos nitratos metálicos com proporções estequiométrica. A solução resultante foi lentamente aquecida até à formação do gel e posterior reação de

combustão, em torno de 250°C. Verificou-se a presença de um material escuro, possivelmente resíduo de carbono. O material foi triturado e calcinado a 700 °C, por 10 h, sob fluxo de ar. Antes da reação, o precursor foi reduzido a 700 °C, por 1 h, sob fluxo de hidrogênio. Os catalisadores apresentaram elevada atividade e seletividade a hidrogênio, mas desativaram independentemente da composição. O sólido com $x = 0,5$ foi o mais resistente à desativação por depósito de coque. Foi sugerido que solução de céria e lantânia atuam como estocadores de oxigênio na superfície do catalisador, o que contribui para a remoção de carbono.

O método de combustão induzida por micro-ondas foi estudado por Barros e colaboradores (2015), que prepararam catalisadores baseados em níquel, usando três diferentes combustíveis (ureia, glicina e ácido cítrico), para a reforma seca do metano. Preparou-se uma solução contendo nitrato de lantânio e nitrato de níquel, usando o mínimo de água destilada suficiente para dissolver o material e, em seguida, adicionou-se o combustível. Esta solução foi mantida a 60 °C, sob agitação e aquecida em um forno de micro-ondas convencional (800W, 2.45GHz) até à ignição espontânea. O sólido preparado com ácido cítrico foi menos cristalino que as demais amostras. Isso foi correlacionado com a quantidade e o calor liberado na combustão, que depende do tipo de combustível utilizado. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura indicaram que o tipo de combustível também influencia no tamanho médio e na distribuição de tamanho das partículas. Após calcinação, em 800 °C por 4 h, todas as amostras apresentaram apenas uma fase: a perovskita níquelato de lantânio (LaNiO_3) que, após a redução formou um óxido suportado ($\text{Ni/La}_2\text{O}_3$), com elevada atividade catalítica na reforma seca do metano. A 800 °C, foram obtidas conversões de metano e do dióxido de carbono de 85% e 88%, respectivamente.

A combinação dos métodos de combustão e de impregnação foi empregada por Wu e colaboradores (2011), que prepararam catalisadores óxidos tipo perovskita, com objetivo de estudar catalisadores de perovskita substituída com platina e catalisadores de platina suportados em perovskita. Na obtenção das amostras, foi preparada uma solução contendo nitrato de lantânio, nitrato de cobalto, nitrato de cério, nitrato de platina, glicina e outro agente orgânico, que foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente e pH 6-7 (controlado por uma solução de amônia). Após a adição da acrilamida, a solução foi agitada e mantida sob aquecimento (90-95 °C), até à formação de um gel, que foi aquecido até 350 °C, temperatura na qual ocorreu a reação de combustão. O material obtido foi calcinado a 700 °C por 2 h, obtendo-se a Amostra $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,95}\text{Pt}_{0,05}\text{O}_3$. Os catalisadores $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,95}\text{Pt}_{0,05}\text{O}_3$ e $\text{Pt/La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_3$ apresentaram elevada área superficial específica. A atividade catalítica foi influenciada pela adição de platina nos óxidos do tipo perovskita na oxidação do metano. A atividade catalítica da Amostra $\text{Pt/La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_3$ foi mais elevada que aquela da Amostra $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,95}\text{Pt}_{0,05}\text{O}_3$.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes utilizados

Neste trabalho, utilizou-se os reagentes e gases apresentados na Tabela 1.

Tabela 3.1. Reagentes e gases utilizados neste trabalho, com sua respectiva pureza e procedência.

Material	Pureza	Procedência
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	97%	Sigma - Aldrich
Nitrato de magnésio (II) hexahidratado	99%	Sigma - Aldrich
Nitrato de lantânio (III) hexahidratado	99%	Sigma - Aldrich
Ácido cítrico	99%	Sigma - Aldrich
Uréia	95%	Sigma - Aldrich
Ar sintético (79% N ₂ , 21% O ₂)	99%	White Martins
Nitrogênio	99,9%	White Martins
Hidrogênio	99,9%	White Martins

3.2 Preparação dos Precursores dos Catalisadores

Na preparação dos precursores dos catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio contendo, ou não, magnésio, foram empregados três métodos: (i) método de preparação usando ácido cítrico como agente complexante, com sistema fechado, adição simultânea dos promotores, maturação do gel; (ii) método sol-gel seguido de impregnação e (iii) método da combustão (ignição com placa aquecedora e com manta térmica). A influência desses efeitos foi estudada avaliando-se as propriedades físicas e químicas dos materiais obtidos, através de diversas técnicas de caracterização. Em todos os casos, foram empregadas diferentes composições de lantânio e magnésio, de modo a obter compostos com fórmulas gerais La_{1-x}Mg_x e La_{1-x}Mg_xNiO₃ (x = 0,0; 0,1; 0,5 e 0,9).

3.2.1 Método de Complexação com Citrato Amorfo

Neste método, empregou-se o método anteriormente utilizado por nosso grupo de pesquisa (ARAÚJO, et al., 2005a, 2005b, 2005c, 2008). Foram preparadas, em 10 ml de água, soluções do sal precursor: nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O), nitrato de lantânio (La(NO₃)₃.6H₂O), nitrato de magnésio (Mg(NO₃)₂.6H₂O) e do complexante ácido cítrico (C₆H₈O₇). As concentrações das três soluções foram selecionadas para

obter uma razão atômica de La:Mg:Ni de (1-x): x, em que x é o grau de substituição. As amostras foram nomeadas como mostra a Tabela 3.2. Na solução de ácido cítrico, considerou-se a quantidade de matéria do ácido e a quantidade de matéria total dos íons metálicos como sendo igual a 1 ($n_{\text{ácido}}/n_{\text{La:Mg:Ni}}$). Os volumes de água empregados na preparação das soluções de ácido cítrico, bem como as massas dos sais precursores e do ácido cítrico, usando na preparação de cada amostra, são mostrados na Tabela 3.3. As concentrações das soluções empregadas na síntese são mostradas na Tabela 3.4.

Tabela 3.2. Relação dos óxidos do tipo perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$ preparadas via complexação. No nome das amostras, C indica o uso do ácido cítrico e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição.

Amostra	Nome	Grau de substituição (x)
$\text{LaNiO}_3\text{-C}$	LN-C	0
$\text{La}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{NiO}_3\text{-C}$	LNM-1C	0,1
$\text{La}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{NiO}_3\text{-C}$	LNM-5C	0,5
$\text{La}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{NiO}_3\text{-C}$	LNM-9C	0,9

As quatro soluções obtidas foram transferidas para um reator Pirex, misturadas e homogeneizadas, a 70 °C. O reator foi previamente aquecido por um banho térmico e uma cinta de aquecimento e mantido nesta temperatura, até que toda a água da solução fosse removida com o auxílio de duas bombas de vácuo. O arranjo experimental do sistema de síntese, utilizado no trabalho, está apresentada na Figura 3.1. O excesso de água foi removido a 70 °C sob um vácuo residual de 13 mbar. Os precursores sólidos amorfos, obtidos nessa etapa, foram moídos e secos a 70 °C, por quatro dias. As amostras foram transferidas para uma cela de vidro, com uma abertura para permitir o fluxo natural de ar, conforme Figura 3.2, e assim evitar explosões durante a primeira fase de tratamento térmico (pré-calcinação), a qual é aquecida (1 °C min⁻¹) até 250 °C e mantidas nesta temperatura por 1 h (ARAÚJO, et al., 2005); na sequência, as amostras foram transferidas para um cadinho de porcelana, aquecidas (5 °C min⁻¹) até 800 °C e mantidas nesta temperatura por 5 h. O fluxograma experimental do Método C-é apresentado na Figura 3.3.

Tabela 3.3. Volumes de água usados na preparação das soluções de ácido cítrico (V_A) e massas dos reagentes usadas nas soluções dos sais metálicos, durante a síntese das amostras obtidas a partir do ácido cítrico. No nome das amostras, C indica o uso do ácido cítrico e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição.

Amostra	VA (ml)	Massa dos reagentes (g)			
		Nitrato de lantânio	Nitrato de magnésio	Nitrato de níquel	Ácido cítrico
LN-C	20	17,9032	-	12,1998	25,8271
LNМ-1C	40	16,7818	1,1060	12,7970	27,1903
LNМ-5C	30	11,6056	6,8718	15,9125	33,8100
LNМ-9C	50	3,0663	16,3540	21,0420	44,7000

Tabela 3.4. Concentração das soluções dos reagentes utilizados no preparo das soluções na síntese das amostras pelo método do citrato amorfo. No nome das amostras, C indica o uso do ácido cítrico e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição.

Amostra	Concentração das soluções (mol/L)			
	Nitrato de lantânio	Nitrato de magnésio	Nitrato de níquel	Ácido cítrico
LN-C	4,1346	-	4,1954	6,1453
LNМ-1C	3,8756	0,4313	4,4008	3,2348
LNМ-5C	2,6802	2,68	5,4722	5,3632
LNМ-9C	0,7081	6,3781	7,2361	4,2544

3.2.2 Método Sol-Gel seguido de Impregnação

Para efeitos de comparação, foram obtidos óxidos de níquel suportados em óxido de lantânio, dopados ou não com magnésio, através do método sol-gel (co-precipitação), seguido de impregnação.

Os suportes óxido de lantânio, dopados ou não com magnésio foram preparados pela hidrólise simultânea de compostos de lantânio (e magnésio) com hidróxido de amônio, seguida de impregnação com níquel. Foram preparados sólidos com graus de substituição de lantânio por magnésio, $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x$: 0,0; 0,1; 0,5; 0,9 e 1,0, que foram nomeados conforme a Tabela 3.5. O sol foi preparado através da adição simultânea das soluções, através de uma bomba peristáltica, a um béquer contendo água deionizada (100 mL) sob agitação magnética e à temperatura ambiente. As massas empregadas na obtenção das soluções (250 mL), bem como suas respectivas concentrações, são apresentadas nas Tabelas 3.6 e 3.7. O sistema permaneceu em agitação por 30 min, ao final dos quais se obteve um valor de pH de 9,0. O sol foi centrifugado (2600 rpm, por 5 min). Na sequência, as amostras foram secas em uma estufa a 90 °C por 24 h, trituradas e transferidas para uma cela, que foram aquecidas (10 °C min⁻¹) até 650 °C e mantidas nesta temperatura por 2 h, sob fluxo de ar (100 mL min⁻¹). O fluxograma do processo está representado na Figura 3.4.

Figura 3.1. Arranjo experimental do sistema de síntese empregado para o preparo dos precursores via o método GECCAT, em (a) reator cilíndrico de vidro pyrex, (b) cinta de aquecimento, (c) controle da temperatura da cinta de aquecimento, (d) dewar, (e) bomba 1, (f) bomba 2; (g) aspecto da amostra LaNiO_3 , ao final da síntese.

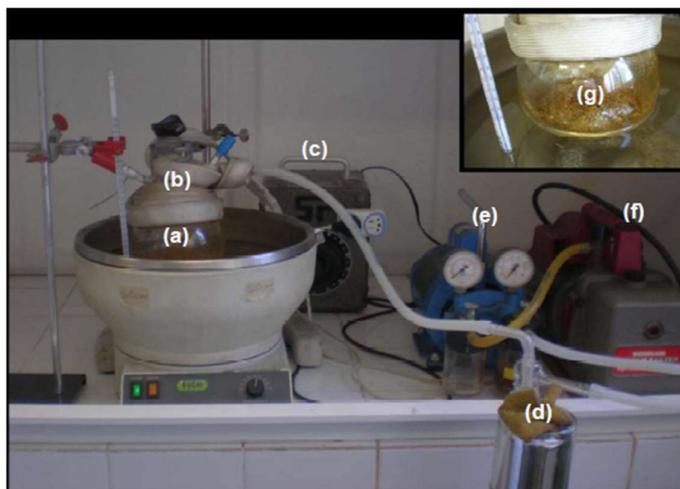
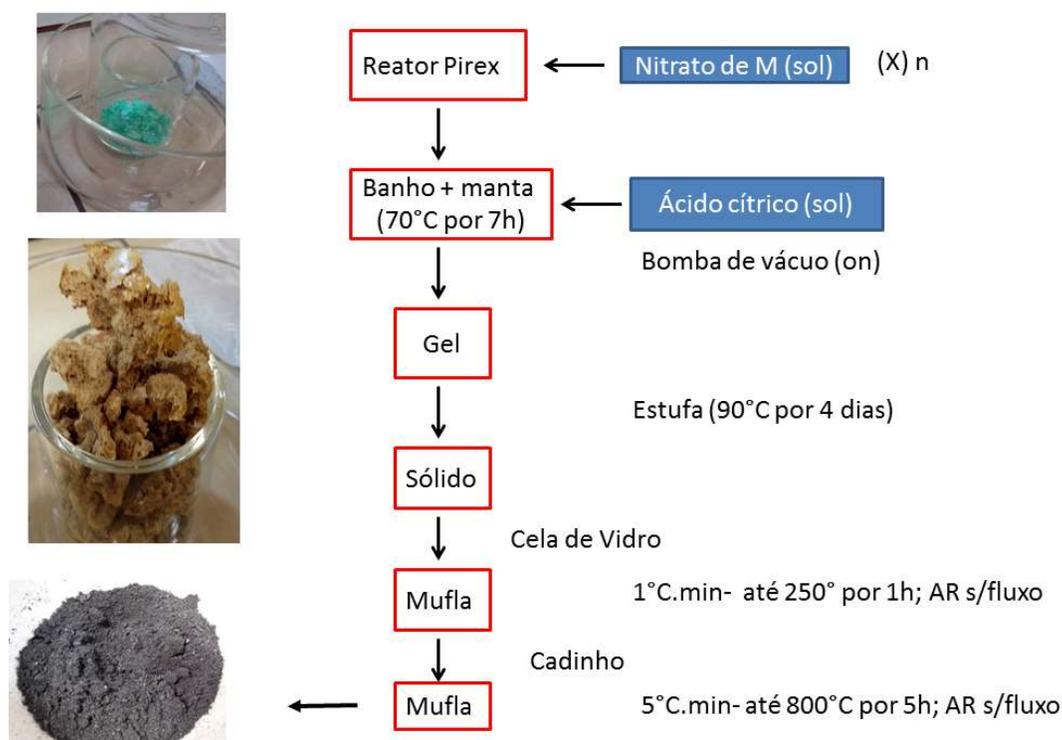


Figura 3.2. Reator de vidro utilizado no arranjo experimental do sistema de síntese empregado para o preparo dos precursores via o método GECCAT.



Figura 3.3. Fluxograma experimental da preparação de perovskitas a partir do método do citrato (Método C).



O material obtido na etapa anterior (suporte) foi impregnado usando uma solução de nitrato de níquel hexahidratado (250 mL). O suporte foi disperso na solução em um rotaevaporador, sob agitação magnética e mantido a 70 °C até à formação do precipitado. O sólido foi seco em uma estufa a 60 °C, por 24 h e aquecido (10 °C min⁻¹) até 650 °C e mantido nesta temperatura por 2 h, sob fluxo de ar (100 mL min⁻¹). As massas empregadas do suporte, bem como as concentrações das soluções de níquel são apresentadas nas Tabelas 3.6 e 3.7. O fluxograma do processo está representado na Figura 3.5.

O fluxograma experimental referente ao método sol-gel (SG), é apresentado nas Figuras 3.4 e 3.5, que descrevem as etapas de preparo do suporte e de impregnação do suporte, respectivamente. A Tabela 3.5 mostra a relação das amostras do tipo óxido suportado NiO/(La₂O₃)_{1-x}(MgO)_x (x= 0; 0,1; 0,5; 0,9 e 1) obtidas neste trabalho.

Tabela 3.5. Identificação das amostras, nomes e seus respectivos graus de substituições. No nome das amostras, SG indica a obtenção de óxidos suportados e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição.

Amostra	Nome	Grau substituição (x)
NiO/La ₂ O ₃	LN-SG	0,0
NiO/(La ₂ O ₃) _{0,9} (MgO) _{0,1}	LNM-1SG	0,1
NiO/(La ₂ O ₃) _{0,5} (MgO) _{0,5}	LNM-5SG	0,5
NiO/(La ₂ O ₃) _{0,1} (MgO) _{0,9}	LNM-9SG	0,9
NiO/MgO	NM-1SG	1,0

Tabela 3.6. Massa dos reagentes utilizados no preparo das soluções na síntese das amostras do tipo óxidos suportados NiO/(La₂O₃)_{1-x}(MgO)_x pelo método de impregnação. No nome das amostras, SG indica a obtenção de óxidos suportados e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição.

Amostra	Massa dos reagentes (g)				
	Nitrato de lantânio	Nitrato de magnésio	Nitrato de níquel	Lantânia	Óxido de magnésio
LN-SG	17,9032	-	12,1998	6,700	-
LNM-1SG	16,7818	1,1060	12,7970	6,3249	0,1739
LNM-5SG	11,6056	6,8718	15,9125	4,3684	1,0810
LNM-9SG	3,0663	16,3540	21,0420	1,1549	2,5720
NM-1SG	-	19,5733	22,1980	-	3,0767

Tabela 3.7. Concentração das soluções dos reagentes utilizados no preparo das soluções na síntese das amostras do tipo óxidos suportados $\text{NiO}/(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MgO})_x$ pelo método sol-gel, seguido de impregnação. No nome das amostras, SG indica a obtenção de óxidos suportados e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição.

Amostra	Concentração das soluções (mol/L)		
	Nitrato de lantânio	Nitrato de magnésio	Nitrato de níquel
LN-SG	0,1654	-	0,1678
LNM-1SG	0,155	0,0172	0,176
LNM-5SG	0,1072	0,1072	0,2189
LNM-9SG	0,0283	0,2551	0,2894
NM-1SG	-	0,3053	0,3053

Figura 3.4. Fluxograma experimental referente à obtenção dos suportes do Método Sol-Gel (SG), na preparação dos suportes.

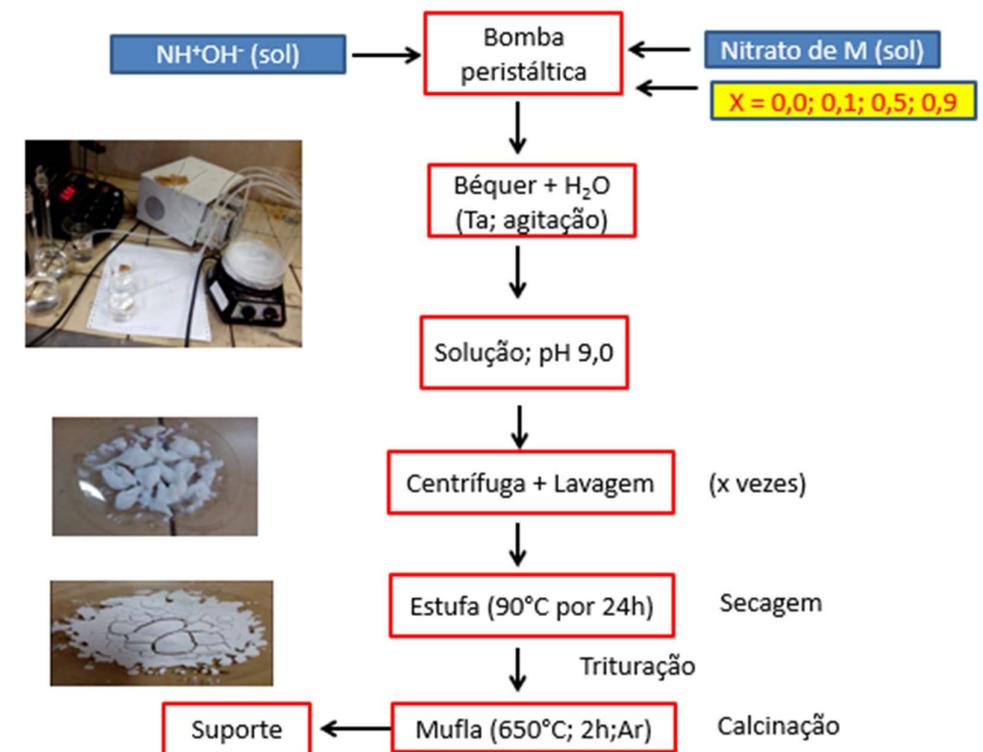


Figura 3.5. Fluxograma experimental referente à obtenção dos precursores dos catalisadores por impregnação de níquel nos suportes obtidos.



3.2.4 Método da combustão

O fluxograma experimental usado, na preparação das amostras pelo método de combustão com ureia, é apresentado na Figura 3.6. A fim de otimizar esse método, foi conduzido um estudo preliminar, em que foram empregadas três quantidades diferentes de combustível: quantidade estequiométrica e o dobro e o triplo da quantidade estequiométrica, sendo as amostras identificadas como C1U, C2U e C3U, respectivamente. Além disso, estudou-se diferentes meios de aquecimento, como placa de aquecimento e manta térmica. Neste trabalho, serão mostrados apenas os resultados obtidos com Amostra C2U, usando manta aquecedora.

Foram preparados sólidos com graus de substituição de lantânio por magnésio, $La_{1-x}Mg_x$: 0,0; 0,1; 0,5; 0,9 e 1,0, que foram nomeados conforme a Tabela 3.8. O óxido foi preparado através da adição das soluções de nitratos metálicos e ureia a um cadinho de porcelana, usando uma manta aquecedora. Utilizou-se o mínimo de água destilada no preparo das soluções, o suficiente para dissolver os reagentes. As massas empregadas na obtenção das soluções, são apresentadas nas Tabelas 3.9. O sistema permaneceu sob aquecimento até à ocorrência da reação de combustão, quando ocorre formação do sólido. Após a reação de combustão, os sólidos foram triturados e transferidos para uma cela, que foi aquecida ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantidas nesta temperatura por 5 h, sob fluxo de ar. O fluxograma do processo está

representado na Figura 3.6. A relação das amostras do tipo óxido, preparadas pelo método de combustão e com composições equivalente aos óxidos do tipo perovskitas ($x= 0; 0,1; 0,5; 0,9$ e $1,0$), são apresentadas na Tabela 3.8.

Figura 3.6. Fluxograma experimental dos óxidos preparados a partir do método de combustão com diferentes quantidades de ureia e de magnésio.

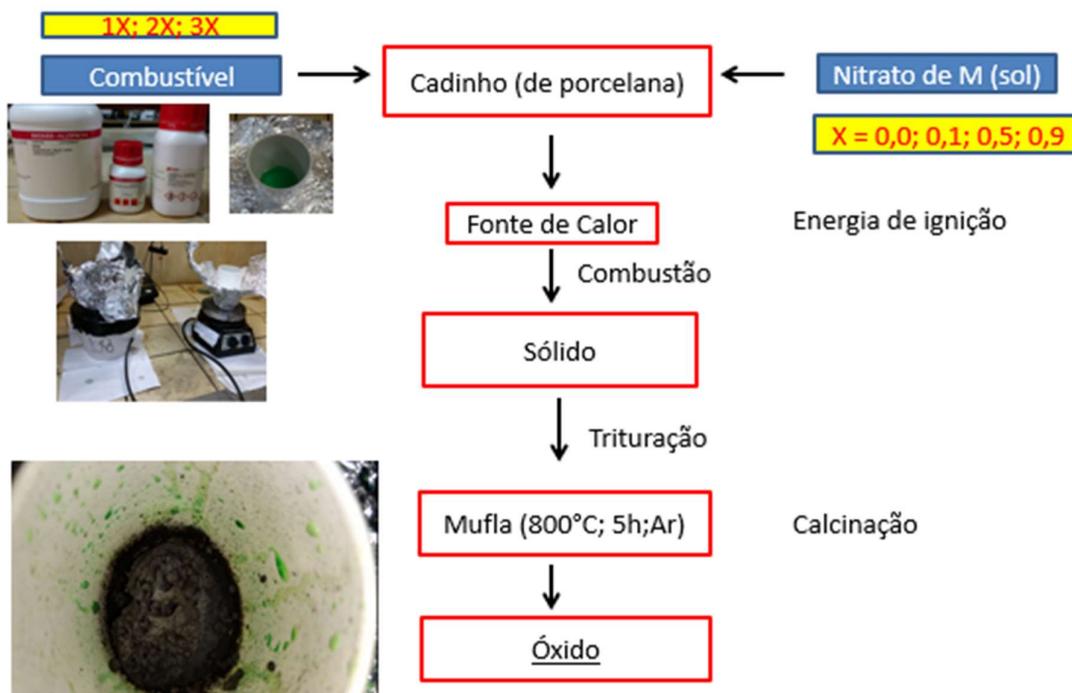


Tabela 3.8. Identificação das amostras, nomes e seus respectivos graus de substituições. No nome das amostras, C2U indica a obtenção de óxidos obtidos pelo método de combustão utilizando duas vezes a quantidade estequiométrica de ureia e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição.

Amostra	Código	Grau substituição (x)
$\text{LaNiO}_3\text{-MC2U}$	LN-C2U	0,0
$\text{La}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{NiO}_3\text{-MC2U}$	LNM-1C2U	0,1
$\text{La}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{NiO}_3\text{-MC2U}$	LNM-5C2U	0,5
$\text{La}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{NiO}_3\text{-MC2U}$	LNM-9C2U	0,9

Tabela 3.9. Massa dos reagentes utilizados no preparo das soluções na síntese das amostras do tipo óxidos pelo método de combustão. No nome das amostras, C2U indica a obtenção de óxidos obtidos pelo método de combustão utilizando duas vezes a quantidade estequiométrica de ureia e as letras L, M e N indicam a presença de lantânio, magnésio e níquel nas amostras. Os números representam o grau de substituição.

Amostra	Massa dos reagentes (g)			
	Nitrato de lantânio	Nitrato de magnésio	Nitrato de níquel	Ureia
LaNiO ₃ -MC2U	17,9032	-	12,1998	20,7332
La _{0,9} Mg _{0,1} NiO ₃ -MC2U	16,7818	1,1060	12,7970	21,3302
La _{0,5} Mg _{0,5} NiO ₃ -MC2U	11,6056	6,8718	15,9125	24,3600
La _{0,1} Mg _{0,9} NiO ₃ -MC2U	3,0663	16,3540	21,0420	29,3694

3.3 Caracterização das amostras

A influência dos métodos de preparação sobre as propriedades físicas e químicas dos catalisadores foi estudada através das técnicas de caracterização: termogravimetria, variação de massa na calcinação, difração de raios X, adsorção/dessorção de nitrogênio, redução à temperatura programa com hidrogênio, dessorção à temperatura programada com amônia.

3.3.1 Termogravimetria

A degradação térmica dos precursores e catalisadores foi avaliada através da termogravimetria (TG), que mede continuamente a massa de uma amostra, em função do tempo ou temperatura, em uma dada atmosfera.

Os termogramas dos precursores das perovskitas, bem como dos catalisadores após a reação, foram obtidos em um equipamento da Shimadzu, modelo TGA 50/50H. Empregou-se 5,00 mg da amostra, que foi acondicionada em um porta-amostra de platina e submetida ao aquecimento (10 °C min⁻¹), no intervalo da temperatura ambiente até 1000 °C, sob fluxo de ar sintético (50 ml.min⁻¹).

3.3.2 Variação de Massa na Calcinação

Com o objetivo de se avaliar a necessidade, ou não, de calcinação das amostras preparadas pelo método de combustão, mediu-se a massa inicial (antes da calcinação) e a massa final (após a calcinação). Com esses dados pode-se avaliar a perda de massa, durante a síntese.

3.3.3 Difração de Raios X

Através da interação da matéria com radiações eletromagnéticas, pode-se avaliar a orientação espacial, transição de fase, estrutura cristalina, além de diversos parâmetros cristalográficos, empregando-se a técnica de difração de raios X.

A lei de Bragg, apresentada na Equação 3.1, é uma condição necessária para ocorrer a difração de cristais, em que λ corresponde ao comprimento de onda, d representa a distância entre os planos cristalinos, hkl são os índices de Miller e θ o ângulo de Bragg (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3.1)$$

A estrutura das amostras obtidas foi investigada, através dos experimentos de difração de raios X (DRX), realizados em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD 6000. Utilizou-se uma radiação de $\text{CuK}\alpha$ gerada a 40 kV, 30 mA, com monocromador, ângulo de Bragg em 2θ variando de 10° a 100° e com a velocidade do goniômetro de $2,0^\circ \text{ min}^{-1}$.

3.3.4 Análise Textural a Partir de Dados de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

As características texturais das amostras (porosidade, volume e distribuição de poros e área superficial específica) foram determinadas através da obtenção de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, em experimentos conduzidos a 77 K, em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020. Antes da análise, aproximadamente 0,15 g da amostra foi previamente aquecida a 120°C , por cerca de 12 h com o intuito de eliminar a umidade e outras impurezas adsorvidas no sólido. Posteriormente, a amostra foi acondicionada em uma cela de vidro, previamente pesada, a qual foi acoplada ao sistema de pré-tratamento do equipamento. Nesta etapa, a amostra foi aquecida ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) até 200°C , permanecendo nesta temperatura por 2 h, sob vácuo e submetida a um aumento máximo de pressão de $10 \mu\text{mHg}$. Em seguida, a amostra foi resfriada e a cela foi novamente pesada e acoplada

ao sistema de análise do equipamento. Durante a análise, a amostra foi submetida a pulsos de nitrogênio até um aumento máximo de pressão de 925 mmHg.

As áreas superficiais específicas foram calculadas empregando-se o modelo de Brunauer, Emmett e Teller, BET (BRUNAUER, 1938). O volume de microporos foi calculado pelo método t-plot, usando a Equação de Harkins e Jura (BARRET, 1951). A determinação do volume de mesoporos e a distribuição de tamanho de poros foram calculadas utilizando-se o método BJH, seguindo o ramo de dessorção (GREGG, 1982).

3.3.5 Redução e Oxidação à Temperatura Programada

As técnicas de redução e oxidação à temperatura programada (TPR, TPO) são ferramentas amplamente empregadas na caracterização de materiais sólidos (HURST et. al., 1982), por serem fundamentais na compreensão do comportamento de catalisadores metálicos. O TPR produz informações a respeito da heterogeneidade do sólido redutível, além de inferir sobre a interação metal-suporte. Esse método emprega uma mistura de gases redutores (tipicamente 3% a 17% de hidrogênio diluído em argônio ou nitrogênio) que flui sobre a amostra. A técnica de oxidação à temperatura programada (TPO) é utilizada para avaliar qualitativa e /quantitativamente, a deposição de espécies carbonáceas nos catalisadores durante a reação. A quantidade de oxigênio consumido permite o cálculo do coque depositado e a faixa de temperatura indica o tipo de carbono (carbono amorfo, filamentos e grafite).

Os perfis de redução à temperatura programada foram determinados utilizando um equipamento Micromeritics, modelo AutoChem 2920, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Inicialmente, foi realizada um pré-tratamento em que a amostra foi aquecida ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), sob fluxo de nitrogênio (30 mL min^{-1}), até $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo-a nesta temperatura por 30 min. Em seguida, a amostra foi resfriada até à temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio e o gás inerte substituído pela mistura gasosa redutora de hidrogênio em nitrogênio (5% em volume de hidrogênio). O sistema, então, foi novamente aquecido ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo (30 mL min^{-1}) da mistura gasosa redutora. Os perfis de oxidação à temperatura programada foram determinados utilizando um equipamento Micromeritics, modelo TPD/TPR 2900, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Os catalisadores usados na reação (0,10 g) foram previamente aquecidos até $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob fluxo de hélio (30 mL min^{-1}) e , então, oxidados sob fluxo de uma mistura de $5\% \text{ O}_2/\text{N}_2$, a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.6 Dessorção a Temperatura Programada de Amônia

Através de fenômenos de adsorção/dessorção, pode-se avaliar a acidez de um sólido, que pode ser classificada (fraca, média e forte), empregando-se a técnica de dessorção à temperatura programada com amônia (TPD-NH₃), devido à sua facilidade e reprodutibilidade. Para melhor exatidão das temperaturas que ocorre as dessorções, é necessário fazer uma decomposição das curvas. Neste trabalho, as curvas foram decompostas através do programa Origin 17, baseando-se nos maiores coeficientes de correlação (R^2) para se determinar os melhores modelos em relação a quantidade de picos e suas respectivas temperaturas.

A primeira etapa é a de limpeza da amostra, cujo objetivo é remover compostos indesejáveis previamente adsorvidos. Na etapa seguinte, a amostra é reduzida com o objetivo de transformar o catalisador na fase ativa (estado reduzido). Posteriormente, a amostra é submetida a um fluxo do adsorvato. Em seguida, passa-se um gás inerte para a remoção do gás não adsorvido e inicia-se o aquecimento e o termograma é registrado.

Os experimentos foram realizados em um equipamento Micromeritics TPD/TPR, modelo AutoChem 2920, equipado com um detector TCD usado nas medições de acidez por amônia, utilizando amostras previamente calcinadas a 800 ° C, por 5 h. Antes da análise, foi realizado um pré-tratamento empregando-se 0,1 g de amostra que foi aquecida até 115 ° C, sob um fluxo (50 mL min⁻¹) de hélio, durante 30 min, com o intuito de remover a umidade. As amostras foram resfriadas sob fluxo de hélio até à temperatura ambiente. Nesta temperatura, a amônia foi injetada por pulsos até à saturação e, em seguida, aquecida (10 ° C min⁻¹) até 1000 °C, para promover a dessorção de amônia.

3.4 Avaliação dos Catalisadores na Reforma a Seco do Metano

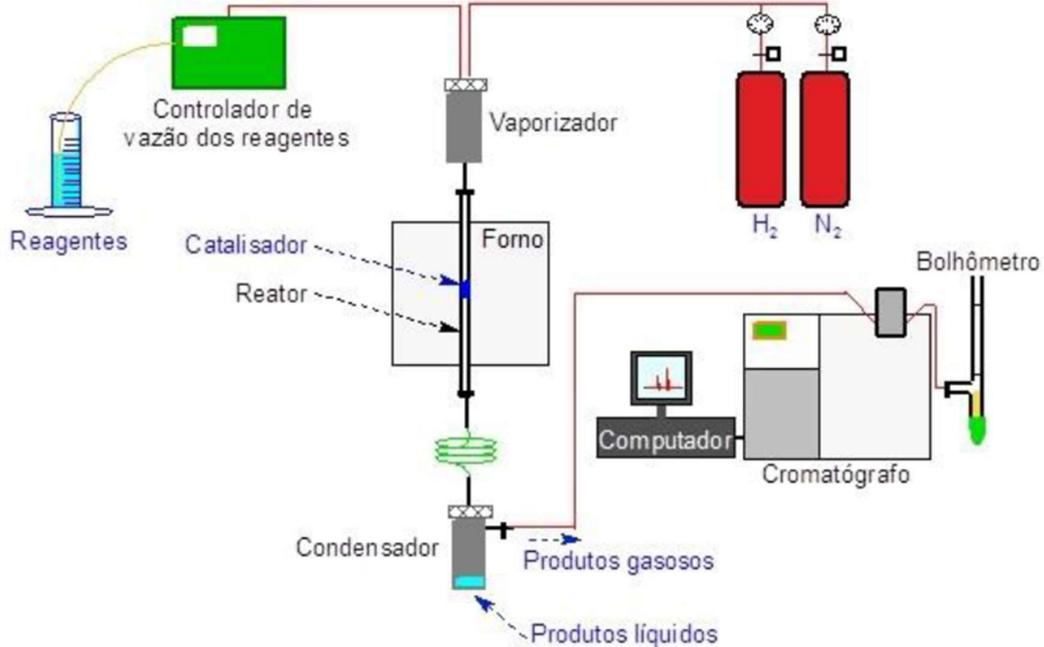
Os catalisadores foram avaliados na reforma a seco do metano, empregando uma mistura gasosa (40 mL min⁻¹) com razão metano/dióxido de carbono de 1:1. Os experimentos foram conduzidos a 750 °C, por 6 h. Foi utilizada uma massa de 150 mg de catalisador. Antes da reação, os precursores foram aquecidos (10°C min⁻¹), sob fluxo (30 mL min⁻¹) de hidrogênio até 750 °C e mantidos nesta temperatura 3 h. Após a ativação, o sistema (Figura 3.7) foi purgado com fluxo de nitrogênio, por 30 min.

Após a reação, as amostras foram caracterizadas por oxidação à temperatura programada (TPO), termogravimetria em atmosfera oxidante (TG) e medida do teor de carbono (análise elementar: CNH). No último caso da análise elementar, empregou-se um equipamento 2400 Perkin-Elmer CHN Elemental Analyzer. Esses resultados, bem

como aqueles das medidas de acidez (TPD), foram relacionados com a resistência dos catalisadores ao depósito de carbono, ou seja, quantificar a quantidade de carbono formado durante a reação de reforma seco do metano, conforme Equação 3.2.



Figura 3.7. Esquema da linha de reação utilizada para os testes catalíticos.



Fonte: THYSSEN, V. V., Tese de Doutorado, 2016.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Termogravimetria

4.1.1 Perfis de Termogravimetria dos Precursores das Perovskitas obtidos pelos Métodos do Citrato

A Figura 4.1 mostra a curva de termogravimetria do precursor da perovskita baseada em lantânio e níquel e preparada pelo Método C (Amostra LN-C). São observadas quatro etapas de decomposição. A primeira perda de massa ocorreu na faixa de 50-130 °C (4,53 mg para 4,07 mg) e se deve à eliminação de água e outros compostos voláteis adsorvidos no sólido, correspondendo a 10,15% da massa total da amostra. Uma nova perda de massa foi observada na faixa de 242-348 °C (3,95 mg para 3,69 mg), associada à eliminação de íons nitrato e citrato com subsequente formação de carbonato e correspondente a 5,74% da massa total da amostra (ALMEIDA, 2011; VARGAS et al, 2006). Este evento ocorre concomitantemente com a formação de oxicarbonato de lantânio a partir da decomposição térmica do hidroxicarbonato de lantânio (OZAWA et al., 2006, MOURA et al., 2007, MOURA et al., 2010). O terceiro evento ocorreu na faixa de 348-398 °C (3,69 mg para 2,62 mg) e também corresponde à decomposição de espécies carbonato e oxicarbonato, que representaram uma perda de aproximadamente 23,62% da massa total da amostra (SHUAI, 2009; ALMEIDA, 2011). O quarto evento ocorreu na faixa de 398-671 °C (2,62 mg para 1,91 mg) e corresponde à decomposição de matéria carbonácea remanescente (oriunda do citrato), com liberação de monóxido e dióxido de carbono, correspondente a 15,67% da massa total da amostra, com subsequente formação do óxido tipo perovskita (NAVARRO et al., 2000). Na análise térmica completa, houve uma perda de 55,18% de massa. Através desse resultado pode-se inferir a condição mais adequada para a calcinação do precursor, para obter o produto desejado (perovskita). A curva mostra que a temperatura de calcinação (800 °C) foi adequada para formação da perovskita. Dessa forma, os demais precursores foram calcinados nesta temperatura.

Após a calcinação, foi realizada a análise térmica das amostras para se confirmar a sua estabilidade térmica na faixa de temperatura dos experimentos de caracterização e avaliação dos diversos catalisadores. As curvas de termogravimetria das amostras pelo Método C (LN-C; LNM-1C; LNM-5C e LNM-9C), obtidas sob fluxo de ar, são apresentadas na Figura 4.2. Pode-se observar que nenhuma delas apresentou perda de massa, indicando a estabilidade da perovskita formada. Portanto, pode-se concluir que a temperatura de calcinação foi adequada para obter o sólido desejado.

Figura 4.1. Curva de termogravimetria do precursor de perovskita obtida pelo Método C: Amostra LN-C (contendo lantânio e níquel), sem calcinação.

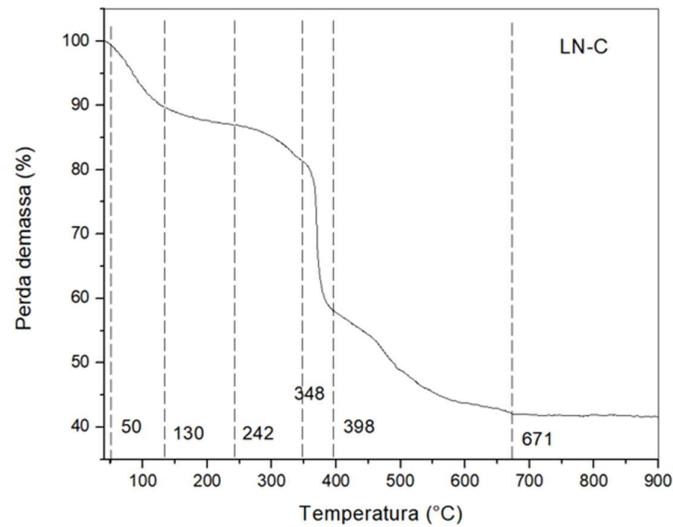
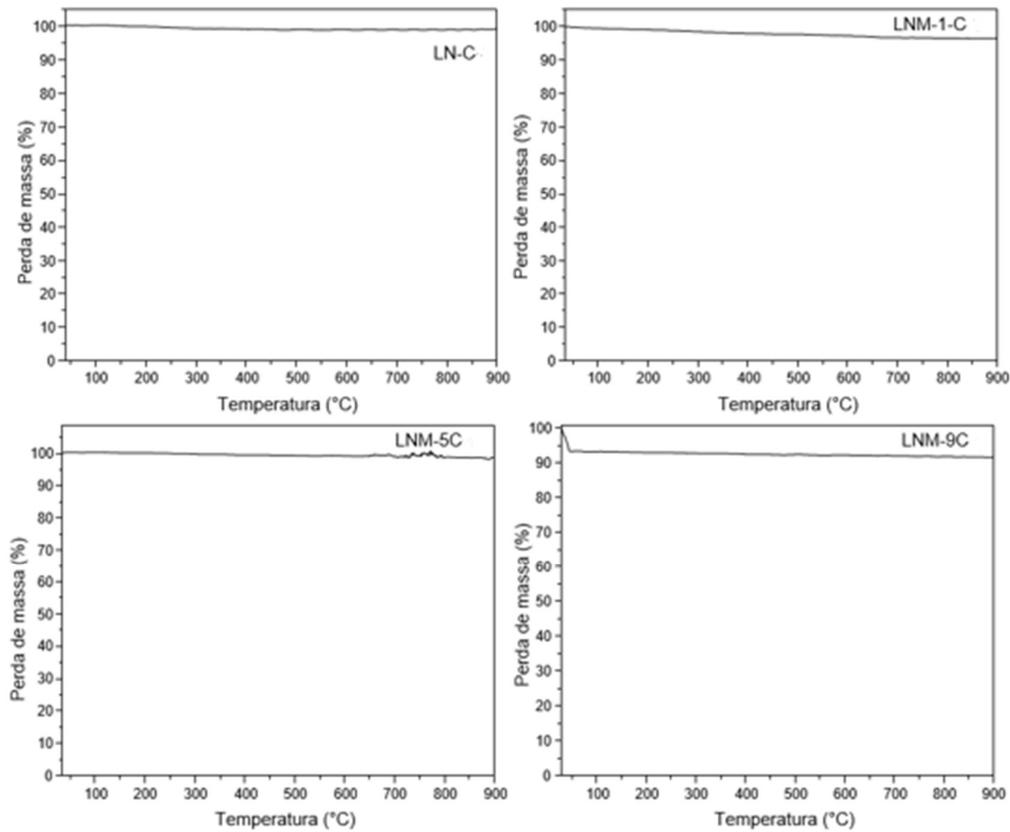


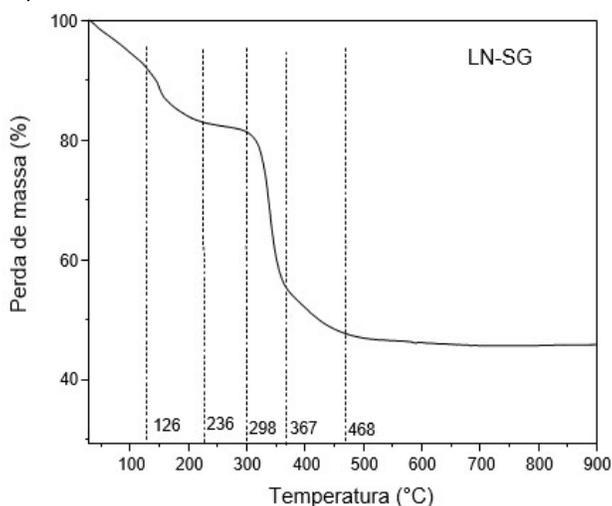
Figura 4.2. Curvas de termogravimetria (TG) das perovskitas obtidas pelo Método C (Método do citrato amorfo): Amostra LN-C (contendo lantânio e níquel), LNM-1C (90% de lantânio, 10% de magnésio e níquel); LNM-5C (50% de lantânio, 50% de magnésio e níquel) e LNM-9C (10% de lantânio, 90% de magnésio e níquel).



4.1.3 Perfis de Termogravimetria dos Precursores das Perovskitas obtidos pelo Método Sol-Gel

A curva de termogravimetria do precursor do sólido obtido após a impregnação do sal de níquel no óxido de lantânio (obtido pelo Método Sol-Gel), é apresentada na Figura 4.3. Este experimento foi conduzido para acompanhar a decomposição do nitrato de níquel hexahidratado, para produzir óxido de níquel, suportado no óxido de lantânio previamente calcinado. São observadas quatro etapas de decomposição. A primeira perda de massa, na faixa de 34-126 °C (100 % para 92,45 %), é atribuída à eliminação de água fisissorvida e de outros compostos voláteis adsorvidos no material e correspondente a 7,55 % da massa total da amostra, em concordância (MOURA et al., 2007, 2008; VILLARROEL, 2017). Outra perda de massa foi detectada na faixa de 126-236 °C (92,45 % para 82,79 %), que também pode ser associada à desidratação do nitrato de níquel hexahidratado e à saída da água quimissorvida, (IVANOVA et al., 2005; MOURA et al., 2007; NEUMANN et. al.; 2006; VILLARROEL, 2017) e que corresponde a 9,66% da massa total da amostra. Nesta etapa, se inicia a formação do óxido de níquel. O terceiro evento ocorreu na faixa de 298- 367 °C (81,68 % para 55,40 %) e pode ser associado à eliminação de íons nitrato (MOURA et al., 2007), representando uma perda de aproximadamente 26,28 % da massa total da amostra. O quarto evento foi observado na faixa de 367-468 °C (55,40 % para 47,68 %) e pode ser relacionado à eliminação de água e de dióxido de carbono quimissorvido no sólido (IVANOVA et al., 2005; MOURA et al., 2007; NEUMANN et. al.; 2006; VILLARROEL, 2017), correspondendo a 7,72 % da massa total da amostra. Na análise térmica completa, houve uma perda de 52,32 % da massa total da amostra.

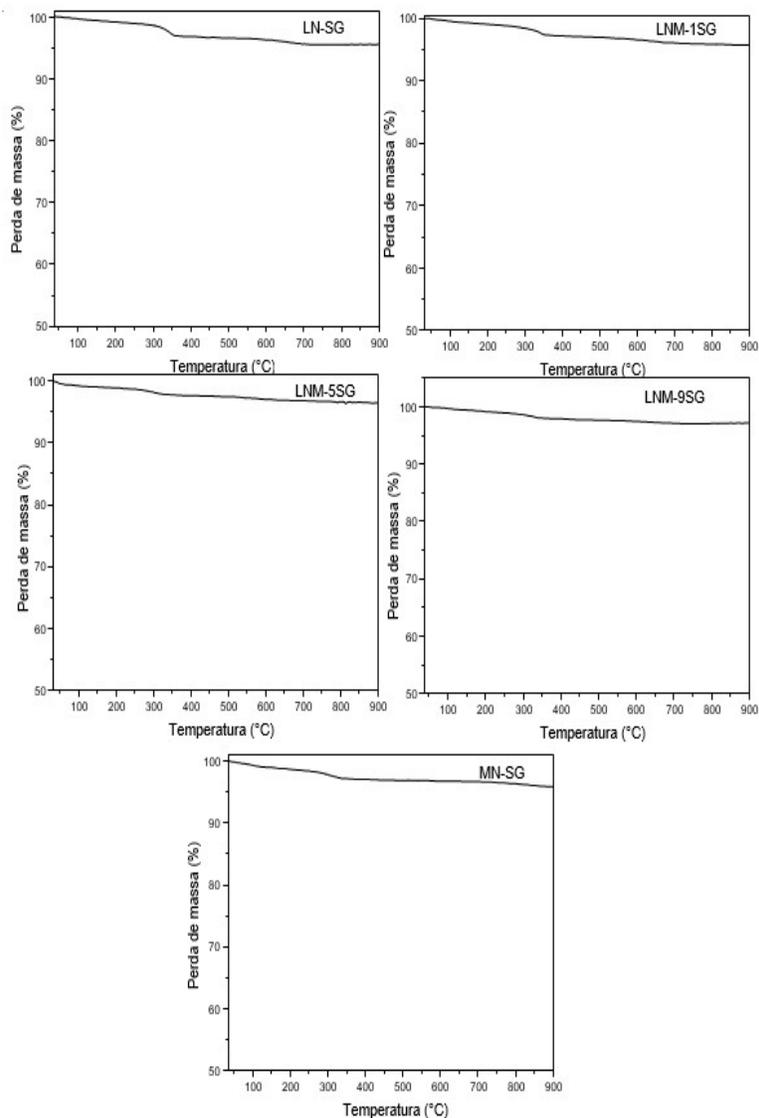
Figura 4.3. Curva termogravimétrica de decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado suportado em óxido de lantânio obtido pelo Método SG (Amostra LN-SG, sem calcinação).



Após a calcinação, foram obtidas as curvas de termogravimetria dos óxidos de níquel suportados em óxidos de lantânio ou magnésio ou óxidos mistos de lantânio e magnésio, para verificar a estabilidade dos óxidos suportados obtidos, preparados pelo Método SG. As Figuras 4.4 e 4.5 mostram as curvas obtidas. A Amostra LN-SG (óxido de níquel suportado em óxido de lantânio) apresentou a primeira perda de massa na faixa de 38-301 °C (100 % para 98,59 %) correspondente a 1,41 % da massa total da amostra, que pode ser relacionada à perda de água ou de outros materiais voláteis adsorvidos no sólido (IVANOVA et al., 2005; MOURA et al., 2007; NEUMANN et. al.; 2006; VILLARROEL, 2017). Uma outra perda de massa foi observada na faixa de 301-357 °C (98,59 % para 96,95 %), correspondente a 1,64 % da massa total da amostra e pode ser associado à eliminação de água (VILLARROEL, 2017). O terceiro e o quarto eventos, que ocorreram nas faixas de 357-597 °C (96,95 % para 96,27 %) e 610-716 °C (96,27 % para 95,51 %), com perdas de 0,68 % e 0,76 %, respectivamente, podem ser atribuídos a eliminação de água e dióxido de carbono (adsorvido do ar pelo óxido de lantânio) (IVANOVA et al., 2005; MOURA et al., 2008; VANDERAH et al., 2004; VILLARROEL, 2017). O dióxido de carbono é removido completamente da estrutura do óxido de lantânio na faixa de 580-830 °C (IVANOVA et al., 2005). Na análise térmica completa, houve uma perda de 4,49% de massa. O catalisador LNM-1SG (óxido de níquel suportado em óxido de lantânio e magnésio, contendo 90% La e 10% Mg) apresentou a primeira perda de massa na faixa de 34-296 °C (100% para 98,47 %) correspondente a 1,53 % da massa total da amostra e relacionada à saída de água e de outros compostos voláteis adsorvidos no sólido. Outra perda de massa foi observada na faixa de 296-356 °C (98,47 % para 97,35%), correspondente a 1,12% da massa total da amostra e pode ser associado à eliminação água (VILLARROEL, 2017). O terceiro evento ocorreu na faixa de 360-676 °C (97,34% para 96,14%), representando uma perda de aproximadamente 0,76% da massa total da amostra. O quarto evento ocorreu na faixa de 687-889°C (96,13% para 95,75% mg), correspondendo a 0,39% da massa total da amostra. Estes últimos dois eventos de perda de massa podem ser atribuídos à eliminação de água e dióxido de carbono absorvidos no ar (IVANOVA et al., 2005; MOURA et al., 2008; VANDERAH et al., 2004; VILLARROEL, 2017). Na análise térmica completa houve uma perda de 4,25% de massa.

O catalisador LNM-5SG (óxido de níquel suportado em óxido de lantânio e magnésio, contendo 50% de lantânio e 50% de magnésio) apresentou a primeira perda de massa na faixa de 32-113 °C (100% para 99,13%), correspondente a 0,87 % da massa total da amostra e relacionada à perda de água e de materiais voláteis

Figura 4.4. Curvas de termogravimetria dos óxidos suportados obtidos pelo Método SG: Amostra LN-SG (contendo lantânio e níquel), LNM-1SG (contendo 90% de lantânio, 10% de magnésio e níquel); LNM-5SG (contendo 50% de lantânio, 50% de magnésio e níquel), LNM-9SG (contendo 10% de lantânio, 90% de magnésio e níquel) e NM-SG (contendo níquel e magnésio).



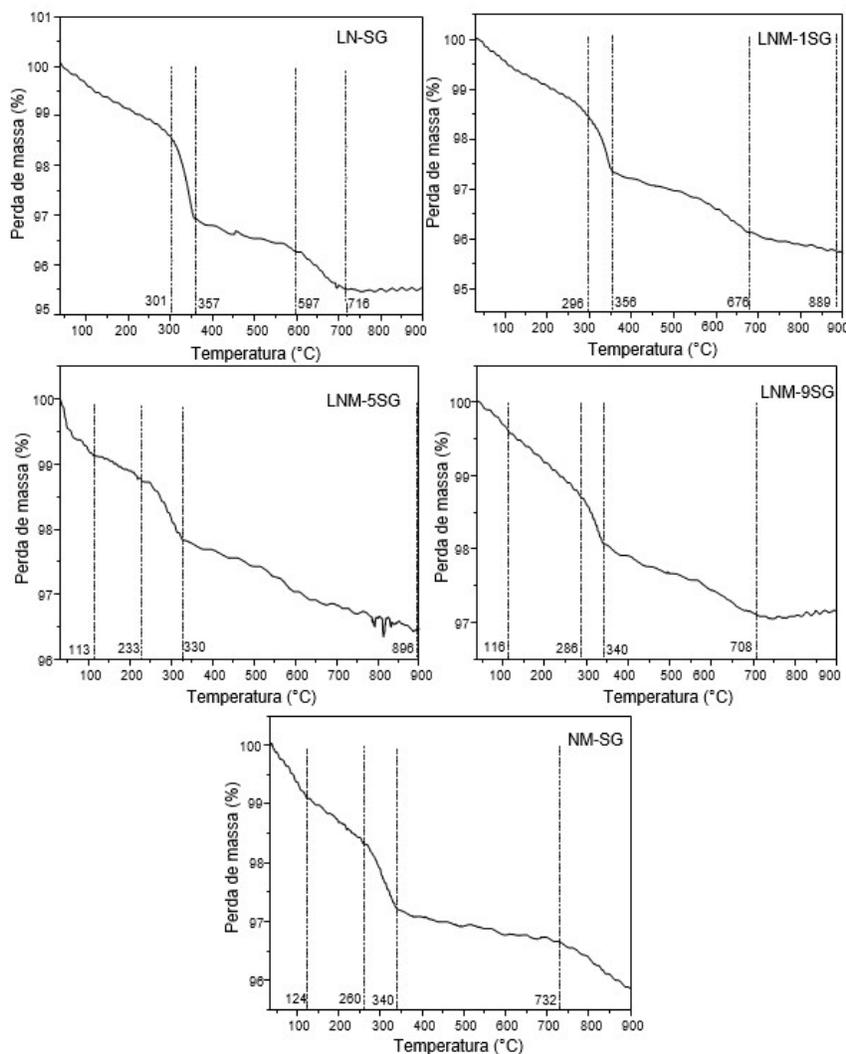
adsorvidos no sólido. Uma outra perda de massa ocorreu na faixa de 113-233 °C (99,13 % para 98,75%), correspondente a 0,38% da massa total da amostra. O terceiro evento foi observado na faixa de 246-330 °C (98,74% para 97,85%), representando uma perda de aproximadamente 0,89% da massa total da amostra. O quarto evento ocorreu na faixa de 330-896 °C (97,85% para 96,48 mg), que correspondeu a 1,37% da massa total da amostra. Estes eventos de perda de massa

podem ser atribuídos à desidratação total e eliminação de dióxido de carbono (decomposição do oxicarbonato produzindo lantânia) (IVANOVA et al., 2005; KOBAYASHI, et. al., 2011; MOURA et al., 2008; ; NEUMANN et. al.; 2006; VILLARROEL, 2017). Na análise térmica completa há uma perda de 3,52% de massa.

O catalisador LNM-9SG (óxido de níquel suportado em óxido de lantânio e magnésio, contendo 10% de lantânio e 90% de magnésio) apresentou a primeira perda de massa na faixa de 35-116 °C (100% para 99,59%), correspondente a 0,41 % da massa total da amostra e que pode ser relacionado à saída de água e de outros materiais adsorvidos no sólido. Outra perda de massa foi detectada na faixa de 116-286 °C (99,59 % para 98,73%), correspondente a 0,86% da massa total da amostra. O terceiro evento ocorreu na faixa de 286-340 °C (98,73 % para 98,08 %) e representou uma perda de aproximadamente 0,65% da massa total da amostra. O quarto evento ocorreu na faixa de 351-708 °C (98,08 % para 97,10 % mg), correspondente a 0,98 % da massa total da amostra. Estes eventos de perda de massa podem ser atribuídos à desidratação total e eliminação de dióxido de carbono absorvidos no ar (IVANOVA et al., 2005; KOBAYASHI, et. al., 2011; MOURA et al., 2008; ; NEUMANN et. al.; 2006; VILLARROEL, 2017). Na análise térmica completa há uma perda de 2,90 % de massa.

O catalisador NM-SG (óxido de níquel suportado em óxido de magnésio) apresentou a primeira perda de massa na faixa de 37-124 °C (100 % para 99,11 %), correspondente a 0,89 % da massa total da amostra e atribuída à saída de água e outros compostos voláteis no sólido. Outra perda de massa foi observada na faixa de 130-260 °C (99,11 % para 98,33 %), correspondente a 0,78 % da massa total da amostra. O terceiro evento ocorreu na faixa de 267-340 °C (98,31 % para 97,22 %), representando uma perda de aproximadamente 1,09 % da massa total da amostra. O quarto evento ocorreu na faixa de 340-732 °C (97,22 % para 96,66 % mg), o que correspondeu a 0,56 % da massa total da amostra. O quinto evento ocorreu na faixa de 732-897 °C (96,66 % para 95,88 % mg) o que corresponde a 0,78 % da massa total da amostra. Estes eventos de perda de massa podem ser atribuídos à desidratação total e eliminação de dióxido de carbono absorvidos no ar (IVANOVA et al., 2005; MOURA et al., 2008; NEUMANN et. al.; 2006; SALOMÃO et. al., 2008). Na análise térmica completa há uma perda de 4,12 % de massa.

Figura 4.5. Curvas de termogravimetria das perovskitas: LN-SG (contendo lantânio e níquel), LNM-1SG (contendo 90% de lantânio, 10% de magnésio e níquel); LNM-5SG (contendo 50% de lantânio, 50% de magnésio e níquel), LNM-9SG e NM-SG (contendo magnésio e níquel). Escala ampliada.

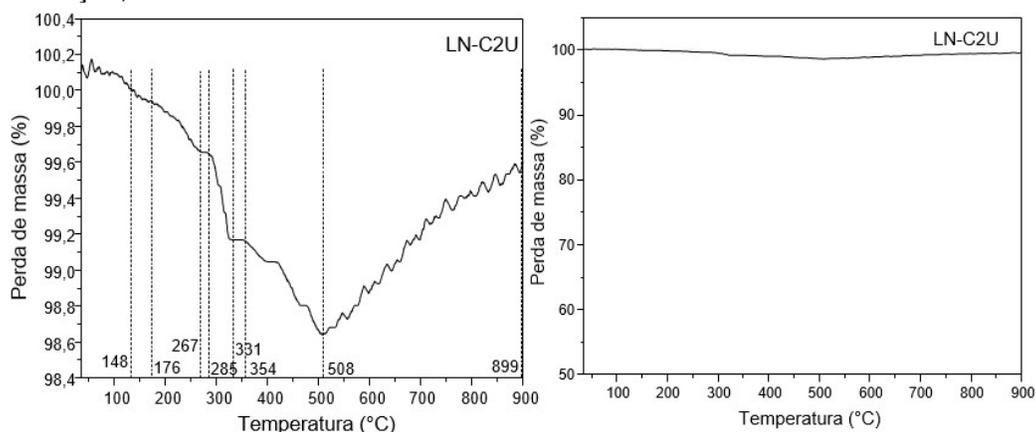


4.1.4 Perfis de Termogravimetria dos Precursores das Perovskitas obtidos pelo Método da Combustão

A curva de termogravimetria do precursor da perovskita baseada em lantânio e níquel e preparada pelo Método C2U (Amostra LN-C2U) é apresentada na Figura 4.6, em duas escalas, para maior visualização dos fenômenos. Este experimento foi conduzido para verificar se houve a decomposição completa da ureia e dos nitratos de níquel e lantânio hexahidratados, para produzir a perovskita. São observadas cinco etapas de decomposição. A primeira perda de massa ocorreu na faixa de 39-148 °C (8,08 mg para 8,06 mg) e pode ser relacionada à eliminação de água e de outros

compostos voláteis adsorvidos no material, correspondendo a 0,25% da massa total da amostra. Uma outra perda de massa foi observada na faixa de 176-267 °C (8,06 mg para 8,04 mg), associada à eliminação de íons nitrato que corresponde a 0,25% da massa total da amostra (ALMEIDA, 2008; IVANOVA et al., 2005; MOURA et al., 2008; VARGAS et al, 2006; VILLARROEL, 2017). O terceiro evento ocorreu na faixa de 285-331 °C (8,04 mg para 8,00 mg) e corresponde à combustão da ureia, o que representa uma perda de aproximadamente 0,49% da massa total da amostra (ALMEIDA, 2011; MOURA et al., 2010; OZAWA et al., 2006; SHUAI, 2009). O quarto evento ocorreu na faixa de 354-508 °C (8,00 mg para 7,96 mg) e corresponde à decomposição de matéria carbonácea remanescente (oriunda da ureia) e liberada na forma de monóxido e dióxido de carbono, representando 0,49% da massa total da amostra, com a formação do óxido tipo perovskita (NAVARRO et al., 2000). O quinto evento ocorreu na faixa de 508-899°C (7,96 mg para 8,03 mg) e corresponde à oxidação do níquel (Ni^{2+} para Ni^{3+}), o que representa um ganho de 0,87 % da massa total (ALMEIDA, 2011; MARTINELLI, 2007). Na análise térmica completa houve uma perda de 0,61% de massa. Os resultados mostraram que a perovskita foi completamente formada, durante a combustão, não necessitando de posterior calcinação.

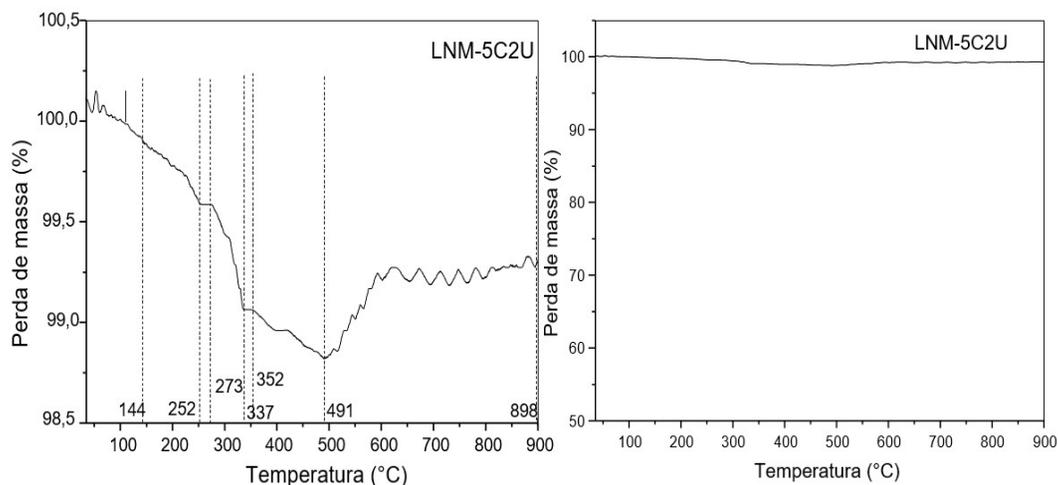
Figura 4.6. Curva de termogravimetria do precursor de perovskita contendo lantânio e níquel e obtida com o dobro da quantidade estequiométrica : Amostra LN-C2U, sem calcinação, em duas escalas diferentes.



A curva de termogravimetria do precursor da perovskita baseada em lantânio, níquel e magnésio e preparada pelo Método C2U (Amostra LNM-5C2U) é apresentada na Figura 4.7, em duas escalas. Também são observadas cinco etapas de decomposição.

A primeira perda de massa foi observada na faixa de 38-144°C (9,43 mg para 9,41 mg), estando associada à eliminação de água e compostos adsorvidos no material e correspondendo a 0,21% da massa total da amostra. Uma outra perda de massa foi detectada na faixa de 150-252°C (9,41 mg para 9,38 mg), relacionada à eliminação de íons nitrato, que corresponde a 0,32% da massa total da amostra

Figura 4.7. Curva de termogravimetria do precursor da perovskita contendo níquel, lantânio e magnésio e obtido pelo método da combustão usando o dobro da quantidade estequiométrica: Amostra LNM-5C2U, sem calcinação, em duas escalas diferentes.



(ALMEIDA, 2008; IVANOVA et al., 2005; MOURA et al., 2008; SALOMÃO et al., 2008; VARGAS et al, 2006). O terceiro evento ocorreu na faixa de 273-337°C (9,38 mg para 9,34 mg) e corresponde à combustão da ureia, o que representa uma perda de aproximadamente 0,42% da massa total da amostra (ALMEIDA, 2008; IVANOVA et al., 2005; SALOMÃO et. al., 2008; SHUAI, 2009). O quarto evento ocorreu na faixa de 352-491°C (9,34 mg para 9,31 mg) à decomposição de matéria carbonácea remanescente (oriunda da ureia) com liberação de monóxido e dióxido de carbono, representando 0,32% da massa total da amostra e formação do óxido tipo perovskita (NAVARRO et al., 2000). O quinto evento ocorreu na faixa de 491-898°C (9,31 mg para 9,36 mg) e corresponde à oxidação do níquel (Ni²⁺ para Ni³⁺), representando um ganho de 0,53 % da massa total (ALMEIDA, 2011; MARTINELLI, 2007). Na análise térmica completa, houve uma perda de 0,74% de massa. Este resultado foi similar àquele obtido com a Amostra LN-C2U, indicando que o magnésio não afeta a formação da perovskita, quando se emprega o dobro da quantidade estequiométrica de ureia. Dessa forma, a etapa de calcinação não é necessária para a obtenção da fase perovskita.

4.1.5 Comparação entre as Amostras obtidas pelos Diferentes Métodos

A Tabela 4.1 apresenta as perdas de massa dos precursores (LN-C, LN-SG, LN-C2U e LNM-5C2U), sem calcinação, observadas em cada faixa de temperatura.

Tabela 4.1. Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massa para cada evento, além das variações de massa totais e dos métodos de preparo antes da calcinação das amostras. L= lantânio; N= níquel; M= magnésio; C= método do citrato 1; SG= método sol-gel; C2U = ureia com dobro de proporção estequiométrica.

Amostra	1° Evento		2° Evento		3° Evento		4° Evento		5° Evento*		Δm_T (%)	Condições Pré- Calcinação, Ar
	Δm (%)	ΔT (°C)										
LN-C	10,15	50- 130	5,74	248- 348	23,62	348- 398	15,67	398- 671	-	-	55,18	250 °C por 1h
LN-SG	7,55	34- 126	9,66	126- 236	26,28	298- 367	7,72	367- 468	-	-	52,32	60°C por 24h
LN-C2U	0,25	39- 148	0,25	176- 267	0,49	285- 331	0,49	354- 508	0,87	508- 899	0,61	combustão
LNM- 5C2U	0,21	38- 144	0,32	150- 252	0,42	273- 337	0,32	352- 491	0,53	491- 898	0,74	combustão

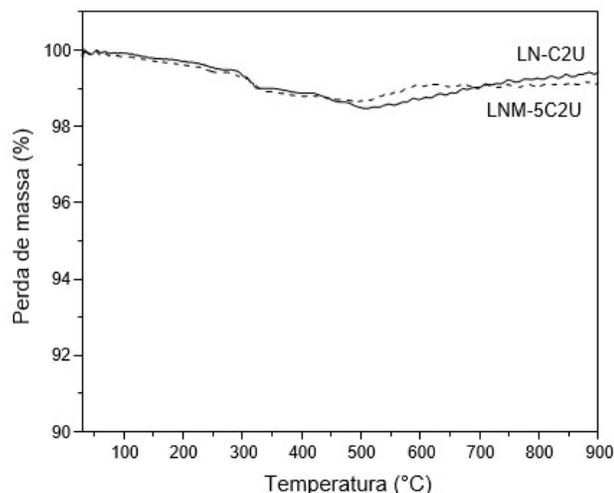
*Ganho de massa

Analisando-se a Tabela 4.1, pode-se observar que todas as amostras apresentaram quatro etapas de perda de massa; nos casos em que ocorre o quinto evento, este se refere ao ganho de massa, associado à oxidação do níquel. Além disso, todos os métodos, exceto o da combustão (2U), apresentaram perda de massa considerável (>10%). Nota-se, também, que o Método Citrato (C), produziu o precursor da perovskita, exigindo uma etapa posterior de calcinação, como esperado.

As curvas de termogravimetria dos precursores das perovskitas preparadas pelo Método da Combustão (C2U), usando o dobro da quantidade estequiométrica (Amostras LN-C2U e LNM-5C2U) são apresentadas na Figura 4.8. Pode-se observar que a adição de magnésio não modificou o perfil das curvas, indicando a ocorrência de processos similares de decomposição, nos dois sólidos. A perda de massa foi inferior a 0,8%, em ambas as amostras, sendo a diferença de 0,13 %. Portanto, conclui-se que a adição de magnésio não influenciou na eficiência da combustão. O baixo valor de perda de massa indica que a fase perovskita já foi formada durante o processo de combustão, não havendo necessidade da etapa de calcinação. Dessa maneira, os resultados mostram que o dobro da quantidade estequiométrica de ureia é um valor adequado para obter a fase perovskita pura.

Todas as amostras apresentaram as maiores perdas de massa na faixa de 300 a 550 °C e apresentaram estabilidade térmica em temperaturas superiores a 750 °C. Fica, também, evidenciada a necessidade de calcinação das amostras preparadas pelos métodos do citrato e sol-gel. As preparadas pelo método de combustão, a princípio, não necessitam de calcinação levando-se em conta apenas a decomposição térmica.

Figura 4.8. Curvas de termogravimetria dos precursores das perovskitas obtidas com o dobro da quantidade estequiométrica de ureia: Amostras LN-C2U (contendo lantânio e níquel) e LNM-5C2U (contendo 50% de lantânio, 50% de magnésio e níquel).



4.2 Variação de Massa na Calcinação das Amostras obtidas pelo Método de Combustão

Na Tabela 4.2, pode-se observar o valor da massa final e variação de massa, em percentual, após a calcinação. A massa inicial (m_i) e a massa final (m_f) correspondem às amostras antes e após a calcinação, enquanto Δm é a variação da massa durante calcinação. Pode-se notar na tabela que as amostras preparadas com quantidade duas vezes a estequiométrica de ureia (2U) apresentaram uma variação de massa entre 0,0-0,20 %, massa final média 99,95 %, e uma variação de massa média 0,05 %. Estes dados indicam que houve uma perda de massa desprezível em uma das amostras ($X = 0,1$) e não houve perda de massa nas demais ($X = 0,0; 0,5$ e $0,9$). Estes dados indicam que a quantidade de combustível, utilizado na combustão, foi suficiente para a geração do calor necessário para a formação da fase perovskita e a eliminação de materiais indesejados, como as espécies carbonato e nitrato.

Tabela 4.2. Massa final e variação da massa durante a calcinação das amostras preparadas pelo método de combustão, usando com o dobro da quantidade estequiométrica de ureia (C2U). L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números indicam o teor de magnésio. Amostras: (LN-C2U, LNM-1C2U, LNM-5C2U e LNM-9C2U).

Amostra	2U (mf%)	2U ($\Delta m\%$)
LN-C2U	100,00	0,00
LNM-1C2U	99,80	0,20
LNM-5C2U	100,00	0,00
LNM-9C2U	100,00	0,00

Calcinação: 800°C por 6h, 10°C.min⁻¹ e fluxo de ar 50 mL.min⁻¹

Vale ressaltar que a massa das amostras obtidas pelo método de combustão, usando-se duas vezes a quantidade estequiométrica de ureia (C2U), permaneceram constantes durante a calcinação, indicando a não necessidade desta etapa no preparo das amostras.

Ficou-se evidenciado que o método de preparo e adição de magnésio influenciou diretamente nas etapas de decomposição térmica dos materiais testados, tanto na variação de massa (%) quanto nas faixas de temperatura de decomposição. Observa-se também que, ao utilizar-se o dobro da quantidade estequiométrica do combustível ureia na reação de combustão, são gerados produtos estáveis termicamente. Entretanto, para se concluir a respeito da necessidade ou não de calcinação, deve-se analisar outras características, como por exemplo as propriedades cristalográficas.

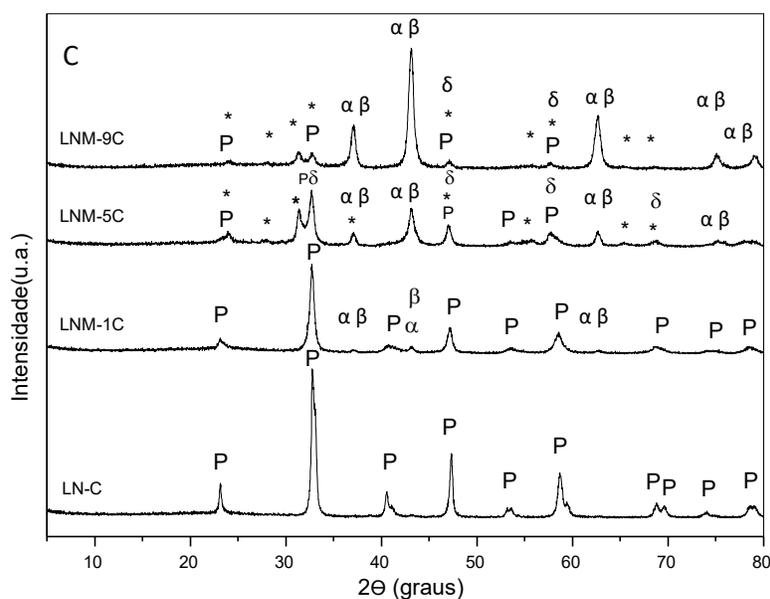
4.3 Difração de raios X dos Precursores

Os perfis de difração de raios X das amostras preparadas pelo método do citrato (C) são mostrados na Figura 4.9. Neste caso nota-se que, na ausência do magnésio (Amostra LN-C), houve apenas a formação da perovskita LaNiO₃, indicando a eficiência do método na obtenção da fase pura. Entretanto, os difratogramas das demais sólidos mostraram que a presença de magnésio provoca a segregação de fases de óxido de níquel (NiO) e/ou óxido de magnésio (MgO). A coincidência dos picos dessas duas fases não permitiu concluir, de maneira inequívoca, sobre a formação de cada uma delas. À medida que o teor de magnésio aumenta (Amostras LNM-5C e LNM-9C) nos sólidos, ocorre a formação do óxido de lantânio (La₂O₃) e os

picos da perovskita LaNiO_3 vão se tornando menos intensos, indicando que a quantidade dessa fase vai diminuindo, em detrimento dos óxidos segregados. Esses resultados mostram que a adição de magnésio desfavorece a formação da fase perovskita.

A Tabela 4.3. mostra as fases identificadas em cada amostra, com seu respectivo fator de correlação, obtido através do Programa X'Pert HighScore Plus. Nota-se que, além das fases identificadas na Figura 4.9, há possibilidades de identificação de outras fases, tais como $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (Amostra LNM-5C), La_2NiO_4 (Amostra LNM-9C), $\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}$ (Amostra LNM-9C). Entretanto, devido à coincidência dos picos entre elas e entre as outras fases identificadas, não foi possível se estabelecer a presença dessas fases, de maneira inequívoca. Pode-se observar que a possibilidade de ocorrência das fases de óxidos mistos só ocorreu com as amostras mais ricas em magnésio. A ocorrência desses óxidos mistos já foi observada por outros autores (CARVALHO et. al.; 2019; MOURA et. al., 2008; ; REQUIES et. al., 2005; ZHANG et. al., 2009; ZHANG et. al., 1993)

Figura 4.9. Perfis de difração de raios X das amostras preparadas pelo Método do Citrato (C). (α) MgO ; (β) NiO ; (δ) La_2O_3 , (*) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ e/ou $\text{La}_2\text{NiO}_{4,18}$ e/ou $\text{La}_3\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ e/ou $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$; (P) perovskita LaNiO_3 . P= perovskita. L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. Amostras: LN-C, LNM-1C, LNM-5C e LNM-9C.



A composição química exerce um efeito considerável sobre as fases formadas e, assim, sobre a formação da fase perovskita. Por exemplo, o Método C, apenas uma única composição (sem magnésio) que produziu a fase pura da perovskita de níquel e lantânio. As demais amostras, com diversos teores de magnésio, produziram a fase perovskita coexistindo com óxido de níquel. A amostra contendo 10% de magnésio formou um sistema com várias fases (perovskita de níquel e lantânio, óxido de magnésio e/ou óxido de níquel). A amostra com 50% de magnésio não produziu perovskitas (LaNiO_3), mas uma mistura de óxido de lantânio, óxido de níquel, óxido de magnésio e óxidos mistos. Foram obtidos sólidos similares, quando se empregou a amostra com 90% de magnésio. Esses resultados mostram que a presença do magnésio dificulta a formação da estrutura da perovskita e que esse efeito aumenta com o aumento do seu teor nos sólidos.

Os perfis de difração de raios X das amostras calcinadas e preparadas pelo método sol-gel (SG), seguido de impregnação, gerando um óxido suportado, apresentaram a formação da estrutura da perovskitas e de outras fases, dependendo da composição dos precursores, como mostra a Figura 4.10 e a Tabela 4.4.

Tabela 4.3. Fatores de correlação e propriedades cristalográficas das amostras preparadas pelos métodos citrato C. L=lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números indicam a quantidade de magnésio nos sólidos.

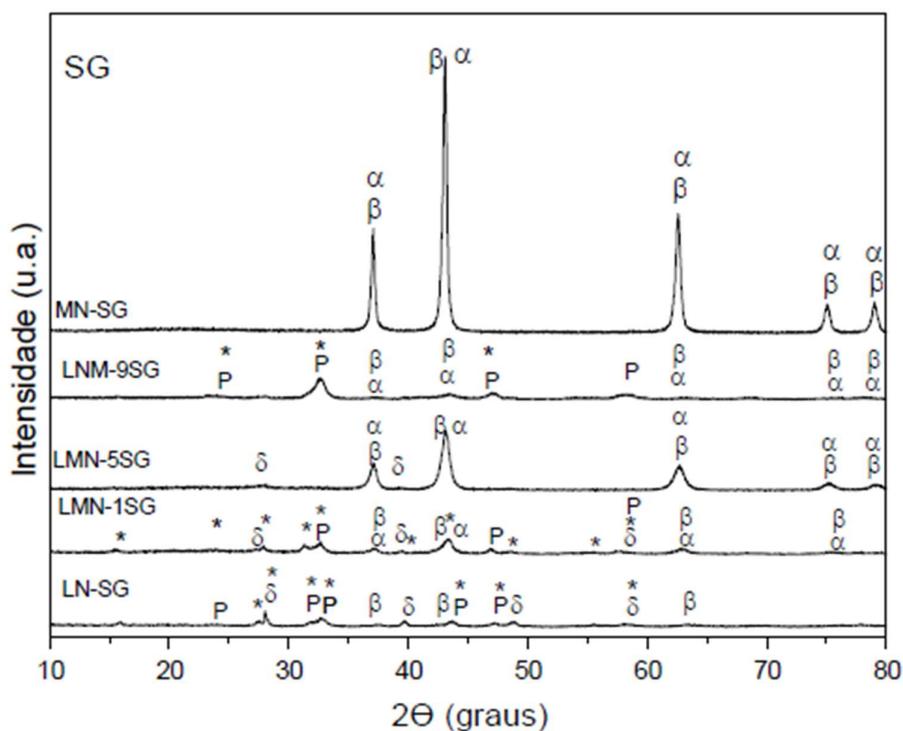
Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC	Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC
	LaNiO_3	01-088-0633	79	Romb.		LaNiO_3	00-033-0711	42	Romb.
LN-C	-	-	-	-	LNM-1C	NiO	01-078-0429	26	Cúbico
	-	-	-	-		MgO	00-003-0998	28	Cúbico
Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC	Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC
	$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$	00-035-1243	10	Ortorr.		La_2NiO_4	01-080-1910	36	Tetrag.
LNM-5C	La_2O_3	01-089-4016	31	Cúbico	LNM-9C	$\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}$	00-034-0410	76	Cúbico
	MgO_2	01-075-1585	26	Cúbico		-	-	-	-

Romb. = romboédrica; Ortorr.= ortorrômbico; Desc. = desconhecido; Tetrag. = tetragonal; SC = sistema cristalino

Observa-se que o sólido isento de magnésio (Amostra LN-SG) apresentou um perfil de difração com picos correspondentes às fases perovskita LaNiO_3 (óxido de níquelato de lantânio) e/ou La_2NiO_4 , coexistindo com óxido de lantânio (La_2O_3) e óxido de níquel (NiO). A presença de magnésio, em pequenas quantidades (Amostra LNM-1SG), levou à formação de óxido de magnésio (MgO) e de óxidos mistos. Na Amostra LNM-5SG, não se observou a formação da perovskita LaNiO_3 , sendo detectados óxido de níquel, óxido de lantânio e óxido de magnésio, além de óxido de magnésio. No sólido mais rico em magnésio (Amostra LNM-9SG) notou-se a formação da perovskita LaNiO_3 , além do óxido de níquel, óxido de magnésio e óxidos misto. Como esperado,

o sólido contendo apenas níquel e magnésio apresentou apenas a fase de óxido de níquel coexistindo com óxido de magnésio. Esses resultados mostraram uma forte dependência da natureza das fases formadas com o teor de magnésio nos sólidos. Como este método foi utilizado com a finalidade de obter óxidos suportados, para serem comparados com os sólidos obtidos a partir das perovskitas, não se esperava se obter a fase perovskita pura. De modo similar ao que se observou com as amostras preparadas a partir do ácido cítrico, não se pode identificar a presença de óxidos mistos com precisão.

Figura 4.10. Perfis de difração de raios X dos óxidos suportados, preparados pelo método sol-gel (SG) seguido de impregnação do níquel. (α) MgO;(o); (β) NiO; (δ) La_2O_3 , (*) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ e/ou $\text{La}_2\text{NiO}_{4,18}$ e/ou $\text{La}_3\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ e/ou $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$;(P) perovskita LaNiO_3 . P= perovskita. L=lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números indicam a quantidade de magnésio nos sólidos.



Os perfis de difração de raios X das amostras preparadas por combustão, calcinadas e não calcinadas, com dobro de quantidade de ureia (2U), e com diferentes quantidades de magnésio, apresentaram formação da estrutura da perovskitas e de outras fases, dependendo da composição dos precursores, como mostram a Figura 4.11 e a Tabela 4.5.

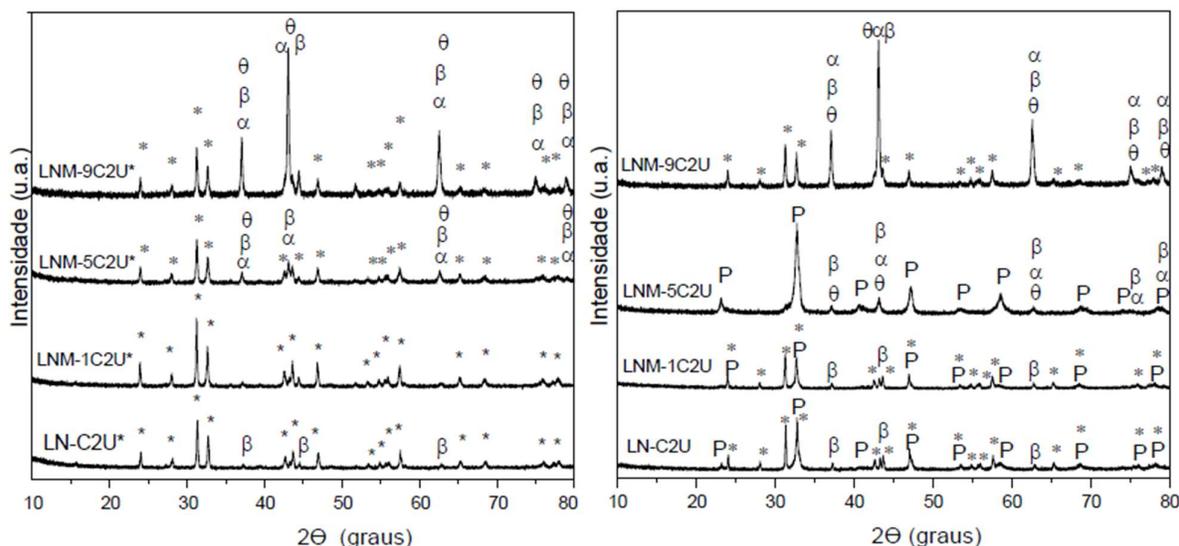
Tabela 4.4. Fatores de correlação e propriedades cristalográficas das amostras preparadas pelo método sol-gel. L=lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números indicam a quantidade de magnésio nos sólidos.

Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC	Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC
LN-SG	LaNiO ₃	00-012-0751	22	Desc.	LNM-1SG	LaNiO ₃	00-012-0751	22	Desc.
	NiO	01-089-7131	31	Cub.		NiO	01-089-3080	34	Monoc.
	La ₂ NiO ₄	00-042-0091	36	Ortorr.		MgO	01-089-4248	26	Cub.
	La ₂ O ₃	01-089-4016	27	Cub.		Mg _{0,4} Ni _{0,6} O	00-034-0410	32	Cub.
	-	-	-	-		La ₂ NiO ₄	01-070-0509	23	Tetrag.
	-	-	-	-		La ₂ O ₃	01-089-4016	15	Cub.
Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC	Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC
LNM-5SG	-	-	-	-	LNM-9SG	LaNiO ₃	00-012-0751	24	Desc.
	La ₂ O ₃	01-089-4016	9	Cub.		La ₂ NiO ₄	00-042-0091	36	Ortorr.
	NiO	01-089-3080	45	Romb.		NiO	01-075-0197	12	Cub.
	MgO	01-087-0653	36	Cub.		MgO	01-087-0653	14	Cub.
	Mg _{0,4} Ni _{0,6} O	00-034-0410	40	Cub.		-	-	-	-
Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC	MN-SG	NiO	01-078-0423	73	Cub.
MN-SG	MgO	03-065-0476	67	Cub.		MgO	03-065-0476	67	Cub.
	Mg _{0,4} Ni _{0,6} O	00-034-0410	74	Cub.		Mg _{0,4} Ni _{0,6} O	00-034-0410	74	Cub.

Romb. = romboédrica; Ortorr.= ortorrômico; Desc. = desconhecido; Monocl.= monoclinico; Tetrag. = tetragonal

A Figura 4.11 e 4.12 e a Tabela 4.5 apresentam os difratogramas de raios X das amostras preparadas pelo método de combustão, com o dobro da quantidade estequiométrica de ureia. A Amostra LN-C2U* (sem magnésio e antes da calcinação) não formou a fase perovskita LaNiO₃, porém, seu difratograma apresentou indícios que podem ser relacionados à formação da perovskita La₂NiO₄, além do óxido de níquel (NiO). Após a calcinação (LN-C2U), percebe-se a formação da fase LaNiO₃, além do óxido de níquel (NiO) e da possibilidade de existência do óxido misto La₂NiO₄. A Amostra LNM-1C2U* (10% Mg, antes da calcinação), apresentou apenas a fase La₂NiO₄. Após calcinação, observou-se a fase La₂NiO₄, bem como a perovskita LaNiO₃ e com óxido de níquel (NiO). A Amostra LNM-5C2U* (50% Mg antes da calcinação) apresentou a fase La₂NiO₄, concomitantemente com MgNiO₂ e as fases óxido de magnésio (MgO) e óxido de níquel (NiO). Após a calcinação, a Amostra LNM-5C2U apresentou a fase perovskita LaNiO₃ e óxido de magnésio (MgO), óxido de níquel (NiO), Mg_{0,4}Ni_{0,6}O. A Amostra LNM-9C2U* (90% Mg, antes da calcinação) mostrou a presença de óxido de magnésio (MgO) e/ou óxido de níquel (NiO), além da possibilidade dos óxidos mistos Mg_{0,4}Ni_{0,6}O e La₂NiO₄. Neste caso, a calcinação não afetou a natureza das fases.

Figura 4.11. Perfis de difração de raios X das amostras preparadas pelo método de combustão com dobro da quantidade estequiométrica de ureia, antes (*) e após a



calcinação. L=lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números indicam a quantidade de magnésio nos sólidos. (α) MgO; (β) NiO; (θ) $Mg_{0,4}Ni_{0,6}O$; (*) La_2NiO_4 ; (P) perovskita $LaNiO_3$.

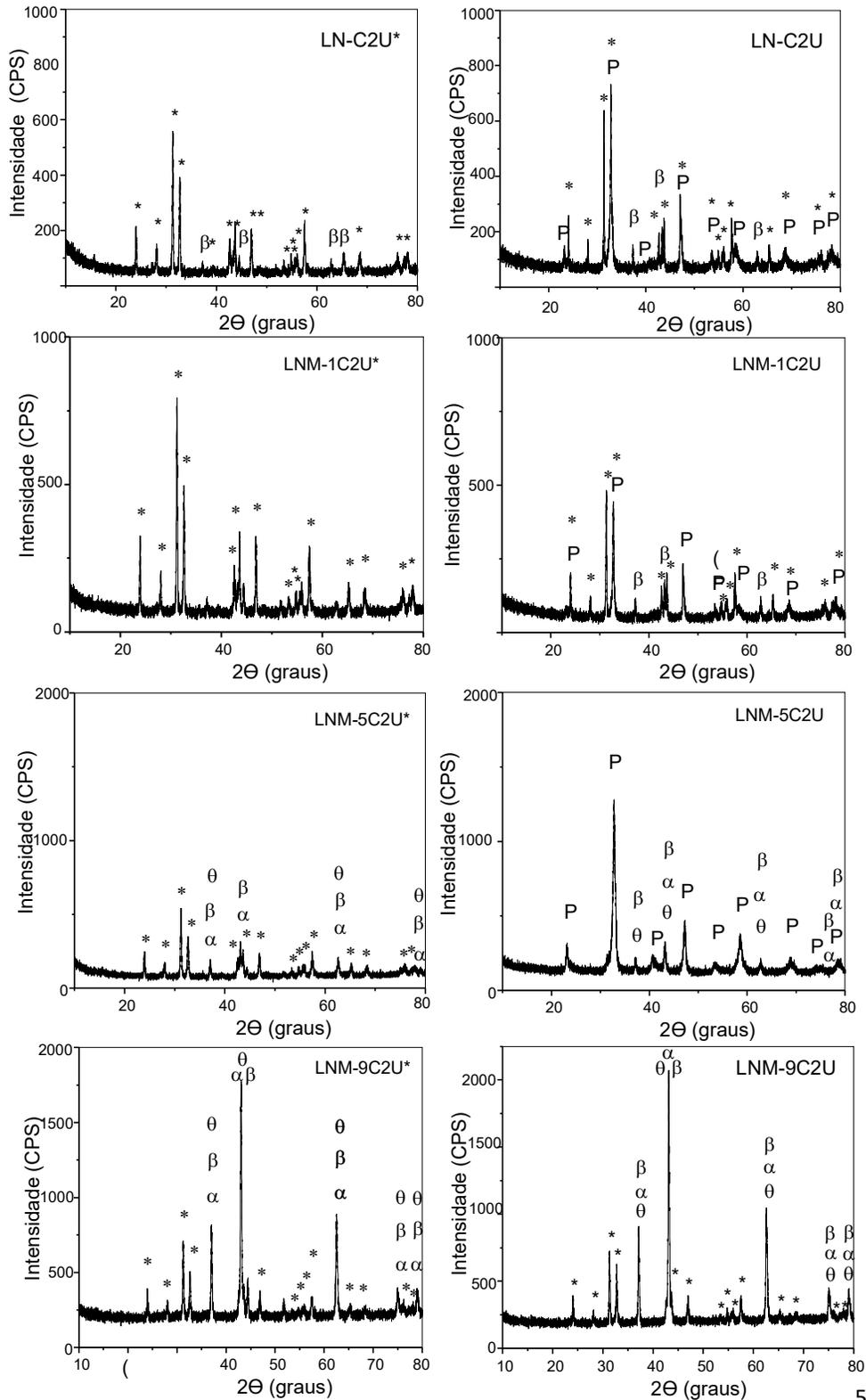
Comparando as amostras antes da calcinação, conclui-se que não foi detectada a presença da fase $LaNiO_3$, em nenhum caso, independentemente da quantidade de magnésio; entretanto, foi observada a presença da fase La_2NiO_4 em todas as amostras. Notou-se que quanto maior a quantidade de magnésio, menor a intensidade dos sinais da fase La_2NiO_4 , o que era esperado devido à menor disponibilidade de lantânio. Esta fase apresentou as maiores intensidade de sinais, exceto com o grau de substituição 0,9. Em graus de substituição menores que 0,5, não se observou presença das fases MgO, $Mg_{0,4}Ni_{0,6}O$ e MgNiO. Em graus de substituição maiores que 0,5, se observou que quanto maior a quantidade de magnésio disponível, maior a intensidade dos sinais das fases MgO, NiO e da rede Mg-Ni-O ($Mg_{0,4}Ni_{0,6}O$ ou MgNiO). A calcinação favoreceu a formação da fase perovskita $LaNiO_3$, que apareceu em todas as amostras, exceto naquela com 10% de lantânio e 90% de magnésio. A Amostra LNM-5C2U foi a única que não apresentou a fase La_2NiO_4 . De acordo com os dados obtidos e observados na Figura 4.11, conclui-se que a fase perovskita $LaNiO_3$ é preferencialmente formada, exceto em condições em que a quantidade de magnésio é igual a quantidade de lantânio.

Tabela 4.5. Fatores de correlação e propriedades cristalográficas das amostras preparadas pelo método de combustão com dobro da quantidade estequiométrica de ureia, antes (*) e após a calcinação. (α) MgO; (ρ) MgO₂; (Θ) Mg_{0,4}Ni_{0,6}O; (β) NiO; (δ) La₂O₃, (*) La₂NiO₄ ou La₄Ni₃O₁₀; (P) perovskita LaNiO₃

Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC	Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC
LN-C2U*	La ₂ NiO ₄	01-089-3590	73	Ortorr.	LNM-1C2U*	La ₂ NiO ₄	01-070-0509	73	Tetrag.
	NiO	01-071-1179	27	Cub.		-	-	-	-
Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC	Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC
LNM-5C2U*	La ₂ NiO ₄	01-070-0509	56	Tetrag.	LNM-9C2U*	La ₂ NiO ₄	01-070-0509	43	Tetrag.
	MgO	01-087-0653	37	Cub.		NiO	01-089-7130	51	Cub.
	MgNiO ₂	00-024-0712	40	Cub.		MgO	01-075-1525	47	Cub.
	-	-	-	-		Mg _{0,4} Ni _{0,6} O	00-034-0410	51	Cub.
Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC	Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC
LN-C2U	LaNiO ₃	01-079-2448	30	Romb.	LNM-1C2U	LaNiO ₃	00-034-1077	20	Romb.
	La ₂ NiO ₄	01-081-2413	64	Ortorr.		La ₂ NiO ₄	01-079-0951	64	Ortorr.
	NiO	03-065-6920	41	Monoc.		NiO	00-002-1216	24	Cub.
Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC	Amostra	Fase	Ref ICCD	Score	SC
LNM-5C2U	LaNiO ₃	00-033-0711	43	Romb.	LNM-9C2U	La ₂ NiO ₄	01-089-3460	46	Ortorr.
	MgO	00-003-0998	35	Cub.		NiO	01-78-0643	38	Cub.
	Mg _{0,4} Ni _{0,6} O	00-034-0410	38	Cub.		MgO	01-075-1525	45	Cub.
	NiO	00-002-1216	22	Cub.		Mg _{0,4} Ni _{0,6} O	00-034-0410	51	Cub.

Esses resultados mostraram que pelo método de combustão com duas vezes a quantidade estequiométrica (C2U) não foi possível obter a fase pura da perovskita LaNiO₃ e sim uma coexistência desta fase com outras, tais como óxido de níquel, óxido de magnésio e óxidos mistos, dependendo da composição do sólido. Além disso fica evidenciado que a calcinação das amostras após a reação de combustão favorece a formação da fase cristalográfica do óxido tipo perovskitas LaNiO₃. O teor de magnésio influencia nas fases formadas nas amostras, independente de calcinadas ou não calcinadas. Apenas a amostra preparada pelo método citrato (LN-C), apresentou a fase perovskita pura, o que evidencia a influência do método de preparo.

Figura 4.12. Perfis de difração de raios X das amostras preparadas pelo método de combustão com o dobro da quantidade estequiométrica de ureia, calcinadas. L=lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números indicam a quantidade de magnésio nos sólidos.(α) MgO; (β) NiO; (δ) La₂O₃, (*) La₂NiO₄ ou La₄Ni₃O₁₀;(P) perovskita LaNiO₃.



4.4 Análise Textural a partir de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

Os materiais preparados pelo Método Citrato (C), Método Sol-Gel (SG) e Método Combustão (C2U) apresentaram áreas superficiais específicas baixas (Tabela 4.6). Nos materiais baseados em perovskitas, identificadas por difração, isto pode ser atribuído à presença dessas fases, que apresentam áreas tipicamente baixas. Em todos os casos, os baixos valores também podem ser associados às elevadas temperaturas de calcinação empregadas. A substituição parcial de lantânio por magnésio causou variações nesses valores, dependendo da composição dos sólidos e do método de preparação.

Tabela 4.6. Áreas superficiais específicas das amostras preparadas pelos métodos: citrato amorfo (C), óxido suportado (SG) e método de combustão (C2U).

Amostra	Nome das amostras	Sg ^a (m ² g ⁻¹)
LaNiO ₃ -MG	LN-C	3,3
NiO/La ₂ O ₃	LN-SG	12
LaNiO ₃ -MC2XU	LN-C2U	0,41
La _{0,9} Mg _{0,1} NiO ₃ -MG	LNM-1C	4,0
NiO/(La ₂ O ₃) _{0,9} -(MgO) _{0,1}	LNM-1SG	19
La _{0,9} Mg _{0,1} NiO ₃ -MC2XU	LNM-1C2U	1,8
La _{0,5} Mg _{0,5} NiO ₃ -MG	LNM-5C	3,2
NiO/(La ₂ O ₃) _{0,5} -(MgO) _{0,5}	LNM-5SG	47
La _{0,5} Mg _{0,5} NiO ₃ -MC2XU	LNM-5C2U	4,2
La _{0,1} Mg _{0,9} NiO ₃ -MG	LNM-9C	8,8
NiO/(La ₂ O ₃) _{0,1} -(MgO) _{0,9}	LNM-9SG	17
La _{0,1} Mg _{0,9} NiO ₃ -MC2XU	LNM-9C2U	0,75

De forma geral, independentemente do teor de magnésio utilizado, as amostras que apresentaram os valores mais elevados de área superficial específica foram aquelas preparadas pelo método sol-gel seguido de impregnação (SG). A amostra contendo 50% Mg (LNM-5SG) foi a que apresentou a área superficial específica mais elevada (47 m² g⁻¹). As amostras preparadas pelo método de combustão (C2U) foram as que apresentaram os valores mais baixos, exceto a amostra com 50% de magnésio (LNM-5C2U), que apresentou um valor intermediário, comparando-se amostras com o mesmo teor de magnésio e obtidos por outros métodos.

A Tabela 4.7 mostra as áreas superficiais específicas dos sólidos obtidos pelo método sol-gel (SG) seguido de impregnação. Como esperado, os valores foram mais altos que aqueles das amostras obtidas pelos outros métodos, uma vez que as amostras estão na forma de óxidos metálicos e, então, os valores são típicos desses compostos. Pode-se observar que a adição de quantidades mais baixas (10% e 50%) de magnésio contribuiriam para o aumento contínuo das áreas superficiais específicas, em concordância com trabalhos anteriores (MOURA et al., 2008, 2011). Esse aumento com a adição do magnésio pode ser atribuído ao seu efeito textural no óxido de lantânio, em que ele atua como espaçador das partículas, na superfície. Entretanto, na amostra com 90% Mg, o sólido assume a estrutura da periclase (MgO), cuja área superficial específica é mais baixa que aquela do óxido de lantânio (La_2O_3).

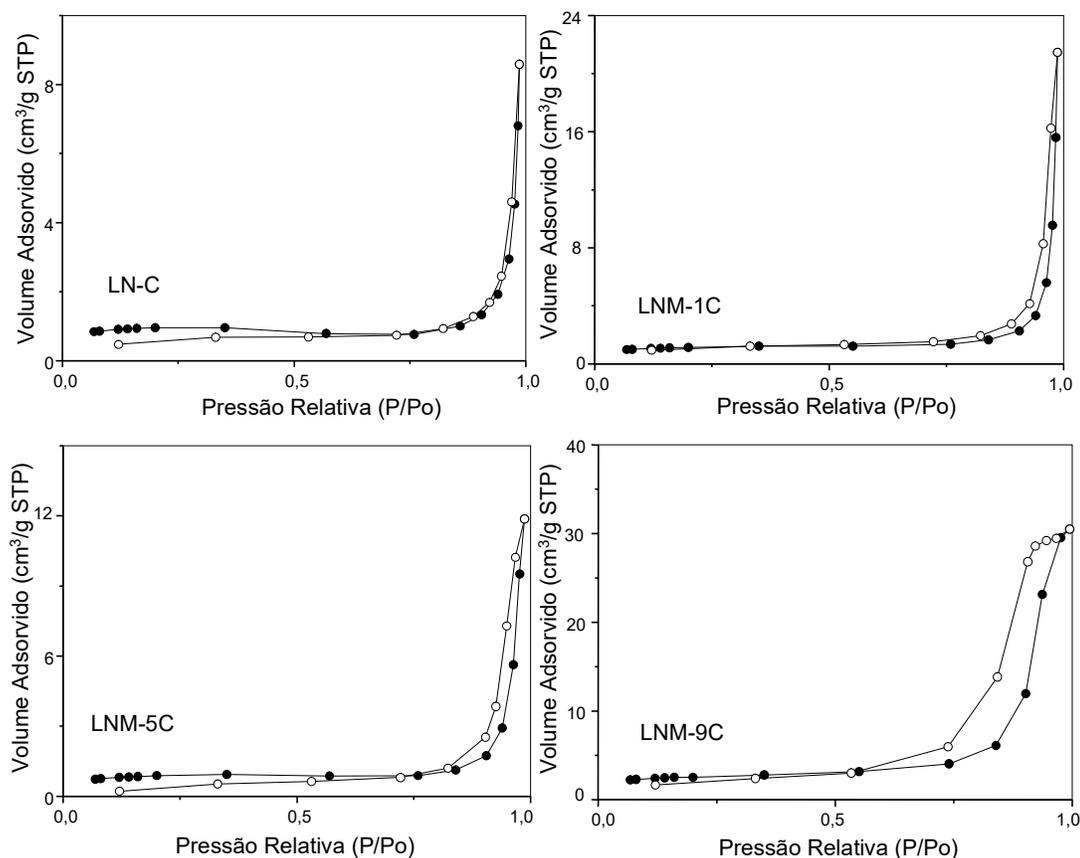
Tabela 4.7. Áreas superficiais específicas dos suportes e dos suportes impregnados com níquel preparados pelo método sol-gel (SG) seguido de impregnação.

Amostra	Nome das amostras	Sg ^a (m ² g ⁻¹)
NiO/La ₂ O ₃	LN-SG	12
La ₂ O ₃	L-SG	35
NiO/(La ₂ O ₃) _{0,9} -(MgO) _{0,1}	LNM-1SG	19
(La ₂ O ₃) _{0,9} -(MgO) _{0,1}	LM-1SG	40
NiO/(La ₂ O ₃) _{0,5} -(MgO) _{0,5}	LNM-5SG	47
(La ₂ O ₃) _{0,5} -(MgO) _{0,5}	LM-SG	54
NiO/(La ₂ O ₃) _{0,1} -(MgO) _{0,9}	LNM-9SG	17
(La ₂ O ₃) _{0,1} -(MgO) _{0,9}	LM-9SG	63
NiO/MgO	NM-1SG	29
MgO	M-1SG	38

Os suportes monometálicos (baseado em lantânio ou magnésio) apresentaram áreas superficiais específicas próximas, considerando o erro experimental das medidas. Os suportes bimetálicos (com magnésio e lantânio) apresentaram áreas superficiais específicas mais altas, indicando o efeito benéfico de se combinar óxido de lantânio e óxido de magnésio. Esse efeito pode ser relacionado com a formação de partículas menores, no caso dos óxidos mistos. O valor mais elevado de área superficial específica (63 m² g⁻¹) foi apresentado pelo suporte com 90% Mg. Nota-se, ainda, que a impregnação dos suportes com níquel diminuiu esses valores, devido à elevada capacidade do níquel à sinterização.

A Figura 4.13 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção dos óxidos tipo perovskita, $\text{La}_{(1-x)}\text{Mg}_{(x)}\text{NiO}_3$, preparadas pelo Método Citrato (C) com diferentes teores de magnésio ($X = 0,0; 0,1; 0,5$ e $0,9$). Essas curvas podem ser classificadas como isotermas do Tipo III, de acordo com a classificação da IUPAC (SING et al., 1985), que são típicas de sólidos não porosos. A Amostra LNM-9C apresenta um laço de histerese em regiões de pressões relativas elevadas, que é típica de poros entre as partículas. Observa-se que a adição de magnésio contribuiu para valores mais elevados de volume adsorvido, em relação à amostra sem magnésio (LN-C), como consequência das áreas superficiais específicas. Dessa forma, quanto maior a quantidade de magnésio maior o volume adsorvido é observado para as composições de 10% e 90% de magnésio, porém o mesmo não é observado para amostra com 50% (LNM-5C), a qual apresenta valor de volume adsorvido menor do que a amostra LNM-1C.

Figura 4.13. Isotermas de adsorção e dessorção dos óxidos tipo perovskita LN-C, LNM-1C, LNM-5C e LNM-9C.



A Figura 4.14 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção dos óxidos suportados e seus respectivos suportes (sem níquel), com diferentes teores de magnésio ($X = 0,0; 0,1; 0,5 ;0,9; 1,0$). Essas curvas podem ser classificadas como isotermas do Tipo III, de acordo com a classificação da IUPAC (SING et al., 1985), que são típicas de sólidos não porosos.

A Figura 4.15 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção do precursor da Amostra LN-C2U, preparada pelo método de combustão com duas vezes a quantidade estequiométrica de ureia, antes e após a calcinação. Segundo a classificação de Brunauer, as curvas podem ser classificadas como uma isoterma do tipo III, típica de sólidos não porosos (SING et al., 1985). As demais isotermas foram similares e estão mostradas nas figuras em anexo (Figura 4.4A, 4.4B e 4.4C). A similaridade entre as isotermas indica que a calcinação do precursor, a presença de magnésio e o método de preparação não alteraram a porosidade das amostras.

A Tabela 4.8 mostra as áreas superficiais específicas das amostras obtidas pelo método da combustão, após a calcinação. Nota-se que a adição de magnésio, exceto no caso do material com 90% Mg, aumentou os valores de área superficial específica. Em todos os casos, os sólidos apresentaram baixas áreas superficiais específicas, o que pode ser relacionado às elevadas temperaturas da combustão, levando à sinterização dos sólidos.

Tabela 4.8. Valores de área superficial específica das amostras preparadas pelo método de combustão com dobro da quantidade estequiométrica de ureia, calcinadas (C2U).

Amostra	Sg ^a (m ² g ⁻¹)
LN-C2U	0,41
LNM-1C2U	1,8
LNM-5C2U	4,2
LNM-9C2U	0,75

Figura 4.14. Isotermas de adsorção e dessorção dos óxidos suportados (com níquel) e seus respectivos suportes (sem níquel): LN-SG e L-SG; LNM-1SG e LM-1SG; LNM-5SG e LM-5SG; LNM-9SG e LM-9SG; NM-SG e M-SG.

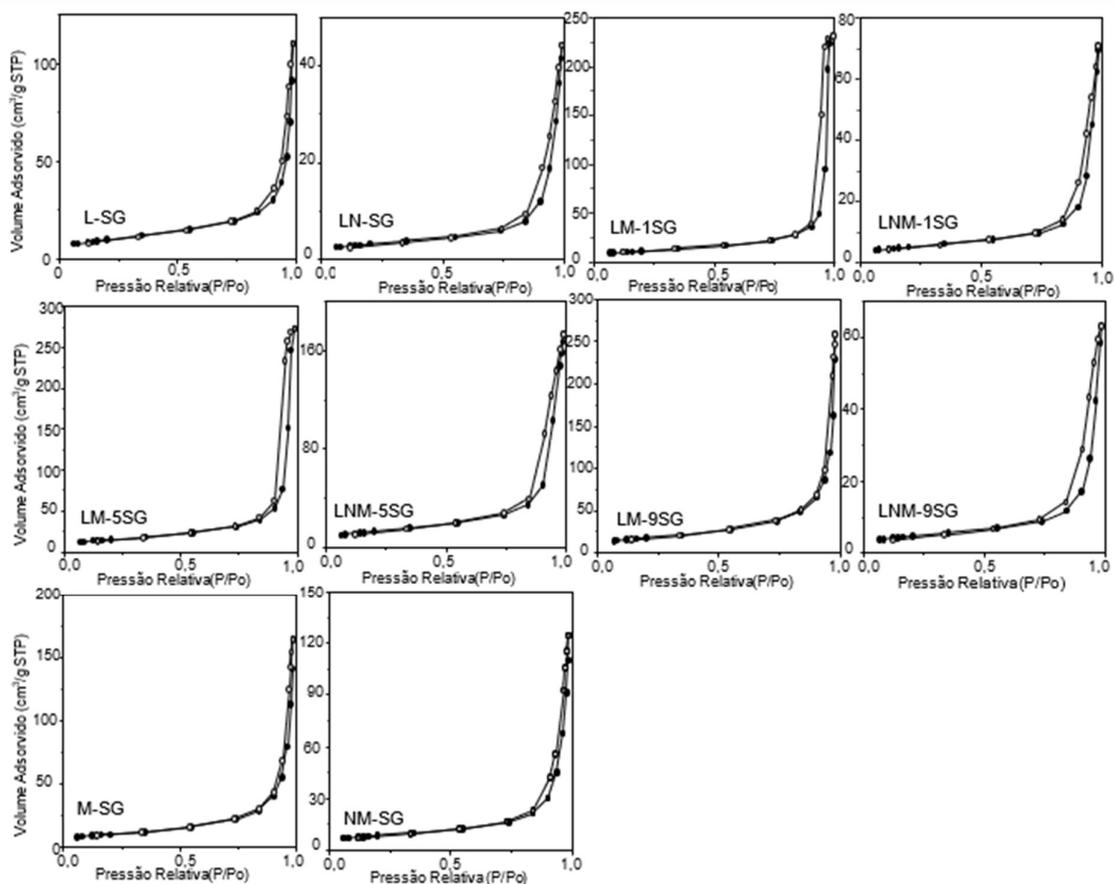
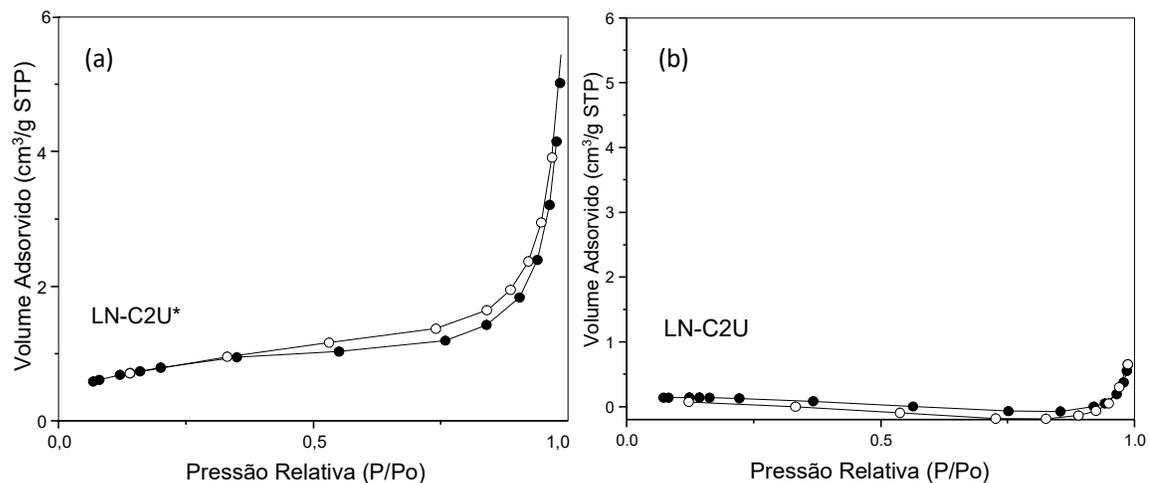


Figura 4.15. Isotermas de adsorção e dessorção do precursor LN-C2U (a) antes e (b) após a calcinação.



4.5 Redução à Temperatura Programada

Os perfis de redução à temperatura programada (TPR) das amostras preparadas pelo Método Citrato (C) são apresentados na Figura 4.16. Nota-se que a amostra isenta de magnésio e aquela com 10% Mg apresentaram curvas com perfis similares, com dois picos estreitos, em baixas temperaturas. A curva do sólido baseado em níquel e lantânio (LN-C) apresentou o primeiro pico em 380 °C, que pode ser atribuído à redução de espécies Ni³⁺ para formar espécies Ni²⁺, conforme representado pela Equação 4.1 (CRESPIN et. al., 1983; MOURA et. al., 2008, 2010; REQUIES et. al., 2005). O segundo pico, em 496 °C, pode ser associado à redução de espécies Ni²⁺ para formar espécies de níquel metálico, Ni⁰, conforme representado pela Equação 4.2 (CRESPIN et. al., 1983; MOURA et. al., 2008, 2010; REQUIES et. al., 2005). Foi observado que, em torno de 600 °C, não houve mais redução do sólido, sugerindo a formação de níquel metálico suportado em óxido de lantânio, em concordância com trabalho anterior (CRESPIN et.al., 1983).

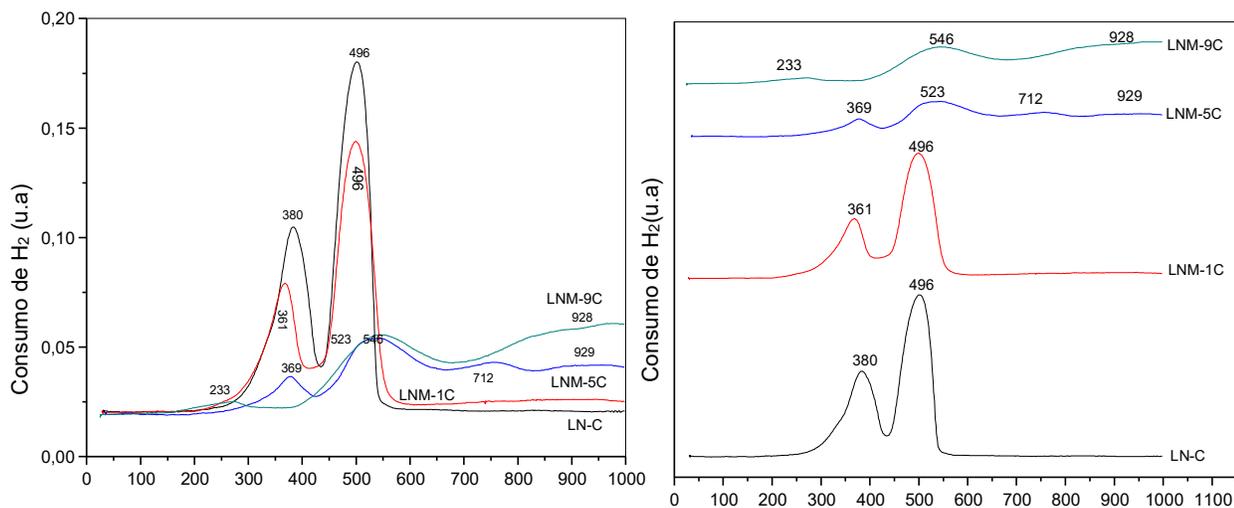
Na curva do sólido contendo 10% Mg (Amostra LNM-1C), o primeiro pico aparece deslocado para 361 °C, indicando que o magnésio facilitou a redução dos íons Ni³⁺ para formar espécies Ni²⁺ (Equação 4.1). Entretanto, o segundo pico ocorre na mesma temperatura, indicando que o magnésio não afeta redução de espécies Ni²⁺ para formar espécies Ni⁰ (Equação 4.2). Após 600 °C observou-se o mesmo comportamento da amostra isenta de magnésio, sugerindo que o sólido foi convertido a níquel metálico suportado em óxido de lantânio e/ou óxido de magnésio.



Por outro lado, os sólidos ricos em magnésio apresentaram perfis de redução diferentes com vários picos alargados, deslocados para temperaturas mais altas. A

curva da Amostra LNM-5C apresentou o primeiro pico em 369 °C, que pode ser atribuído à redução de espécies Ni^{3+} para formar espécies Ni^{2+} (Equação 4.1) (CRESPIN et. al., 1983; MOURA et. al., 2008, 2010; REQUIES et. al., 2005). O segundo pico, em 523°C, pode ser associado à redução de espécies Ni^{2+} para formar espécies Ni^0 (Equação 4.2) (CRESPIN et. al., 1983; MOURA et. al., 2008, 2010; REQUIES et. al., 2005). O terceiro (712°C) e o quarto (929 °C) picos podem ser associados à redução de espécies Ni^{2+} , em forte interação com o suporte (Equações 4.2 a 4.6). A Amostra LNM-9C apresenta uma curva com o primeiro pico, em 233 °C, que pode ser atribuído à redução de espécies nitrato, oriundas do material de partida (CRESPIN et al., 1983; DONG et al., 2002; MOURA et. al., 2008; CARVALHO et. al., 2012) e/ou a redução da fase óxido de níquel (NiO) mássico, que se encontra segregado (CARVALHO et. al., 2012). O segundo pico (546 °C) pode ser atribuído à redução de espécies Ni^{3+} e Ni^{2+} para formar espécies Ni^{2+} e Ni^0 , respectivamente. O terceiro pico (928 °C) pode ser associado à redução de espécies Ni^{2+} em forte interação com o suporte.

Figura 4.16- Perfis de redução à temperatura programada dos precursores obtidos pelo Método Citrato (C): Amostra LN-C: perovskita de lantânio e níquel; Amostra LNM-1C: perovskita de lantânio e níquel com 10% Mg; Amostra LNM-5C: perovskita de lantânio e níquel com 50% Mg e Amostra LNM-9C: perovskita de lantânio e níquel com 90% Mg.



Esses resultados, apresentados na Tabela 4.9, mostraram que os perfis de redução do níquel são alterados pelo teor de magnésio: nos sólidos isentos ou com baixo teor de magnésio, a redução das espécies ocorre em baixas temperaturas; em teores iguais ou superiores a 50% Mg, o processo de redução é dificultado, ocorrendo

em temperaturas mais altas, provavelmente devido à formação de óxidos mistos, como detectado por difração de raios X (MOURA et. al., 2008).

Os picos que surgem em mais baixas temperaturas, inferiores a 400 °C, podem ser atribuídos à redução de óxido de níquel (NiO) mássico, que se encontra segregado. Os picos em temperatura intermediários, entre 400 e 690 °C, podem ser assinalados à redução do óxido de níquel disperso, ligado ao suporte e os picos acima de 690 °C, com máximos na faixa de 698 a 825 °C, são referentes ao óxido de níquel em forte interação com o suporte, e que se incorpora a ele (DONG et al., 2002; CARVALHO et. al., 2012).

Tabela 4.9. Temperatura de redução, obtidas por TPR das amostras preparadas pelos Métodos C. L= lantânio; Ni= Níquel; M= Magnésio; os números indicam do teor de magnésio nos sólidos. Amostras: LN-C, LNM-1C, LNM-5C e LNM-9C.

Amostra	1° Evento	1° Evento'	2° Evento	3° Evento	4° Evento
LN-C	380	-	496	-	-
LNM-1C	361	-	496	-	-
LNM-5C	369	-	523	712	929*
LNM-9C	233	-	546	928*	-

Evento' = ombro (fase segregada); * = evento de redução não completado;

Os perfis de redução à temperatura programada dos materiais, preparados pelo Método Sol-Gel (SG), seguido de impregnação, são apresentados na Figura 4.17. Nota-se que os perfis são distintos daqueles apresentados pelos sólidos obtidos pelo Método Citrato (C). A Amostra LN-SG mostrou uma curva com quatro picos, sendo que os dois primeiros aparecem abaixo de 300 °C. Esses eventos podem ser relacionados à redução de espécies nitrato, oriundas do material de partida e/ou à redução do óxido de níquel (Equação 4.3), em fraca interação com o suporte (MOURA et. al., 2007, 2008; CORTES et. al., 2007; REQUIES et. al., 2005). O terceiro pico, com máximo em 384 °C, que pode ser atribuído à redução de espécies Ni³⁺ para formar espécies Ni²⁺ (Equação 4.1) (MOURA et. al., 2007, 2008; CORTES et. al., 2007, REQUIES et. al., 2005). O quarto pico tem máximo em 541 °C e pode ser relacionado à redução de espécies Ni²⁺ para formar espécies Ni⁰ (Equações 4.2 e 4.5). A partir de 650 °C, não se observa mais redução da amostra.

A Amostra LNM-1SG apresenta uma curva com um perfil diferente, com picos alargados, indicando a presença de espécies de níquel em diferentes interações com

o suporte. Este resultado mostra que a presença de magnésio, no suporte, gera diferentes interações com as espécies de níquel. Os dois primeiros picos, com máximos em 227 e 286 °C, podem ser associados à redução de espécies nitrato e/ou do óxido de níquel, em fraca interação com o suporte (Equação 4.3) (MOURA et. al., 2007, 2008; CORTES et. al., 2007, REQUIES et. al., 2005). O terceiro pico, com máximo em 472 °C, pode ser atribuído à redução de espécies Ni^{3+} para formar espécies Ni^{2+} (Equação 4.1) (MOURA et. al., 2007, 2008; CORTES et. al., 2007, REQUIES et. al., 2005). O quarto pico apresenta máximo em 638 °C e pode ser associado à redução de espécies Ni^{2+} para formar espécies Ni^0 (Equação 4.2, 4.3, 4.5 e 4.6). Foi observado que a redução do níquel ocorreu até temperaturas em torno de 1000 °C. Isto indica que a presença do magnésio dificultou a redução das espécies de níquel.

A Amostra LNM-5SG mostrou uma curva similar, com três picos alargados. O primeiro deles, em 188 °C, está relacionado à redução de espécies nitrato e/ou óxido de níquel, em fraca interação com o suporte (Equação 4.3) (MOURA et. al., 2007, 2008; CORTES et. al., 2007, REQUIES et. al., 2005). O segundo e o terceiro picos ocorrem em 536 e 815 °C, respectivamente e estão associados à redução de espécies Ni^{2+} , na superfície e no interior do solo, respectivamente, para formar espécies Ni^0 (Equação 4.6). Foi observado que, nessa amostra, a redução do níquel não se completou.

A curva da Amostra LNM-9SG mostrou quatro picos, com os dois primeiros ocorrendo em 228 e em 287 °C e atribuídos à redução de espécies nitrato e/ou ao óxido de níquel (MOURA et. al., 2007, 2008; CORTES et. al., 2007, REQUIES et. al., 2005), em fraca interação com o suporte (Equação 4.3) (MOURA et. al., 2007, 2008; CORTES et. al., 2007, REQUIES et. al., 2005). O terceiro pico tem máximo em 388 °C e pode ser relacionado à redução de espécies Ni^{3+} para formar espécies Ni^{2+} (Equação 4.1) (MOURA et. al., 2007, 2008; CORTES et. al., 2007, REQUIES et. al., 2005). O quarto pico (541 °C) pode ser atribuído à redução de espécies Ni^{2+} para formar espécies Ni^0 (Equação 4.1, 4.2 e 4.5) (MOURA et. al., 2007, 2008; CORTES et. al., 2007, REQUIES et. al., 2005). Não foi observada redução do sólido em temperaturas superiores a 650 °C.

A Amostra NM-SG apresenta picos largos em altas temperaturas, indicando que o níquel interage fortemente com o magnésio (no suporte) dificultando a sua redução. Observa-se a presença de três picos largos, com o primeiro deles em 408 °C e relacionado à redução de espécies Ni^{2+} para formar espécies Ni^0 (Equação 4.3),

mostrando uma interação moderada do óxido de níquel segregado com o suporte (óxido de magnésio) (MOURA et. al., 2007, 2008; CORTES et. al., 2007, REQUIES et. al., 2005). O segundo pico tem máximo em 566 °C e pode ser atribuído à redução de espécies Ni^{2+} , para formar espécies Ni^0 , indicando uma forte interação do óxido de níquel segregado com o suporte (óxido de magnésio). O terceiro pico, com máximo em 881 °C, está relacionado à redução de espécies Ni^{2+} a Ni^0) (MOURA et. al., 2007, 2008; CORTES et. al., 2007, REQUIES et. al., 2005), que pode ser atribuído à redução de espécies Ni^{2+} que foram estabilizadas na matriz da solução sólida $MgNiO_2$, conforme representado pela Equação 4.6. Foi observado que redução do sólido não foi completada durante o experimento.

Esses resultados indicam que a presença e o aumento do teor de magnésio causam um aumento da interação do níquel com o suporte e, conseqüentemente, dificultam a redução das espécies de níquel. Como esperado, esse método produziu os sólidos mais redutíveis.

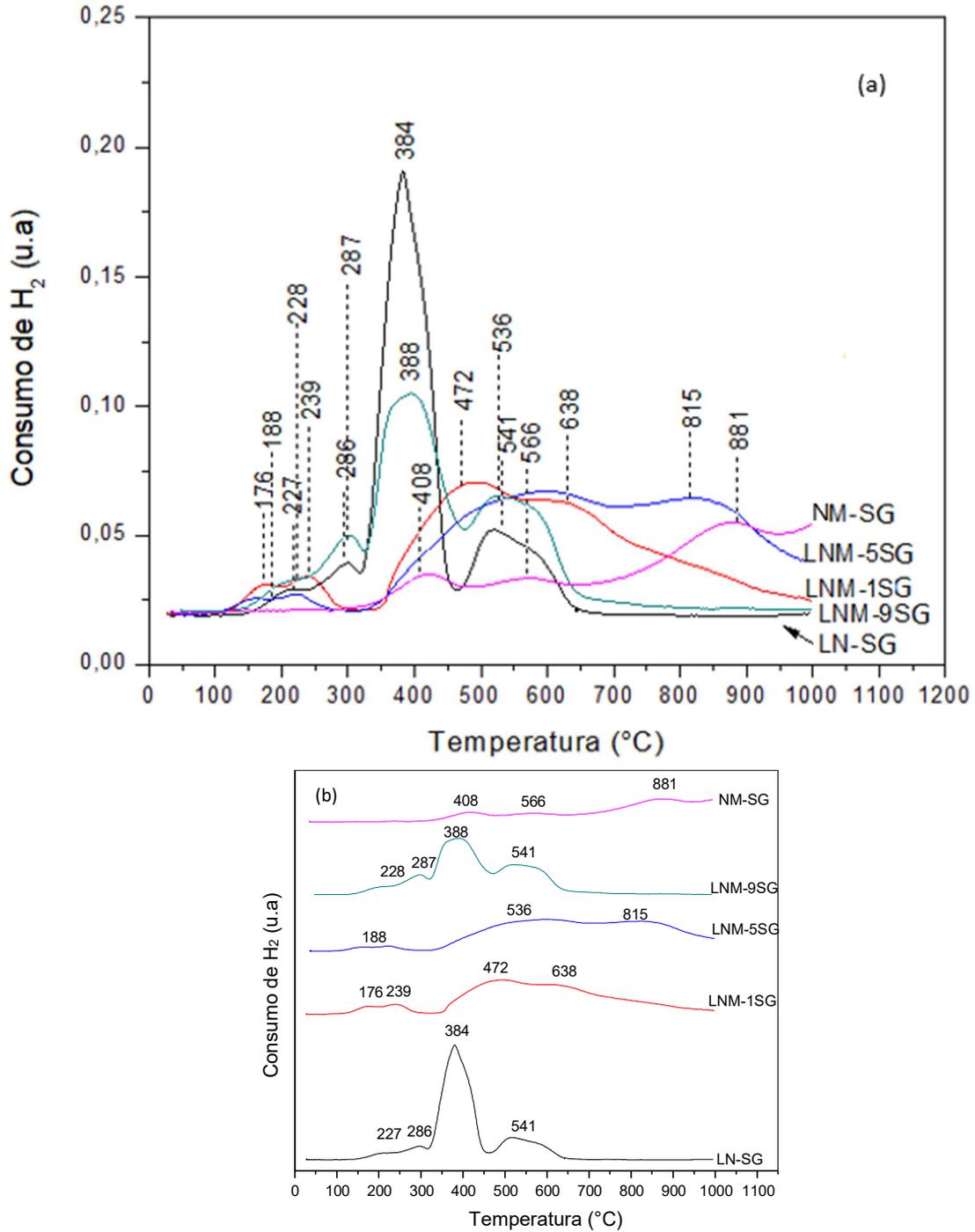
A Tabela 4.10 resume os resultados obtidos por redução à temperatura programada das amostras preparadas pelo Método Sol-Gel seguido de impregnação (SG). Pode-se determinar quatro faixas de temperatura: 188 a 287 °C (1° Evento), 384 a 472 °C (2° Evento), 541 a 638 °C (3° Evento) e 638 a 881 °C (4° Evento). O primeiro evento, referente à redução de espécies nitrato e/ou do óxido de níquel segregado, variou pouco com o teor de magnésio (exceto na amostra sem lantânio, NM-SG). Por outro lado, os demais eventos variaram em função da composição do sólido, ilustrando o efeito do magnésio em gerar espécies de níquel em diferentes interações com o suporte. Quando se empregou o óxido de magnésio puro como suporte, observou-se a formação de espécies com as mais fortes interações com o suporte.

Tabela 4.10. Temperatura de redução, obtidas pelos TPRs, das amostras preparadas pelo método sol-gel, seguido de impregnação do níquel com diferentes teores de magnésio. L= lantânio; Ni= Níquel; M= Magnésio; os números indicam do teor de magnésio nos sólidos. Amostras: LN-SG, LNM-1SG, LNM-5SG, LNM-9SG e NM-SG.

Amostra	1° Evento	2° Evento	3° Evento	4° Evento
LN-SG	227	286	384	541
LNM-1SG	176	239	472	638*
LNM-5SG	188	536	815*	-
LNM-9SG	228	287	388	541
NM-SG	408	566	881*	-

* = evento de redução não completado;

Figura 4.17- Perfis de redução à temperatura programada dos precursores preparados a partir do método sol-gel, seguido de impregnação do níquel: Amostra LN-SG: compostos de lantânio e níquel; Amostra LNM-1SG: compostos de lantânio e níquel contendo 10% Mg; Amostra LNM-5SG: óxido de lantânio e níquel contendo 50% Mg; Amostra LNM-9SG: óxido de lantânio e níquel contendo 90% Mg e Amostra NM-SG: óxido de magnésio e níquel.

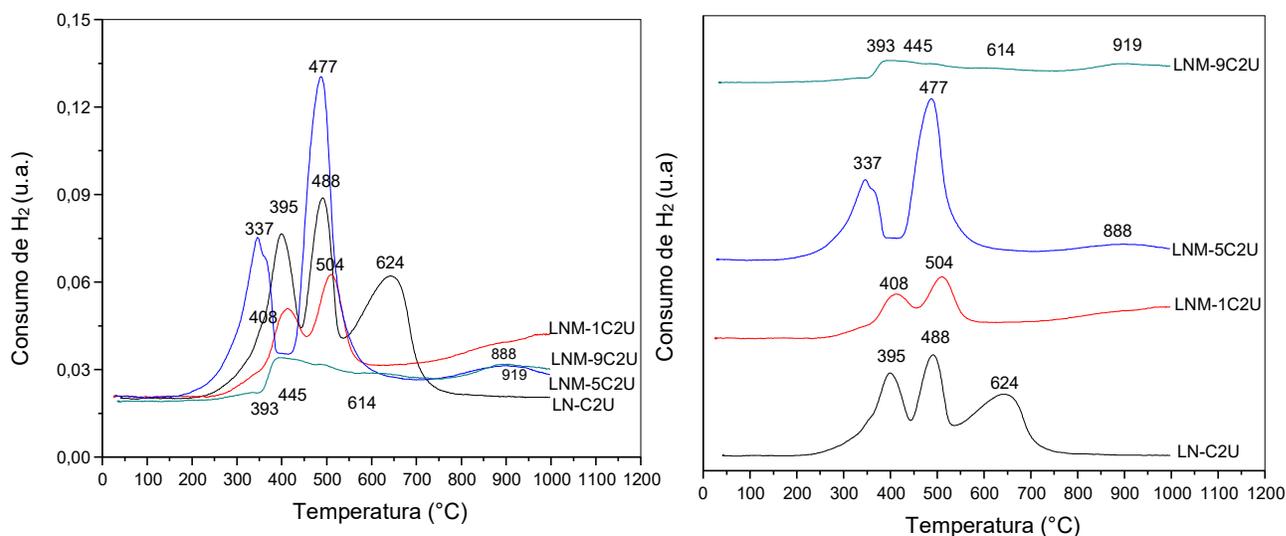


Os perfis de redução à temperatura programada das amostras preparados pelo método de combustão com duas vezes a quantidade de ureia (Método C2U), são apresentados na Figura 4.18.

Pode-se observar que a Amostra LN-C2U apresentou uma curva três picos, estando o primeiro situado em 395 °C. Este evento pode ser atribuído à redução de espécies Ni^{3+} para formar espécies Ni^{2+} (MOURA et. al., 2007, 2008; CORTES et. al., 2007; REQUIES et. al., 2005). O segundo (488 °C) e o terceiro picos podem ser relacionados à redução de espécies Ni^{2+} para formar espécies Ni^0 (MOURA et. al., 2007, 2008; CORTES et. al., 2007; REQUIES et. al., 2005). O terceiro pico, em 624 °C, pode ser associado à redução de espécies Ni^{2+} em forte interação com o suporte. A partir de 700 °C, não se observou redução do material. Por outro lado, o sólido contendo 10% Mg mostrou uma curva com apenas dois picos, deslocados para temperaturas mais altas, em relação ao material isento de magnésio, indicando que o magnésio dificultou a redução das espécies de níquel. Observou-se que a redução continuou lentamente em altas temperaturas, sugerindo que essa processo não se completou.

A Amostra LNM-5C2U mostrou uma curva com perfil similar à anterior, com os picos deslocados para temperaturas mais baixas, indicando que o aumento do teor de magnésio facilita a redução das espécies de níquel. Por outro lado, a Amostra LNM-9C2U mostrou uma curva com picos alargados e em temperaturas mais altas, indicando que o magnésio aumentou a interação das espécies de níquel com o suporte, dificultando a redução.

Figura 4.18- Perfis de redução à temperatura programada dos precursores preparados pelo método de combustão usando o dobro da quantidade estequiométrica (C2U). L= lantânio; N= níquel; M= Mg. Os números indicam o teor de magnésio. Amostras: LN-C2U, LNM-1C2U, LNM-5C2U e LNM-9C2U.



A Tabela 4.11 mostra as temperaturas de redução das amostras obtidas pelo Método Combustão (MC), empregando o dobro da quantidade estequiométrica da ureia. Pode-se observar que o magnésio facilita ou dificulta a redução das espécies de níquel, dependendo do seu teor nos sólidos, mas, numa tendência geral, ele dificulta a redução das espécies de níquel.

Tabela 4.11. Temperatura de redução, obtidas por TPR, das amostras preparadas pelo método de combustão com duas vezes a quantidade estequiométrica de ureia. L= lantânio; N= níquel; M= Mg. Os números indicam o teor de magnésio. Amostras: LN-C2U, LNM-1C2U, LNM-5C2U e LNM-9C2U.

Amostra	1° Evento	2° Evento	3° Evento	4° Evento
LN-C2U	395	488	624	-
LNM-1C2U	408	504	>1000*	-
LNM-5C2U	337	477	888*	-
LNM-9C2U	393	445	614	919*

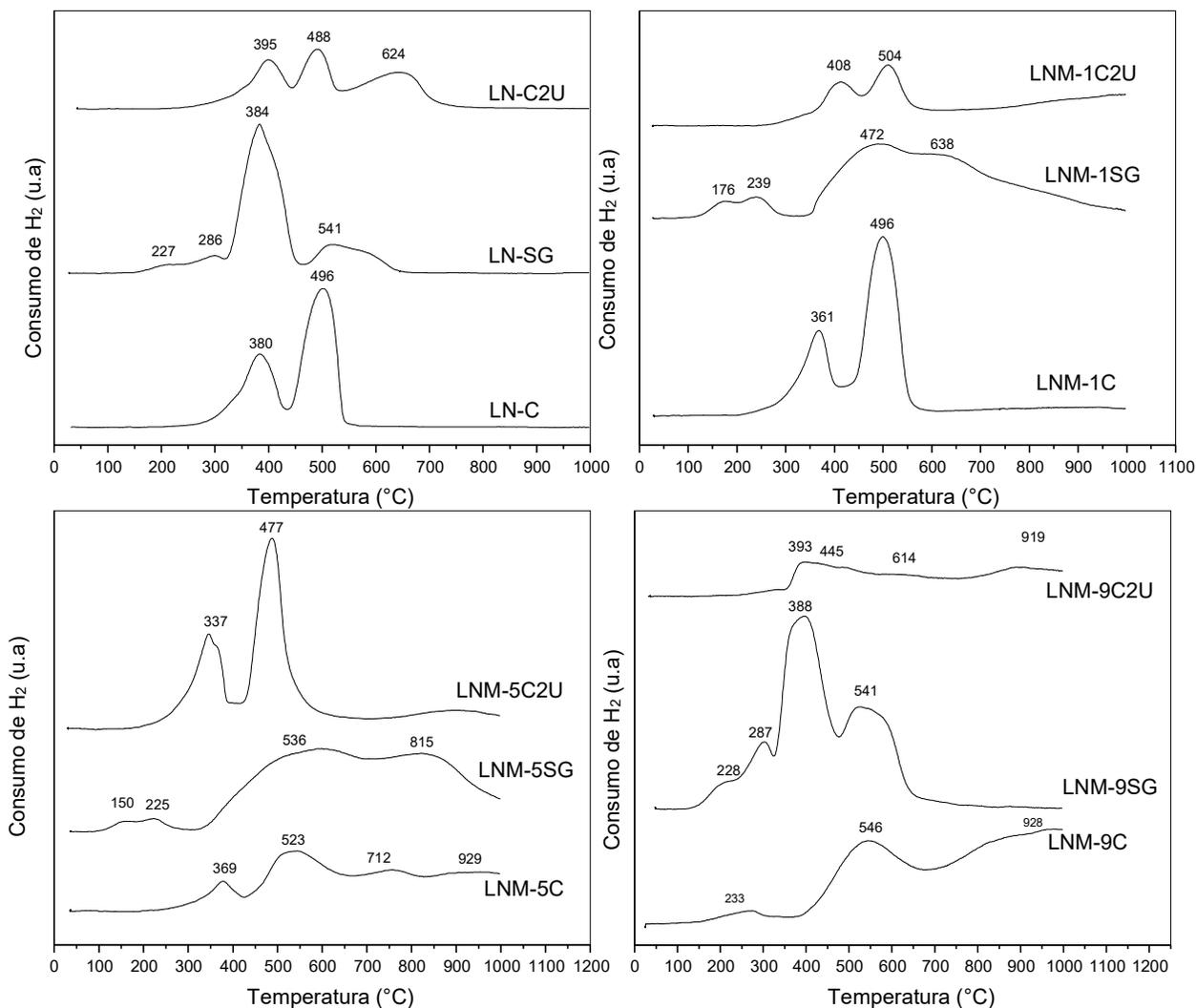
*evento não completado;

Os perfis de redução à temperatura programada das amostras, baseadas em níquel, lantânio e magnésio, com graus de substituição de 0, 10, 50 e 90% de magnésio e preparados por diferentes métodos, são apresentados na Figura 4.19 e nas Tabelas 4.9-4.11. Todos os picos são atribuídos às diferentes espécies de níquel, visto que óxido de lantânio e magnésio não se reduzem nas condições experimentais empregadas.

Pode-se observar que o método de preparo da amostra influencia nas fases cristalográficas formadas e, conseqüentemente, nos perfis das curvas de redução termoprogramada. As variações de perfis, em amostras com as mesmas composições, porém com métodos de preparo diferentes, vão desde a extensão da redução (%) até número de picos e seus deslocamentos para diferentes temperaturas. No caso das amostras sem magnésio (LN), a presença da fase de óxido de lantânio (La_2O_3) contribuiu para o surgimento de picos de óxido de níquel segregado a baixas temperaturas (< 290 °C), ou seja, esse óxido enfraqueceu as interações existentes do níquel e o suporte, enquanto o Método Combustão favoreceu as interações do óxido de níquel com as estruturas cristalográficas presentes (LaNiO_3 e La_2NiO_4). As amostras são completamente reduzidas, sendo que isso ocorre em torno de 550, 650 e 700 °C, no caso dos métodos C, SG e C2U, respectivamente. Com as amostras com 10% de magnésio pode-se observar que, em baixas temperaturas (< 300 °C), há um enfraquecimento das interações entre as espécies de níquel e o suporte, resultando numa redução a temperaturas mais baixas, diferentemente do que ocorre nas temperaturas elevadas, nas quais as interações do óxido de níquel com o suporte são

favorecidas e, conseqüentemente, geram um deslocamento dos picos para temperaturas superiores, independentemente do método.

Figura 4.19- Perfis de redução a temperatura programada, agrupados por composição dos precursores das perovskitas, preparadas por diversos métodos: lantânio e níquel (amostras LN-C, LN-SG e LN-C2U), lantânio 90%, níquel e magnésio 10% (amostras LNM-1C, LNM-1SG e LNM-1C2U), lantânio 50%, níquel e magnésio 50% (amostras LNM-5C, LNM-5SG e LNM-5C2U) e lantânio 10%, níquel e magnésio 90% (amostras LNM-9C, LNM-9SG e LNM-9C2U).



Analisando-se os picos produzidos pelas amostras obtidas pelos três métodos, pode-se concluir que o Método SG, através da fase de óxido de lantânio, favorece a redução de óxido de níquel segregado em baixas temperaturas, enquanto o Método Combustão apresentou temperaturas mais altas de redução, devido à formação do niquelato de lantânio (La₂NiO₄). A curva da amostra preparada pelo método C2U

sugere que a redução não se completou, indicando a necessidade de temperatura mais alta que 1000 °C para ocorrer a redução completa do níquel. Nas amostras com 50% de magnésio, os perfis das amostras preparadas pelos métodos C2U e SG foram similares, havendo apenas deslocamentos dos picos, e uma mudança no perfil da amostra preparada pelo Método C, que apresentou quatro eventos de redução. O número de eventos de redução, as respectivas temperaturas e a extensão da reação variam de acordo com o método. A curva da amostra preparada pelo método SG sugere que o processo de redução iria continuar acima de 1000 °C. Os eventos de redução da amostra C2U com 50% de magnésio foram deslocados todos para temperaturas mais baixas, enquanto na amostra preparada pelo C, ocorreu o inverso. A Amostra SG apresentou uma curva com picos em baixas temperaturas (<300 °C) deslocados para valores mais baixos enquanto aqueles em temperaturas intermediárias e elevadas (>300 °C) apresentaram deslocamentos para valores mais altos. Nas amostras com 90% de magnésio, pode-se observar uma grande resistência à redução da amostra preparada pelo Método C2U, enquanto aquela preparada pelo Método SG foi reduzida em torno de 800 °C. Além disso, o perfil de redução da amostra preparada pelo Método C evidencia a ocorrência de um evento de redução ainda em progresso em torno dos 1000 °C. A redução da amostra LNM-9SG ocorre a uma temperatura mais baixa, devido à ausência da fase $Mg_{0,4}Ni_{0,6}O$. Por outro lado, a presença de um pico intenso (388 °C) somente nesta amostra, se deve à presença da fase da perovskitas $LaNiO_3$ formada apenas por esse método (para $x = 0,9$). De forma geral, fica evidenciado a influência do método de preparo nos perfis de redução das amostras preparadas com a mesma composição.

4.6 Dessorção de Amônia a Temperatura Programada

Devido ao seu pequeno tamanho e à sua forte basicidade, a molécula de amônia foi empregada para avaliar a acidez dos catalisadores obtidos, através do método de dessorção à temperatura programada (TPD-NH₃). As faixas de temperatura, em que ocorre a dessorção da amônia, podem ser relacionadas às forças ácidas, enquanto as áreas sob as curvas obtidas, após a decomposição das curvas experimentais, permitem o cálculo da quantidade de amônia dessorvida, que corresponde à quantidade de sítios ácidos.

Para efeito da análise das curvas obtidas considerou-se, neste trabalho, que os sítios de acidez forte correspondem à dessorção de amônia em temperaturas acima de 500 °C, os sítios de acidez moderada estão relacionados à dessorção na faixa de

300 a 500 °C e os sítios de acidez fraca estão associados à dessorção em temperaturas abaixo de 300 °C.

As curvas das amostras obtidas pelo Método Citrato (C) estão ilustradas na Figura 4.20 e as quantidades de amônia dessorvidas estão mostradas na Tabela 4.12. Pode-se observar que os catalisadores apresentaram diferentes perfis de acidez, em função do teor de magnésio nos sólidos. A amostra sem magnésio (LN-C) apresentou a menor quantidade sítios ácidos total, distribuídos entre fracos e moderados, com predominância de sítios ácidos fracos. A adição de 10% de magnésio provocou o deslocamento das temperaturas para valores mais altos, indicando a formação de sítios mais fortes, em relação ao sólido isento de magnésio. As curvas decompostas aparecem mais estreitas, indicando a formação de sítios ácidos com forças próximas. Como mostra a Tabela 4.12 a acidez total deste sólido é mais de oito vezes à aquela do sólido isento de magnésio. Devido à presença de pequenas quantidades de magnésio, foram criados sítios ácidos fortes e parte dos sítios fracos e moderados foram transformados em sítios fortes. Isto sugere que o magnésio neutraliza parte dos ácidos fracos e moderados do suporte, enquanto novos sítios ácidos são formados sobre o óxido de lantânio. Este resultado também foi observado em outros trabalhos (MARTINS et. al., 2017; MOURA et. al., 2012), em que se observou que pequenas quantidades de óxido de magnésio aumentava a acidez da alumina.

A amostra com 50% de magnésio (LNM-5C) apresentou um comportamento similar ao da amostra com 10%, com uma curva com perfil semelhante e com acidez total próxima da amostra sem magnésio. Observou-se o deslocamento dos picos para temperaturas ainda mais elevadas (em relação a amostra sem magnésio) e uma redução drástica na concentração de ácidos fracos, enquanto são formados sítios ácidos moderados. Isto sugere que o magnésio neutralizou principalmente os sítios fracos do óxido de lantânio. A amostra com 90% de magnésio (LNM-9C) apresentou uma acidez total foi o dobro da amostra sem magnésio (LN-C) e com maior concentração de sítios moderados. Diferentemente das demais amostras contendo magnésio, ela não apresentou sítios de ácidos fortes. Isto pode ser relacionado ao suporte desse catalisador ser formado principalmente por óxido de magnésio.

Esses resultados mostram que a presença e o teor de magnésio influenciam o perfil de acidez dos catalisadores, bem como a quantidade e a força dos sítios ácidos. A adição de quantidades de magnésio de 10 e 50% aumenta a força dos sítios e a quantidade de sítios fortes, em detrimento dos sítios moderados e/ou fracos. O sólido contendo 90% de magnésio mostrou um comportamento distinto com apenas sítios ácidos fracos e moderados, similarmente ao material isento de magnésio. De forma

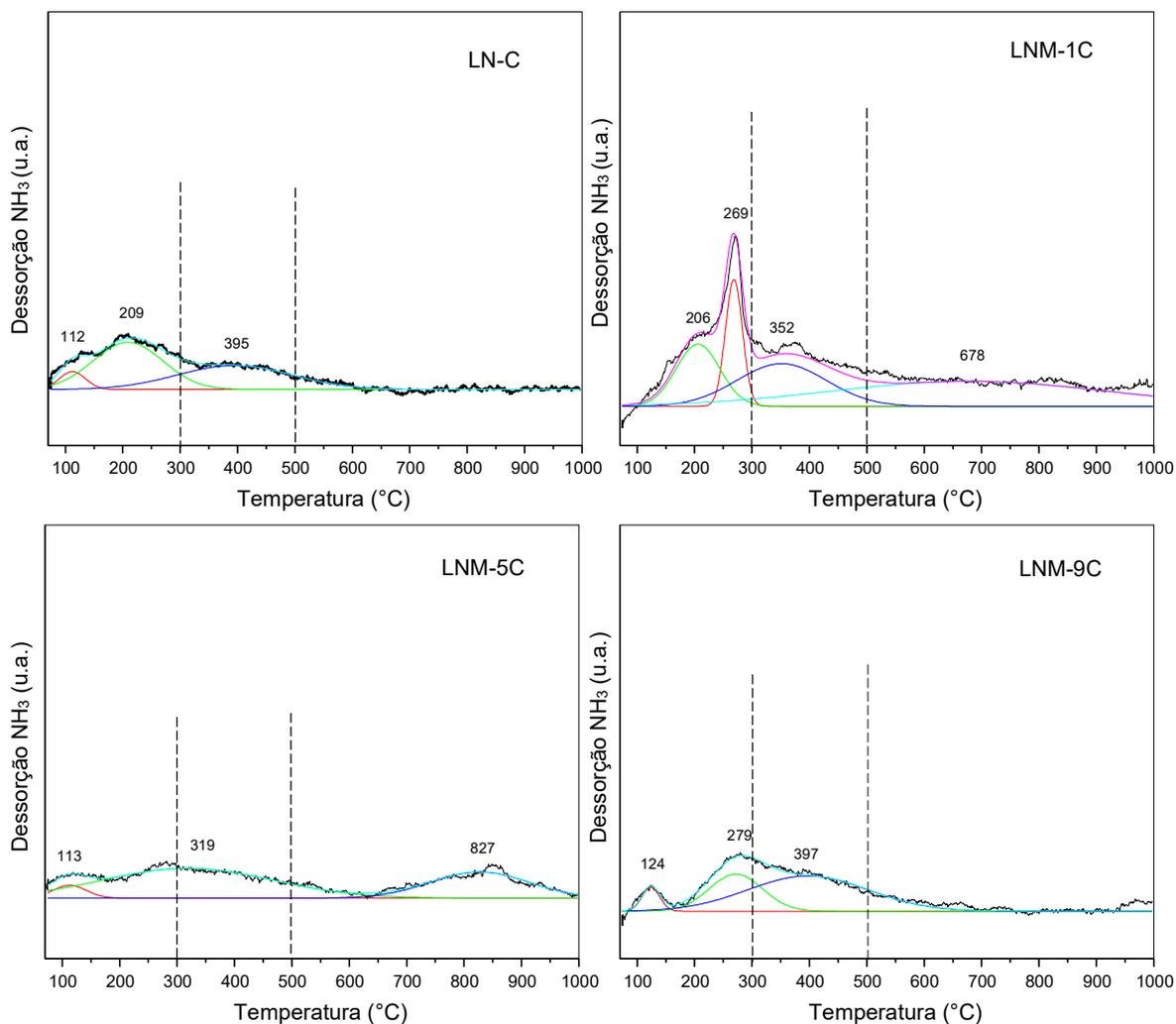
geral, os catalisadores preparados a partir do método do citrato amorfo C apresentaram caráter ácido moderado. Entretanto, a força e a distribuição dos sítios ácidos variam de acordo com a quantidade de magnésio nos sólidos, indicando que essas propriedades podem ser controladas durante a síntese.

Tabela 4.12. Valores de acidez total e distribuição dos sítios ácidos de acordo com suas forças dos catalisadores preparados pelo método citrato amorfo (C). L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. Amostras: LN-C, LNM-1C, LNM-5C e LNM-9C.

Amostra	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g de cat.}$)	Sítios ácidos (%)		
		<300 °C Fracos	300-500 °C Moderados	>500°C Fortes
		% FRACOS	% MODERADOS	% FORTES
LN-C	230,55	57,38	42,62	0,00
LNM-1C	1923,13	31,41	24,36	44,23
LNM-5C	376,55	7,15	50,23	42,62
LNM-9C	490,92	36,11	63,89	0,00

nos sólidos provoca o deslocamento do pico para valores mais baixos de temperatura, indicando que a força dos sítios fracos e moderados diminuiu. Nesta amostra, também não foram formados sítios fortes. No caso do sólido com 50% de magnésio, não se observa um deslocamento significativo dos picos relacionados aos sítios fracos e moderados, em relação à amostra com 10% de magnésio, mas aparecem sítios fortes. Entretanto, os sítios fortes desaparecem no material com 90% de magnésio, que apresenta sítios fracos e moderados com mais força do que a amostra com 50% de magnésio. A amostra isenta de lantânio (NM-SG) apresentou menor percentual de sítios fracos e moderados e maior percentual de sítios ácido fortes. Além disso, observa-se que ela apresenta os sítios mais fortes, entre todos os sólidos (Figura 4.21). Pode-se notar que o catalisador de níquel suportado em óxido de magnésio possui sítios fortes, enquanto aquele baseado em níquel suportado em óxido de lantânio só possui sítios fracos e moderados. Isto pode ser relacionado ao caráter básico do óxido de magnésio.

Figura 4.20. Curvas de dessorção à temperatura programada de amônia obtidas com os catalisadores preparados pelo método do citrato amorfo (Método C). L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. As linhas internas representam as curvas obtidas por decomposição e os números representam as temperaturas máximas de cada pico. As linhas tracejadas representam as faixas de temperaturas consideradas na classificação dos sítios ácidos em fortes, moderados e fracos. Amostras: LN-C, LNM-1C, LNM-5C e LNM-9C.



As quantidades de amônia dessorvida pelas amostras preparadas pelo método sol-gel estão mostradas na Tabela 4.13. Observa-se que o catalisador isento de magnésio apresenta a maior acidez total, entre todas as amostras, estando os sítios distribuídos entre fracos e moderados, sendo a quantidade dos sítios fracos superior àquela dos sítios moderados. A presença de 10% de magnésio diminui drasticamente a quantidade de sítios ácidos, que se distribuem entre fracos e moderados, com predominância dos moderados. No sólido com 50% de magnésio, a quantidade total de sítios ácidos é intermediária entre o material com 10 % de magnésio e aquele isento desse metal. Esta amostra é a única que apresenta sítios fortes em quantidades

próximas aos sítios moderados, havendo a predominância de sítios fracos. Na amostra com 90% de magnésio, a acidez total é superior àquela do material com 10% de magnésio, não havendo sítios fortes. Neste caso, os sítios ácidos fracos predominam levemente sobre os sítios moderados. O catalisador baseado em níquel suportado em óxido de magnésio apresentou acidez total inferior àquela de níquel suportado em óxido de lantânio.

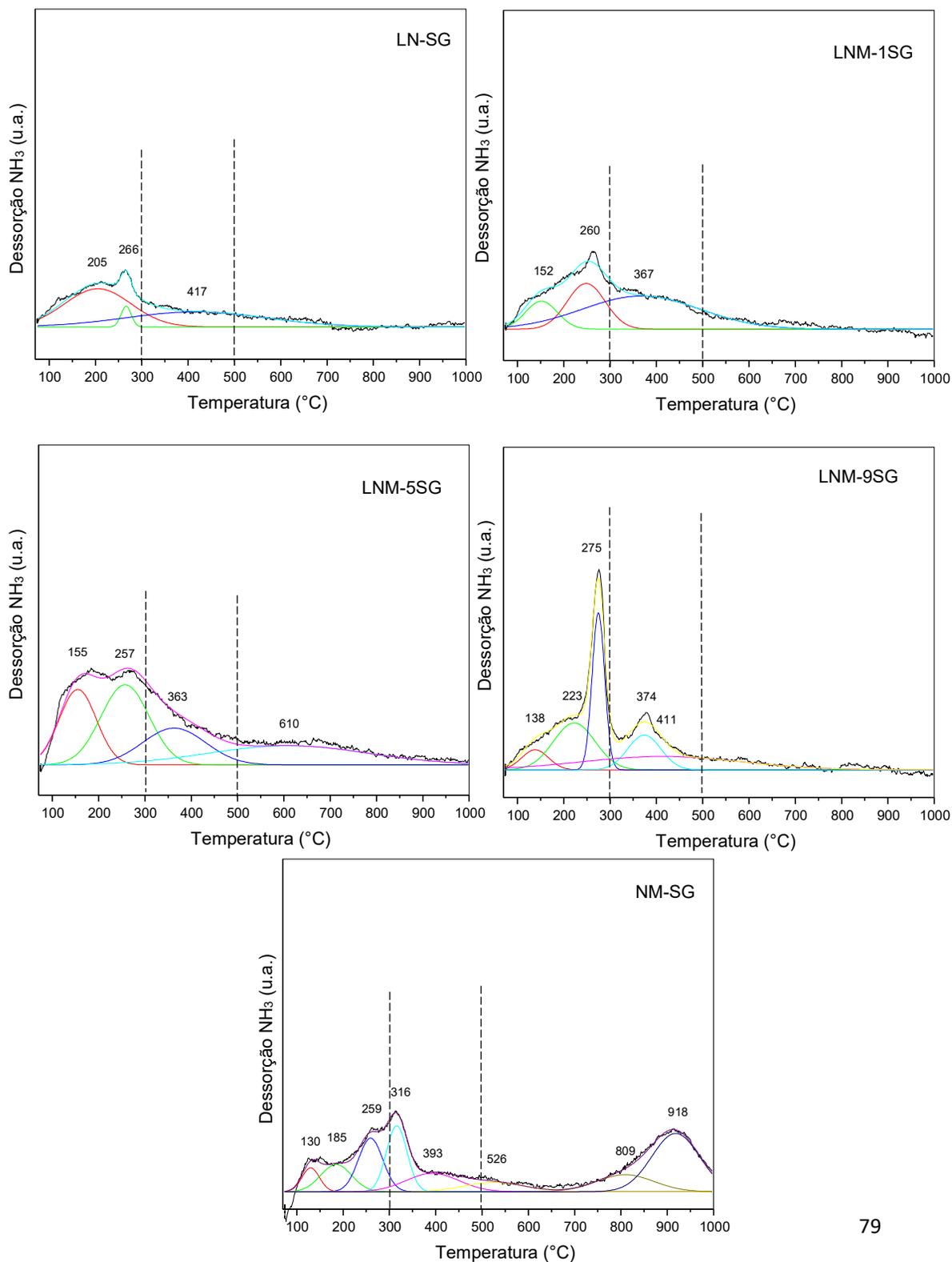
Esses resultados confirmam que o teor de magnésio influencia o perfil de acidez dos catalisadores, bem como a quantidade e a força dos sítios ácidos, como observado com as amostras preparadas pelo método do citrato. Entre os catalisadores contendo lantânio, a amostra com 50% de magnésio é a única que apresentou sítios fortes. Todos os catalisadores contendo lantânio e magnésio mostraram acidez total inferior aos catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio ou óxido de magnésio. Isto sugere que a interação entre os óxidos de magnésio e lantânio leva a uma diminuição da acidez dos sólidos.

Tabela 4.13. Valores de acidez total e distribuição dos sítios ácidos de acordo com suas forças dos catalisadores preparados pelo método sol-gel (SG). L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. Amostras: LN-SG, LNM-1SG, LNM-5SG, LNM-9SG e NM-SG.

Amostra	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g de cat.}$)	Sítios ácidos (%)		
		<300 °C Fracos	300-500 °C Moderados	>500°C Fortes
		% FRACOS	% MODERADOS	% FORTES
LN-SG	3498,08	56,15	43,85	0,00
LNM-1SG	965,84	40,59	59,40	0,00
LNM-5SG	1626,33	55,14	31,89	19,46
LNM-9SG	1190,02	57,25	42,75	0,00
NM-SG	3260,69	27,73	25,33	46,94

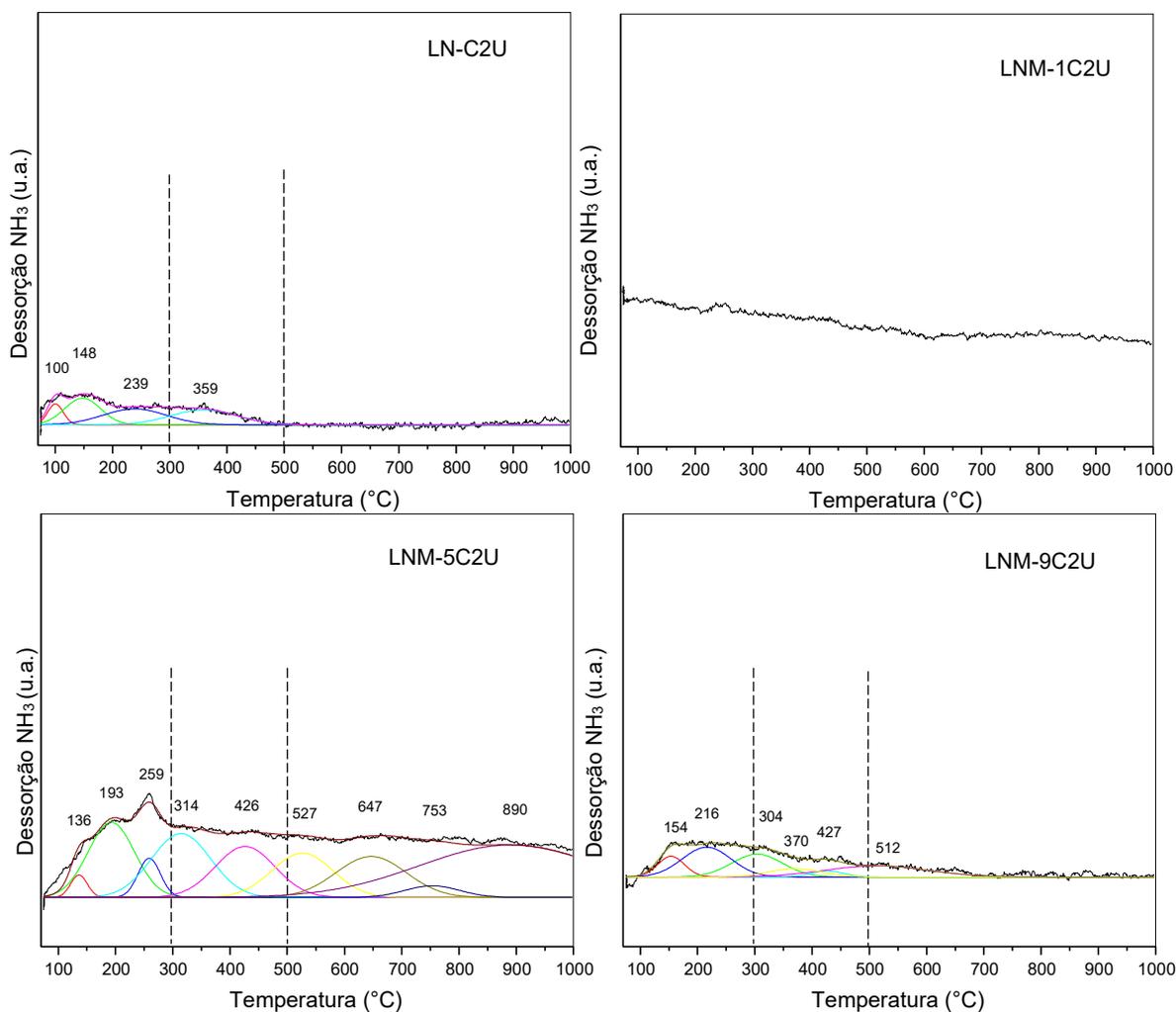
A Figura 4.22 mostra as curvas de dessorção à temperatura programada dos catalisadores preparados pelo método de combustão (empregando duas vezes a quantidade estequiométrica de ureia). Nota-se que o catalisador isento de magnésio apresentou sítios fracos e moderados, enquanto aquele com 10% de magnésio não mostrou acidez. Entretanto, os sólidos com 50% e 90% de magnésio apresentaram sítios ácidos fracos, moderados e fortes, mas a última mostrou sítios ácidos mais fracos.

Figura 4.21- Curvas de dessorção de amônia termoprogramada dos catalisadores preparados pelo método sol-gel (SG). L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. As linhas internas representam as curvas obtidas por decomposição e os números representam as temperaturas máximas de cada pico. As linhas tracejadas representam as faixas de temperaturas consideradas na classificação dos sítios ácidos em fortes, moderados e fracos. Amostras: LN-SG, LNM-1SG, LNM-5SG, LNM-9SG e NM-SG.



A partir da Tabela 4.14, nota-se que o catalisador isento de magnésio apresentou a acidez total mais baixa, distribuída entre sítios fracos e moderados. A amostra com 50% de magnésio mostrou a acidez mais elevada, distribuída entre os sítios fracos, moderados e fortes, com a predominância dos sítios fortes (cerca de 58%). O catalisador com 90% de magnésio apresentou um valor intermediário de acidez total, cerca de sete vezes menor que a amostra com 50% de magnésio, com predominância de sítios fracos e moderados. A amostra isenta de magnésio apresentou a concentração mais alta de ácidos fracos, cerca de 70%.

Figura 4.22. Curvas de dessorção de amônia termoprogramada dos catalisadores preparados pelo método da combustão usando o dobro da quantidade estequiométrica de ureia. L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. As linhas internas representam as curvas obtidas por decomposição e os números representam as temperaturas máximas de cada pico. As linhas tracejadas representam as faixas de temperaturas consideradas na classificação dos sítios ácidos em fortes, moderados e fracos. Amostras: LN-C2U, LNM-1C2U, LNM-5C2U e LNM-9C2U.



Assim como se observou com as amostras preparadas pelo Método C e pelo Método SG, esses resultados confirmaram que o teor de magnésio influencia o perfil de acidez dos catalisadores, bem como a quantidade e a força dos sítios ácidos. Neste caso, há um efeito significativo do teor de magnésio nos catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio, removendo toda a acidez do sólido (LN-1C2U) ou criando sítios fortes (LNM-5C2U e LNM-9C2U), dependendo do seu teor. De modo geral, o magnésio aumentou a acidez total e criou ácidos fortes nos catalisadores, exceto no caso do teor de 10%, em a acidez dos sólidos foi eliminada.

Tabela 4.14. Valores de acidez total e distribuição dos sítios ácidos de acordo com suas forças dos catalisadores preparados pelo método combustão com duas vezes a quantidade de ureia (C2U). L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. Amostras: LN-C2U, LNM-1C2U, LNM-5C2U e LNM-9C2U.

Amostra	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g de cat.}$)	Sítios ácidos (%)		
		<300 °C Fracos	300-500 °C Moderados	>500°C Fortes
		% FRACOS	% MODERADOS	% FORTES
LN-C2U	907,65	69,82	30,18	0,00
LNM-1C2U*	0,00	0,00	0,00	0,00
LNM-5C2U	7767,71	17,31	24,94	57,74
LNM-9C2U	1152,67	41,28	36,67	22,04

4.6.1 Efeito do método de preparo sobre a acidez dos sólidos obtidos

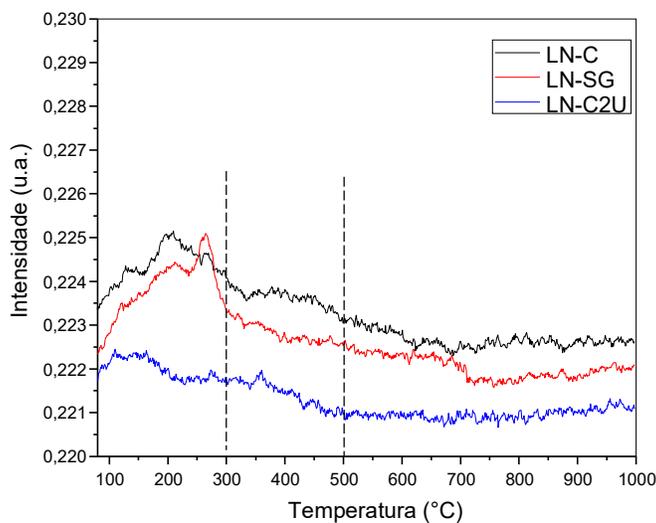
Os resultados de medidas de acidez mostraram que o efeito do teor de magnésio na acidez dos catalisadores obtidos depende do método de preparação desses sólidos. De modo a facilitar a discussão do efeito do método de preparação sobre a acidez dos sólidos, foram traçadas as curvas de acidez de cada sólido com a mesma composição química, mas obtido por métodos diferentes, mostradas nas Figuras 4.23 a 4.26. A distribuição dos sítios em ácidos fortes, moderados e fracos foram agrupados na Tabela 15.

A Figura 4.23 mostra as curvas de acidez dos catalisadores isentos de magnésio, preparados pelos três métodos. Nota-se que aqueles obtidos pelos métodos C e SG mostraram perfis similares, enquanto aquele obtido por combustão apresentou uma curva mais larga. Os dados da Tabela 4.15 mostram que os três métodos levaram apenas à formação de ácidos fracos e moderados com distribuições

aproximadamente semelhantes. O método sol-gel levou à formação do sólido o valor de acidez mais elevado, enquanto o método do citrato amorfo produziu o catalisador com a mais baixa quantidade de sítios ácidos. Todos os catalisadores contendo apenas lantânio e níquel apresentam um caráter ácido fraco a moderado, com um maior percentual de sítios ácidos fracos, independentemente do método de preparação.

O catalisador com 10% de magnésio (Figura 4.24) mostrou curvas com perfis diferentes. Enquanto o método da combustão produziu um sólido isento de acidez, os demais métodos levaram a sólidos com curvas similares, mas com diferentes valores de acidez total e de distribuição da força ácida. A amostra obtida pelo Método C produziu o sólido com a predominância de sítios fortes, enquanto aquela preparada pelo Método SG forma um sólido com apenas sítios fracos e moderados. A depender do método, o catalisador pode apresentar maior percentual de sítios ácidos forte (LNM-1C) ou moderado (LNM-1SG) ou menor percentual de sítios ácidos fracos (LNM-1C) ou fortes (LNM-1SG).

Figura 4.23. Curva de dessorção de amônia termoprogramada dos catalisadores LN (lantânio e níquel) preparados pelos métodos do citrato (C), sol-gel (SG) e combustão com duas vezes a quantidade de ureia (C2U): LN-C (lantânio e níquel), LN-SG (lantânio e níquel), LN-C2U (lantânio e níquel).



A Figura 4.25 mostra as curvas de acidez dos catalisadores contendo 50% de magnésio e preparados por diferentes métodos. Nota-se que os sólidos obtidos pelos Métodos SG e C2U apresentam curvas similares com sítios ácidos fracos. O método da combustão leva à produção de um sólido com elevado teor de sítios ácidos sendo a maior parte deles sítios fortes (Tabela 4.15). Por outro lado, o Método SG leva à

formação do sólido em que predominam sítios fracos enquanto o Método C produz o material com predominância de sítios moderados. A depender do método, o material pode apresentar maior teor de sítios ácidos para moderado (LNM-5C), fracos (LNM-5SG) ou fortes (LNM-5C2U).

Tabela 4.15. Valores de acidez total e distribuição dos sítios ácidos de acordo com suas forças dos catalisadores preparados pelo método citrato (C), método sol-gel (SG) e combustão com duas vezes a quantidade de ureia (C2U). L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. Amostras: LN-C, LNM-1C, LNM-5C e LNM-9C; LN-SG, LNM-1SG, LNM-5SG, LNM-9SG e NM-SG; LN-C2U, LNM-1C2U, LNM-5C2U e LNM-9C2U.

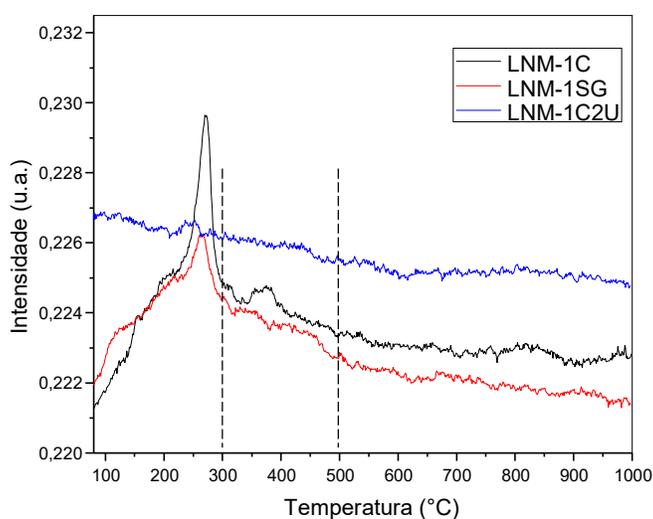
Amostra	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g de cat.}$)	Sítios ácidos (%)		
		<300 °C Fracos	300-500 °C Moderados	>500°C Fortes
		%		
		% FRACOS	% MODERADOS	% FORTES
LN-C	230,55	57,38	42,62	0,00
LN-SG	3498,08	56,15	43,85	0,00
LN-C2U	907,65	69,82	30,18	0,00
LNM-1C	1923,13	31,41	24,36	44,23
LNM-1SG	965,84	40,59	59,40	0,00
LNM-1C2U	0,00	0,00	0,00	0,00
LNM-5C	376,55	7,15	50,23	42,62
LNM-5SG	1626,33	55,14	19,46	25,41
LNM-5C2U	7767,71	17,31	24,94	57,74
LNM-9C	490,92	36,11	63,89	0,00
LNM-9SG	1190,02	57,25	42,75	0,00
LNM-9C2U	1152,67	41,28	36,67	22,04
NM-SG	3260,69	27,73	25,33	46,94

A Figura 4.26 mostra as curvas de acidez obtidas com os catalisadores contendo 90% de magnésio. O sólido preparado pelo Método SG apresenta um perfil distinto dos demais, com picos mais intensos e estreitos, referentes a sítios ácidos fracos. Este catalisador possui acidez total, distribuída entre os sítios fracos e moderados. O catalisador preparado pelo método da combustão é o único que possui sítios fortes, enquanto o sólido obtido pelo Método C mostrou predominantemente sítios moderados. Dos catalisadores preparados com 90% de magnésio, apenas a Amostra LNM-9C2U apresentou sítios ácidos fortes, apesar do maior percentual de sítios totais serem fracos. Os demais catalisadores apresentaram sítios ácidos nas regiões de

moderados e fracos. A Amostra LNM-9C apresentou a predominância de sítios ácidos moderados, enquanto na Amostra LNM-9SG predominaram os sítios ácidos fracos.

No caso dos catalisadores preparados pelo Método C e C2U, a adição de magnésio em qualquer proporção contribuiu para o aumento da acidez total do material. No caso do método sol-gel, a adição de qualquer quantidade de magnésio contribuiu para a redução da acidez total, ou seja, adição de óxido de magnésio ao óxido de lantânio favorece a neutralização dos sítios ácidos, principalmente nos catalisadores bimetálicos. Independentemente do método, a adição de óxido de magnésio contribui para o aumento de sítios ácidos de acidez moderada e forte, exceto para amostra LNM-9SG.

Figura 4.24. Curva de dessorção de amônia termoprogramada dos catalisadores LNM-1 (90% lantânio, 10% magnésio e níquel) preparados pelos métodos citrato (C), óxido suportado (SG) e combustão com duas vezes a quantidade de ureia (C2U): LNM-1C ((90% lantânio, 10% magnésio e níquel)), LNM-1SG ((90% lantânio, 10% magnésio e níquel)) e LNM-1C2U ((90% lantânio, 10% magnésio e níquel)).



A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o efeito do teor de magnésio é mais relevante que o efeito do método de preparação sobre a distribuição da força ácida. Entretanto, o efeito do método de preparação é mais relevante em determinar a força ácida total. A combinação desses efeitos pode levar à produção de sólidos com propriedades ácidas sob medida. A amostra com o teor mais elevado de sítios fortes e de acidez é obtida com o teor de 50% de magnésio pelo método de combustão. Esses resultados mostraram, também, que não há uma relação simples entre as propriedades ácidas e o método de preparação de sólidos com diferentes teores de magnésio, o que pode ser relacionado aos diferentes efeitos causados pelo magnésio em função do método de preparação, que determina diferentes distribuições e interações dos componentes nos sólidos, gerando distintas propriedades ácidas.

Figura 4.25- Curva de dessorção de amônia termoprogramada dos catalisadores LNM-5 (50% lantânio, 50% magnésio e níquel) preparados pelos métodos citrato (C), óxido suportado (SG) e combustão com duas vezes a quantidade de ureia (C2U): LNM-5C (50% lantânio, 50% magnésio e níquel), LNM-5SG (50% lantânio, 50% magnésio e níquel), LNM-5C2U (50% lantânio, 50% magnésio e níquel).

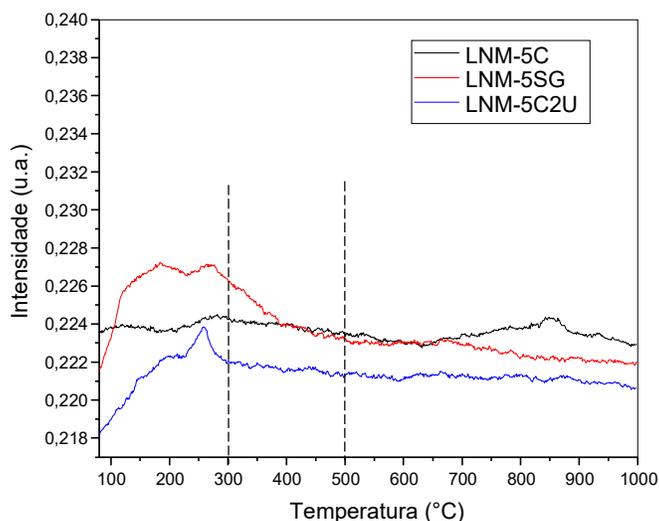
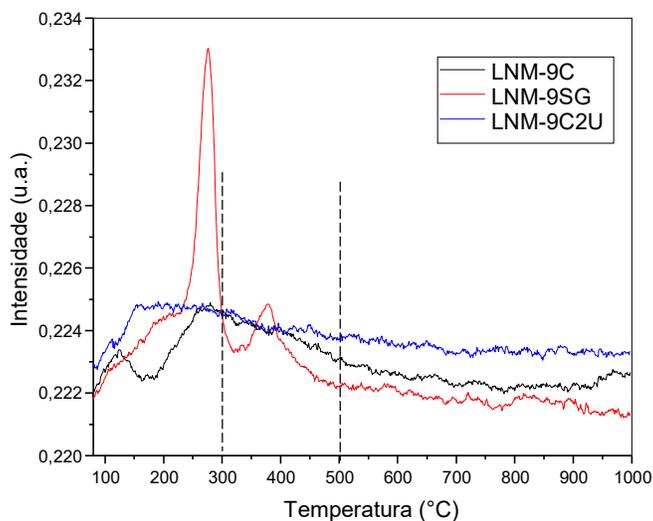


Figura 4.26. Curva de dessorção de amônia termoprogramada dos catalisadores LNM-9 (10% lantânio, 90% magnésio e níquel) preparados pelos métodos citrato (C), óxido suportado (SG) e combustão com duas vezes a quantidade de ureia (C2U): LNM-9C ((10% lantânio, 90% magnésio e níquel)), LNM-9SG ((10% lantânio, 90% magnésio e níquel)), LNM-9C2U ((10% lantânio, 90% magnésio e níquel)).

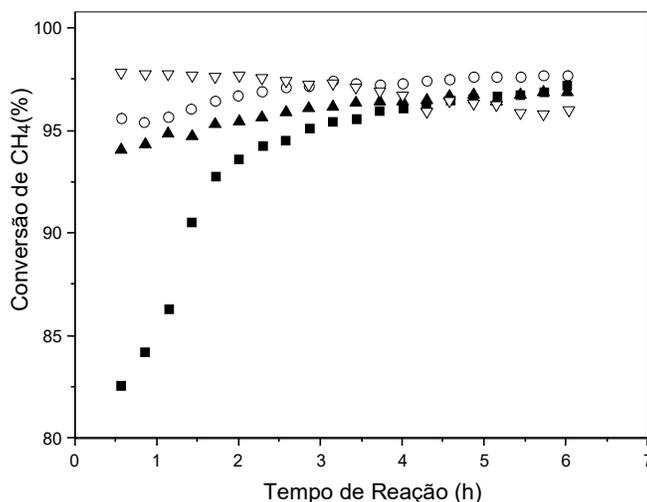


4.7 Avaliação Catalítica das Amostras Preparadas pelo Método Citrato

A avaliação catalítica das amostras foi conduzida apenas sobre os catalisadores obtidos pelo Método Citrato. Os demais catalisadores não puderam ser avaliados em tempo hábil.

A Figura 4.27 mostra a conversão do metano sobre os catalisadores em função do tempo. Pode-se observar que, nas primeiras quatro horas, o catalisador de níquel suportado em óxido de lantânio (Amostra LN-C) conduziu a conversões inferiores àqueles obtidos sobre as demais amostras. No decorrer da reação, as conversões aumentaram gradativamente, sugerindo que esse catalisador não foi completamente reduzido, na etapa prévia de redução. Este comportamento também foi observado em trabalho anterior (LIMA, P. et. al., 2008), empregando-se catalisadores de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio. Isto foi atribuído ao fato do hidrogênio atômico liberado pelo metano, durante a decomposição do metano (Equação 2.12) que ocorre nas condições da reação de reforma, ser mais ativo que o hidrogênio molecular, usado na etapa de redução (LIMA, P. et. al., 2008). Os catalisadores com os teores mais baixos de magnésio ($X= 0,1$ e $0,5$) mostraram um comportamento similar, porém levando a conversões mais elevadas, desde o início da reação. Após 3 h, foram atingidos valores estacionários de conversão. O catalisador mais rico em magnésio ($X= 0,9$) mostrou um comportamento distinto, levando a valores elevados de conversão, no início da reação e mostrando uma leve desativação ao longo do tempo. Esta amostra conduziu a conversões levemente mais baixas que os demais. Todos os catalisadores foram ativos na reação de reforma a seco do metano, sob as condições experimentais e conduziram a valores elevados, após 4 h de reação.

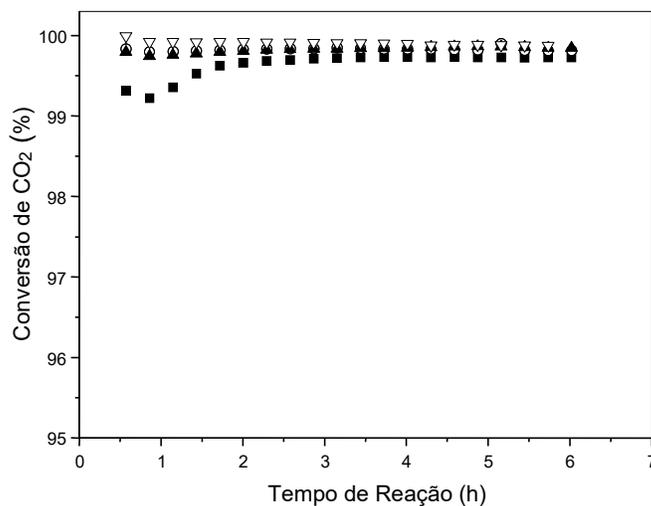
Figura 4.27. Conversão do metano em função do tempo de reação durante a reforma a seco do metano, sobre os catalisadores óxidos do tipo perovskita $La_{1-x}Mg_xNiO_3$ em que: (■) LN-C, (○) LNM-1C, (▲) LNM-5C e (▽) LNM-9C. Precursores preparados pelo Método Citrato (C). Amostra LN-C: perovskita de lantânio e níquel; Amostra LNM-1C: perovskita de lantânio e níquel com 10% Mg; Amostra LNM-5C: perovskita de lantânio e níquel com 50% Mg e Amostra LNM-9C: perovskita de lantânio e níquel com 90% Mg.



As curvas de conversão de dióxido de carbono apresentaram um comportamento distinto, como mostra a Figura 4.28. Neste caso, as conversões foram elevadas desde o início da reação, sugerindo que apenas parte do dióxido de carbono reagiu com o metano, no início da reação. Analisando as reações que podem ocorrer, durante a reforma a seco (Equações 2.9 a 2.13), pode-se observar a provável ocorrência da reação reversa de deslocamento (Equação 2.10), consumindo parte do dióxido de carbono alimentado. Nota-se que os valores de conversão, sobre todos os catalisadores, foram muito próximos entre si, após 2 h de reação. De forma geral, esses sistemas atingem valores estacionários de conversões de dióxido de carbono após esse período.

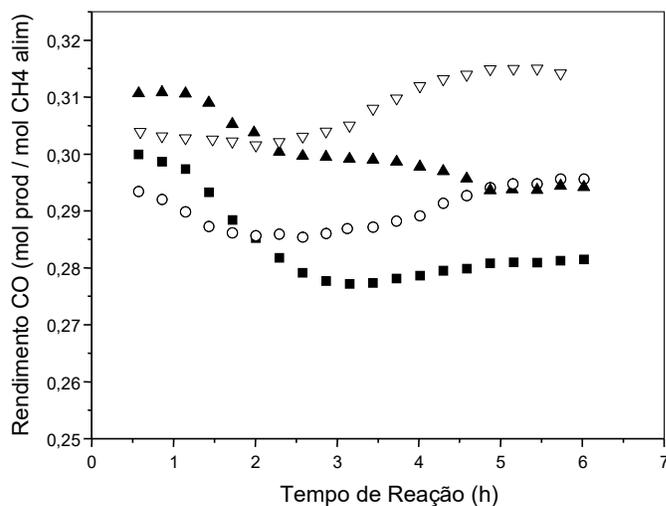


Figura 4.28. Conversão do dióxido de carbono em função do tempo de reação durante a reforma a seco do metano, sobre os catalisadores óxidos do tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$ em que: (■) LN-C, (○) LNM-1C, (▲) LNM-5C e (▽) LNM-9C. Precursores preparados pelo Método Citrato (C). Amostra LN-C: perovskita de lantânio e níquel; Amostra LNM-1C: perovskita de lantânio e níquel com 10% Mg; Amostra LNM-5C: perovskita de lantânio e níquel com 50% Mg e Amostra LNM-9C: perovskita de lantânio e níquel com 90% Mg.



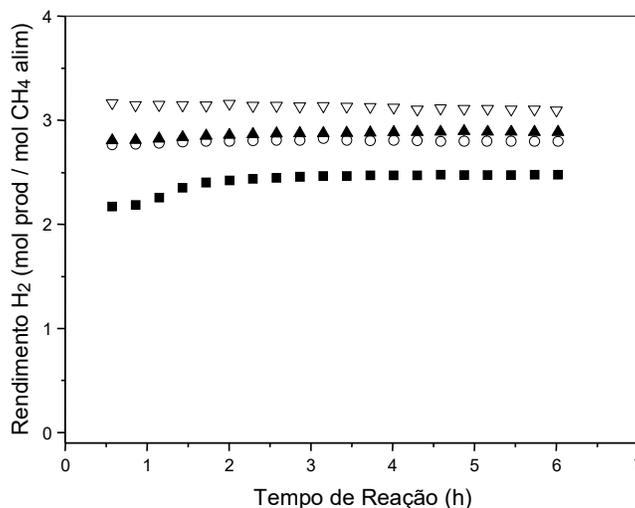
A Figura 4.29 mostra o rendimento de monóxido de carbono, sobre os catalisadores, em função do tempo. No início da reação, o rendimento a monóxido de carbono foi mais alto, indicando a ocorrência das reações representadas pelas Equações 2.9 a 2.11. Ao longo da reação, o rendimento de monóxido de carbono diminuiu sobre o catalisador isento de magnésio (Amostra LN-C) e aquele contendo teores intermediários de magnésio ($X= 0,5$), sugerindo a ocorrência simultânea da reação principal (Equação 2.9) e da reação paralela representada pela Equação 2.13. Esta reação produz dióxido de carbono, o que pode justificar os valores estáveis de sua conversão. Por outro lado, as Amostras LN-C e LNM-9C conduziram a rendimentos que aumentaram com o tempo. No final da reação, esses catalisadores conduziram aos valores mais baixos e mais altos de rendimento de monóxido de carbono, respectivamente. As amostras com valores intermediários de magnésio ($X= 0,1$ e $0,5$) conduziram a valores intermediários e próximos entre si. Isto indica que o teor de magnésio favorece o rendimento de monóxido de carbono, através da Equação 2.11. É conhecido que os metais alcalinos e alcalinos terrosos são catalisadores eficientes de queima de coque nas condições da reação de reforma. Os valores obtidos (em torno de 0,3 mol de monóxido de carbono produzido para cada 1 mol de metano alimentado), são inferiores (aproximadamente 85%) ao valor máximo estequiométrico (2,0), da reação da reforma a seco do metano (Equação 2.9). Isto pode ser justificado pela ocorrência da reação paralela mostrada pela Equação 2.13.

Figura 4.29. Rendimento a monóxido de carbono em função do tempo de reação durante a reforma a seco do metano, sobre os catalisadores óxidos do tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$ em que: (■) LN-C, (○) LNM-1C, (▲) LNM-5C e (▽) LNM-9C. Precursores preparados pelo Método Citrato (C). Amostra LN-C: perovskita de lantânio e níquel; Amostra LNM-1C: perovskita de lantânio e níquel com 10% Mg; Amostra LNM-5C: perovskita de lantânio e níquel com 50% Mg e Amostra LNM-9C: perovskita de lantânio e níquel com 90% Mg.



A Figura 4.30 mostra os valores de rendimento a hidrogênio. Nas duas primeiras horas, o rendimento sobre a amostra isenta de magnésio (LN-C) aumentou com o tempo atingindo valores estacionários após esse período. Por outro lado, os valores obtidos sobre as demais amostras foram constantes desde o início da reação. Os catalisadores sem magnésio (LN-C) e com o teor mais elevado de magnésio (LNM-9C) conduziram aos valores mais baixos e mais altos de rendimento de hidrogênio, respectivamente. As demais amostras levaram a valores intermediários de rendimento e próximos entre si. Nota-se que o rendimento a hidrogênio aumenta com o teor de magnésio nos sólidos. Os valores de rendimento obtidos (2,4-3,1 mol/mol) são superiores ao valor estequiométrico da reação de reforma a seco (Equação 2.9), o que pode ser relacionado à ocorrência de reações paralelas que levam à formação de hidrogênio, tais como aquelas representadas pelas Equações 2.11 e 2.12.

Figura 4.30. Rendimento do hidrogênio em função do tempo de reação durante a reforma a seco do metano, sobre os catalisadores óxidos do tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$ em que: (■) LN-C, (○) LNM-1C, (▲) LNM-5C e (▽) LNM-9C. Precursores preparados pelo Método Citrato (C). Amostra LN-C: perovskita de lantânio e níquel; Amostra LNM-1C: perovskita de lantânio e níquel com 10% Mg; Amostra LNM-5C: perovskita de lantânio e níquel com 50% Mg e Amostra LNM-9C: perovskita de lantânio e níquel com 90% Mg.



A Tabela 4.16 mostra os volumes de água produzidos durante a reação e coletados ao final de cada corrida. Pode-se observar que quanto maior o grau de substituição de lantânio por magnésio ($X = 0,0; 0,1; 0,5$ e $0,9$), menor a quantidade de água coletada, ou seja, quanto maior quantidade de magnésio, menor a quantidade de água. Isto indica que a presença de magnésio inibe a reação que consome hidrogênio para formar água (Equação 2.10) e favorece a reação que consome água para formar

hidrogênio (Equação 2.11). Isto explica por que foram obtidos teores de hidrogênio mais elevados que o valor estequiométrico.

O favorecimento da Equação 2.11, pelo magnésio, também explica a estabilidade dos valores de conversão de metano e dióxido de carbono, assim como dos valores de rendimento a monóxido de carbono e a hidrogênio.

Todos os catalisadores apresentaram curvas de seletividades com perfis similares àquelas dos rendimentos aos diversos produtos e são mostradas no Anexo B.

Tabela 4.16. Volumes de água coletados após a reforma a seco do metano, conduzida em 750 °C, por 6 h, sobre os catalisadores com diferentes graus de substituição de magnésio ($\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$; $x = 0,0$ (LN-C), 0,1(LNM-1C), 0,5(LNM-5C) e 0,9(LNM-9C), preparadas pelo Método Citrato (C).

Amostra	Volume H ₂ O (mL)
LN-C	0,80
LNM-1C	0,50
LNM-5C	0,30
LNM-9C	0,20

Os valores da razão de hidrogênio (mol) por monóxido de carbono (mol), em função do tempo de reação, são apresentados na Figura 4.31. Nas primeiras três horas, foram obtidos valores entre 7,0 e 11, que são superiores ao valor estequiométrico (1,0), de acordo com a Equação 2.9. Nota-se que a presença e o teor de magnésio aumentaram os valores da razão H₂/CO, embora não tenha sido observada uma variação regular com o teor desse metal. O catalisador isento de magnésio (LN-C) levou ao valor mais baixo, que aumentou ao longo desse período, como resultado do aumento da conversão do metano, observado na Figura 4.27, bem como no decréscimo do rendimento a monóxido de carbono e aumento do rendimento a hidrogênio.



Ao longo da reação, as razões variaram de forma irregular com o teor de magnésio nos sólidos. O catalisador com o teor mais alto (LMN-9C) apresentou o valor mais elevado no início da reação, que diminuiu com tempo. Um comportamento similar foi observado com a amostra com o teor mais baixo de magnésio (LMN-1C). Por outro

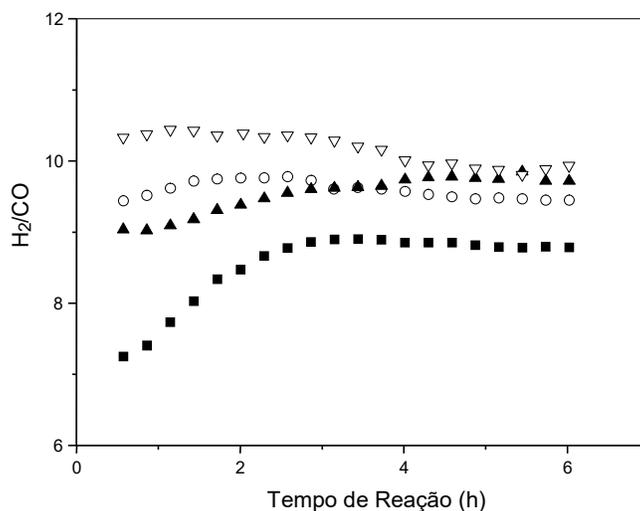
lado, a amostra com o teor intermediário (LMN-5C) mostrou um aumento em função do tempo, atingindo valores próximos àqueles da Amostra LMN-9C, ao final da reação.

Os valores altos da razão H_2/CO , obtidos com todos os catalisadores, sugerem o aumento na produção de hidrogênio (Equações 2.9, 2.11 e 2.12), bem o consumo de monóxido de carbono para a formação de coque (Equação 2.13) e o desfavorecimento da reação reversa de deslocamento (Equação 2.11).



Esses resultados mostram que os catalisadores obtidos são promissores para a produção de hidrogênio e de gás de síntese rico em hidrogênio. A razão H_2/CO pode ser ajustada, através da adição e do teor de magnésio nos sólidos.

Figura 4.31. Razão molar de hidrogênio para monóxido de carbono em função do tempo de reação durante a reforma a seco do metano, sobre os catalisadores óxidos do tipo perovskita $La_{1-x}Mg_xNiO_3$ em que: (■) LN-C, (○) LNM-1C, (▲) LNM-5C e (▽) LNM-9C. Precursores preparados pelo Método Citrato (C).



A Tabela 4.17 mostra os valores de conversão de metano e dióxido de carbono, bem como os valores de rendimento e seletividade a monóxido de carbono e a hidrogênio, ao final da reação. Nota-se que os valores de conversão foram próximos

entre si, mostrando que a conversão de metano e dióxido de carbono independe da presença e do teor de magnésio. Os valores de rendimento/seletividade a monóxido de carbono e hidrogênio aumentaram com a presença de magnésio, independente do seu teor. Além disso, a razão H₂/CO aumentou com a presença e com o teor de magnésio.

Tabela 4.17. Valores de conversão de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), rendimento de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), seletividade de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), e razão hidrogênio (H₂) com monóxido de carbono (CO) das amostras preparadas pelo Método Citrato (C) com diferentes teores de magnésio (X = 0,0, 0,1, 0,5 e 0,9), obtidas no final da reação.

Amostra (La _{1-x} Mg _x NiO ₃)	x = 0,0	x = 0,1	x = 0,5	x = 0,9
Conversão CH ₄ (%)	97	98	97	96
Conversão CO ₂ (%)	100	100	100	100
Rendimento CO (mol/mol)	0,28	0,30	0,30	0,31
Rendimento H ₂ (mol/mol)	2,50	2,80	2,90	3,10
Seletividade CO (mol/mol)	0,29	0,30	0,31	0,33
Seletividade H ₂ (mol/mol)	2,6	2,9	3,0	3,2
H ₂ /CO (mol/mol)	8,9	9,3	9,7	10

A Tabela 4.18 mostra os valores de coque formado sobre os catalisadores obtidos por termogravimetria e análise química elementar. O Anexo C mostra as curvas termogravimétricas dos catalisadores usados na reforma a seco do metano. A partir da tabela, nota-se que as amostras LNM-1C-U e LNM-9C-U formaram os teores mais altos de coque, seguidos da Amostra LNM-9C-U e aquela isenta de magnésio. Esses resultados indicam que a presença de magnésio favorece a formação de coque sobre os catalisadores, através das reações paralelas. No caso da Amostra LNM-1C-U, a formação de coque pode ser associada à maior quantidade de sítios ácidos fortes do suporte (859 μmols) em relação aos demais catalisadores. Esses sítios catalisam a reação de decomposição do metano (Equação 2.12), de acordo com trabalho anterior (ABBAS et. al., 2010), embora a reação também ocorra sobre os sítios metálicos de níquel (VEDYAGIN et. al., 2016). No caso do sólido mais rico em magnésio (LNM-9C-U), que possui apenas sítios ácidos e moderados, o elevado depósito de coque é devido à presença de maiores quantidades de óxido de magnésio, que catalisa o desproporcionamento do monóxido de carbono (LERCHER et. al., 1996; MASTULI et. al., 2017; VEDYAGIN et. al., 2016), mostrada na Equação 2.13, que também é catalisada por sítios metálicos de níquel (LERCHER et. al., 1996; LIMA et. al., 2008;

VEDYAGIN et. al., 2016). A Amostra LMN-5C-U formou uma quantidade de coque mais baixa que os catalisadores com os teores mais altos e mais baixos de magnésio (LNM-9C-U e LNM-1C-U, respectivamente) o que pode ser relacionado à menor quantidade de sítios ácidos fortes (160,48 μmol) em relação à segunda e ao teor mais baixo de magnésio, em relação à primeira amostra.

Tabela 4.18. Quantidade de coque formado, durante a reforma a seco do metano, em 750 °C, por 6 h, sobre catalisadores com diferentes graus de substituição de magnésio ($\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$; $x = 0,0$ (LN-C-U), $0,1$ (LNM-1C-U), $0,5$ (LNM-5C-U) e $0,9$ (LNM-9C-U)), preparadas pelo Método Citrato (C). TG: obtidos por termogravimetria; AQ: obtidos por análise química elementar. S = usadas na reação de reforma

Amostra	Coque formado-TG (mmol)	Coque formado-AQ (%)	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$)	Predominância da força dos sítios
LN-C-S	1,17	14,31	230,55	Fracos e moderados
LNM-1C-S	3,01	33,42	1923,13	Fortes
LNM-5C-S	1,16	18,11	366,55	Fortes e moderados
LNM-9C-S	1,50	28,95	490,92	Fracos e Moderados



As curvas de oxidação a temperatura programada (TPO) dos catalisadores, após a reação de reforma a seco do metano, são apresentadas na Figura 4.32 e as faixas de temperatura dos eventos de oxidação, obtidos através das curvas, são

mostradas na Tabela 4.19. Pode-se observar que as curvas apresentam diversos picos em diferentes temperaturas, indicando o depósito do coque em distintas interações com o suporte. De modo geral, a presença de magnésio deslocou os intervalos de temperatura para temperaturas mais baixas, indicando que esse metal facilita a queima do coque. Entretanto, não se observa uma variação regular do teor de magnésio e a quantidade de coque depositada nos sólidos.

Figura 4.32. Curvas de oxidação a temperatura programada (TPO) dos catalisadores LN-C-U ($x = 0,0$), LNM-1C-U ($x = 0,1$), LNM-5C-U ($x = 0,5$) e LNM-9C-U ($x = 0,9$), após o teste catalítico na reforma a seco do metano que foi realizado em 750 °C por 6h. Amostras preparadas pelo Método Citrato (C). S = usadas na reação de reforma.

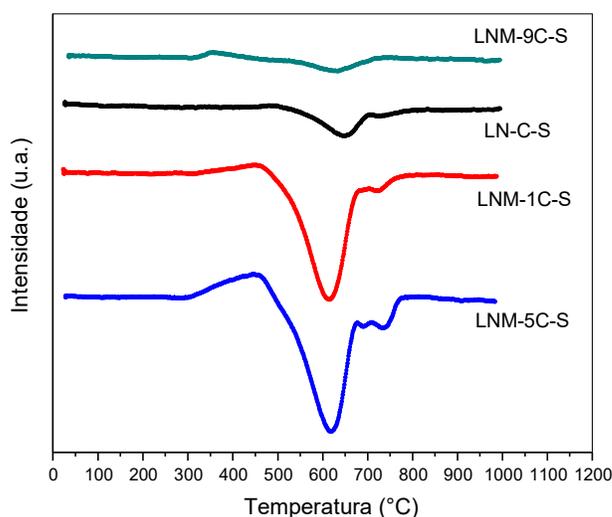


Tabela 4.19. Faixas de temperatura de oxidação obtidas a temperatura programada (TPO) dos catalisadores LN-C-U ($x = 0,0$), LNM-1C-U ($x = 0,1$), LNM-5C-U ($x = 0,5$) e LNM-9C-U ($x = 0,9$), após o teste catalítico na reforma a seco do metano que foi realizado em 750 °C por 6h. S = usadas na reação de reforma.

	1°	2°	3°	4°
Amostra	Evento*	Evento	Evento	Evento
	$\Delta T(^{\circ}C)$	$\Delta T(^{\circ}C)$	$\Delta T(^{\circ}C)$	$\Delta T(^{\circ}C)$
LN-C-S	435-496	496-705	705-800	-
LNM-1C-S	314-454	454-679	679-703	703-778
LNM-5C-S	292-452	452-676	676-708	708-776
LNM-9C-S	305-356	356-736	-	-

* ganho de massa, provavelmente devido a oxidação dos metais

5. CONCLUSÕES

5.1. Perovskitas de lantânio, níquel e magnésio do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,1; 0,5$ e $0,9$), obtidas pelo método do citrato amorfo, produziram a fase perovskita LaNiO_3 . Em presença de magnésio, foram obtidas também outras fases, tais como óxido de níquel (NiO), óxido de magnésio (MgO), óxido de níquel e magnésio (NiMgO_2) e óxido de lantânio (La_2O_3), além de outros tipos de perovskitas (La_2NiO_4 e $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$). Todas as amostras apresentaram baixos valores de área superficial específica, devido à elevada temperatura de calcinação. O teor de magnésio influenciou a interação entre o níquel e suporte, notando-se que as quantidades mais elevadas diminuíram a redutibilidade do níquel. Os catalisadores apresentaram sítios ácidos de diferentes forças, independente do teor de magnésio, mas a quantidade de sítios foi dependente do teor de magnésio. Todos os catalisadores foram ativos na reforma a seco de metano e seletivos a hidrogênio. Eles conduziram a elevadas conversões de metano e dióxido de carbono e de rendimento de hidrogênio, mas levaram a baixos rendimentos de monóxido de carbono, resultando em valores acima da razão H_2/CO estequiométrica. O catalisador com o teor mais elevado de magnésio apresentou o rendimento mais elevado de hidrogênio, enquanto aquele isento de magnésio foi o menos seletivo a hidrogênio. Observou-se depósito de coque, sobre todos os catalisadores, devido às diferenças de acidez e às diferentes quantidades de óxido de magnésio nos sólidos. Isto causou o favorecimento da decomposição do metano, nos sólidos mais ácidos, do desproporcionamento do monóxido de carbono, nos catalisadores mais ricos em magnésio e da reação reversa de deslocamento nos catalisadores menos ácidos. Os catalisadores obtidos são promissores para a geração de hidrogênio e gás de síntese rico em hidrogênio, através da reforma a seco do metano, com a vantagem do controle da razão H_2/CO , através da variação do teor de magnésio.

5.2 Catalisadores de níquel, suportados em óxidos de lantânio e/ou magnésio (grau de substituição de lantânio por magnésio: $x = 0,1; 0,5$ e $0,9$), obtidos pelo método sol-gel, seguido de impregnação com níquel, apresentou diferentes propriedades em função do teor de magnésio. Foi obtido óxido de níquel e óxido de magnésio em todos os sólidos, mas as fases de lantânio formadas (LaNiO_3 , La_2NiO_4 , NiMgO_2 e La_2O_3). Todas as amostras apresentaram baixos valores de área superficial específica (típicas do óxido de lantânio), que aumentaram devido ao magnésio. Isto foi relacionado à

ação das partículas de óxido de magnésio, atuando como espaçadores na superfície dos sólidos. A adição de magnésio aumentou a força das interações entre níquel e o suporte, dificultando a redutibilidade dos sólidos. Além disso, a acidez total foi diminuída e a distribuição dos sítios ácidos foi alterada devido ao magnésio.

5.3 Precursores preparados pelo método de combustão, baseados em níquel, lantânio e magnésio (grau de substituição de lantânio por magnésio: $x = 0,1; 0,5$ e $0,9$), apresentaram as estruturas perovskitas (LaNiO_3 e La_2NiO_4), além das fases óxido de níquel (NiO), óxido de magnésio (MgO), óxido de níquel e magnésio (NiMgO_2). O aparecimento de cada fase variou com o teor de magnésio. Apenas as amostras calcinadas, após a combustão, apresentaram a fase perovskita (LaNiO_3). Na maioria dos casos, a adição de magnésio aumentou a área superficial específica dos sólidos, que foram tipicamente baixos, devido às elevadas temperatura de combustão, que favorece a sinterização do material. A presença e o teor de magnésio influenciaram as interações entre o níquel e o suporte, alterando a facilidade de redução do níquel, em cada caso. A adição de magnésio em qualquer quantidade, contribuiu para o aumento da acidez total, além de influenciar na força e na distribuição dos sítios ácidos. Apenas sólidos com magnésio apresentaram sítios ácidos fortes.

5.4 Comparando os métodos citrato amorfo, sol-gel e combustão, na obtenção de compostos de lantânio, níquel e magnésio do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,1; 0,5$ e $0,9$), nota-se que o método de preparo influencia as fases formadas, favorecendo ou inibindo algumas delas. A fase perovskita pura LaNiO_3 foi obtida apenas pelo método citrato amorfo. Todas as amostras, independentes do método, apresentaram áreas superficiais específicas baixas, devido à natureza dos sólidos obtidos. As amostras preparadas pelo método sol-gel, seguido de impregnação do metal, apresentaram valores mais elevados, enquanto aquelas obtidas por combustão mostraram os valores mais baixos. A comparação da redutibilidade de materiais com mesma composição, mas preparados por distintos métodos, mostra que ocorrem variações nas interações entre o metal e o suporte e portanto, na redutibilidade dos sólidos. Além disso, a depender do método de preparo, a adição de magnésio pode aumentar, ou não, a acidez total dos sólidos. Entretanto, independentemente do método, a adição de magnésio favorece a formação de sítios ácidos fortes e moderados. As diferenças observadas podem ser explicadas considerando-se que são formadas diferentes fases cristalinas, de acordo com as condições experimentais de cada método de preparo.

6. PERSPECTIVAS

Com a expectativa de desenvolvimento de novos trabalhos nesta linha de pesquisa, propõe-se novos estudos, tais como:

6.1 Desenvolver novos métodos de preparação que favoreçam a formação de perovskitas baseadas em lantânio, níquel e magnésio, com áreas superficiais específicas mais elevadas do que aquelas obtidas neste trabalho.

6.2 Preparar perovskitas baseadas em lantânio, níquel e magnésio, variando o grau de substituição ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,5$) de lantânio por magnésio para obter catalisadores para a reforma a seco do metano.

6.3 Estudar a influência de outros complexantes, além do citrato, no preparo dos óxidos tipo perovskitas, baseadas em lantânio, níquel e magnésio, estabelecendo a quantidade mais adequada para obter catalisadores para a reforma a seco do metano.

6.4 Preparar, caracterizar e avaliar perovskitas baseadas em lantânio, magnésio e níquel em outras reações de reforma (a vapor, oxidativa e auto-térmica).

6.5 Estudar o efeito do tipo e da quantidade de combustível utilizado na preparação de perovskitas pelo método de combustão, para obter catalisadores de reforma a seco de metano.

6.6 Avaliar a influência de um metal nobre (ródio, rutênio, irídio e platina) nas propriedades de catalisadores contendo lantânio, magnésio e níquel), visando a desenvolver catalisadores mais ativos e seletivos e mais resistentes ao depósito de coque, na reforma a seco do metano.

6.7 Avaliar o efeito da temperatura de reação sobre o desempenho dos catalisadores obtidos na reforma a seco do metano.

6.8 Estudar o efeito do suporte nas propriedades de catalisadores baseados em perovskitas de lantânio, níquel e magnésio, na reforma a seco do metano.

6.9 Estudar o efeito da relação molar entre metano e dióxido de carbono, no desempenho dos catalisadores obtidos, na reforma a seco do metano.

6.10 Estudar a estabilidade dos catalisadores obtidos, durante a reforma a seco do metano, em testes catalíticos de longa duração (20 a 40 h).

7. REFERÊNCIAS

- ABBAS, H. F.; DAUD, W.W.M.A. Hydrogen production by methane decomposition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 1160-1190, 2010.
- ADANS, Y. F.; BALLARINI, A. D.; MARTINS, A. R.; COELHO, R. E.; CARVALHO, L. S. Performance of nickel supported on γ -alumina obtained by aluminum recycling for methane dry reforming. **Catalysis Letters**, v. 147, p. 2057-2066, 2017.
- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. **Renewable Energy**, v. 33 p.1097-1100, 2008 (a).
- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerol: An update. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 2600–2604, 2009.
- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; TOS, D. F; BRICKA, R. M.; STEELE, P. H.; HARYANTO A. Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1220–1226, 2008.
- AKBARI, E.; ALAVI, S. M.; REZAEI, M. CeO₂ Promoted Ni-MgO-Al₂O₃ nanocatalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 24, p. 128-138, 2018.
- AKRI, M.; ACHAK, O.; GRANGER, P.; WANG, S.; DUPEYRAT, C. B; CHAFIK, T. Autothermal reforming of model purified biogas using an extruded honeycomb monolith: A new catalyst based on nickel incorporated illite clay promoted with MgO. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 377-389, 2018.
- ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MEESHKANI, F. Effect of Ni loadings on the activity and coke formation of MgO-modified Ni/Al₂O₃ nanocatalyst in dry reforming of methane. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, p. 633-638, 2014.
- ALMEIDA, P. M. M. **Produção de hidrogênio a partir da reforma em fase líquida do glicerol sobre catalisadores baseados em perovskitas**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Físico-Química na Universidade Federal da Bahia, 2011.
- ALSAFFAR, M. A.; AYODELE, B. V.; MUSTAPA, S. I.; Scavenging carbon deposition on alumina supported cobalt catalyst during renewable hydrogen-rich syngas

production by methane dry reforming using artificial intelligence modeling technique. **Journal of Cleaner Production**, v. 20, p. 119168, 2020.

ALVES, M. C.; SOUZA, S.O.; SANTOS, J. C.; SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G. Study of the influence of the synthesis conditions of the precursor polymeric method for LaNiO₃ perovskite type formation. **Cerâmica**, v. 57, p. 305-309, 2011.

ANIL, C.; MODAK, J. M.; MADRAS, G. Syngas production via CO₂ reforming of methane over noble metal (Ru, Pt and Pd) doped LaNiO₃ perovskite catalyst. **Molecular Catalysis**, v. 484, 2020.

ARAKAWA, T.; YOSHIDA, A.; SHIOKAWA, J. The catalytic activity of rare earth manganites. **Materials Research Bulletin**, v. 15, p. 269, 1980.

ARAÚJO, G. C.; LIMA, S. M.; ASSAF, J. M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; RANGEL, M. C. Catalytic evaluation of perovskite-type oxide LaNi_{1-x}Ru_xO₃ in methane dry reforming. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 129-135, 2008.

ARAÚJO, G. C.; LIMA, S.; RANGEL, M. C.; PAROLA, V. L.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Characterization of precursors and reactivity of LaNi_{1-x}Co_xO₃ for the partial oxidation of methane. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 906-912, 2005a.

ARAÚJO, G. C.; LIMA S. M.; RANGEL, M. C.; PAGOLA, V. L.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Characterization of precursors and reactivity of LaNi_{1-x}Co_xO₃ for the partial oxidation of methane. **Catal. Today**, v. 107, p. 906-912, 2005b.

ARAÚJO; G.C. **Efeito da substituição parcial do níquel por cobalto (ou rutênio) nas propriedades de catalisadores do tipo perovskita**. Tese de doutorado, UFBA, 2005c.

ARAUJO R. V. **Síntese e propriedades estruturais e magnéticas de manganitas dopadas com cobre**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física do Centro da Universidade Federal do Espírito Santo, 2005a.

ARENA, F.; FRUSTERI, F.; PARMALIANA, A.; GIORDANO, N. On the reduction of NiO forms in magnesia supported catalysts. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v. 42, p. 121-126, 1990.

AYODELE, O. B.; SULAIMON, A. A.; ALABA, P. A.; TIAN, Z. Y. Influence of metakaolinization temperature on the structure and activity of metakaolin supported Ni

catalyst in dry methane reforming. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.8, 2020.

BALLARINI, A. D.; VIRGENS, C. F.; RANGEL, M. C.; MIGUEL, S. R.; GRAU, J. M. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36. n.01, p. 275-284, 2019.

BANERJEE, S. e CHOUDHARY, V. R. A method for increasing the surface area of perovskite-type oxides. Proc. **Indian Academy Sciences (Chemical Sciences)**, v. 112, p. 535-542, 2000.

BANSAL, N. P.; ZHONG, Z. Combustion synthesis of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$ nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 148-153, 2006.

BAWORNRUUTTANABOONYA, K.; DEVAHASTIN, S.; MUJUMDAR, A.S.; LAOSIRIPOJONA, N. Comparative evaluation of autothermal reforming of biogas into synthesis gas over bimetallic Ni-Re/ Al_2O_3 catalyst in fixed-bed and coated-wall microreactors: A computational study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 13237-13255, 2018.

BAYTHOUN, M.S.G.; SALE, F.R. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process. **Journal of Materials Science**, v.17, p. 2757-2769, 1982.

BERGER, D.; MATEI, C.; PAPA, F.; MACOVEI, D.; FRUTH, V.; DELOUME, J. P. Pure and Doped Lanthanum Manganites Obtained by Combustion Method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4395-4398, 2007.

BIAN, Z.; WANG, Z.; JIANG, B.; HONGMANOROM, P.; ZHONG, W.; KAWI, S. A review on perovskite catalsts for reforming of methane to hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 134, p. 110291, 2020.

BILGEN, S.; KELES, S.; KAYGUSUZ, A.; SARI, A.; KAYGUSUZ, K. Global warming and renewable energy sources for sustainable development: A case study in Turkey. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 372-396, 2008.

BOUALOUACHE, A.; BOUCENNA, A. Mechanistic details of methane dry reforming on copper-nickel bimetallic surfaces. **Chemical Physics Letters**, v. 739, 2020.

BU, K.; DENG, J.; ZHANG, X.; KUBOON, S.; YAN, T.; LI, H.; SHI, L.; ZHANG, D. Promotional effects of B-terminated defective edges of Ni/boron nitride catalysts for coking and sintering-resistant dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2020.

BUFFONI, I. N.; POMPEO, F.; SANTORI, G. F.; NICHIO, N. N. Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1656–1660, 2009.

CARAPPELLUCI, R.; GIORDANO, L. Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis. **Journal of Power Sources**, v. 469, p. 228391, 2020.

CARVALHO, L. S.; MELO, V. R. M.; SOBRINHO, E. V.; RUIZ, D.; MELO, D. M. A. Effect of urea excesso on the properties of the MgAl₂O₄ obtained by microwave-assisted combustion. **Materials Research**, v. 21, 2018.

CARVALHO, L. S.; SANTOS, N. A.; MARTINS, A. R.; PIECK, C. L.; RANGEL, M. C. Propriedades de catalisadores do tipo Ni/Al₂O₃.MgO para reforma de metano. **VII CONNEP1**, 2012.

CARVALHO, L. S.; MELO, V. R. M.; MEDREIROS, R. L. B.; RUIZ, D.; MELO, D. M. A. Efeito da substituição parcial de La por Mg no desempenho de catalisadores Ni-Cu/LaAlO₃ para reforma a seca de metano. **Congresso Brasileiro de Catálise, 20º CBCat**, 2019.

CHEN, C.; KONG, M.; ZHOU, S.; SEPULVEDA, A. E.; HONG, H. Energy storage efficiency optimization of methane reforming with CO₂ reactors for solar thermochemical energy storage. **Applied Energy**, v. 266, 2020.

CHEN, S. Q.; WANG, H.; LIU, Y. Perovskite La–St–Fe–O (St = Ca, Sr) supported nickel catalysts for steam reforming of ethanol: The effect of the A site substitution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 7995–8005, 2009.

CHEN, Y.; CHEN, T.; LIU, H.; ZHANG, P.; WANG, C.; DONG, S.; CHEN, D.; XIE, J.; ZOU, X.; SUIB, S. L.; LI, C. High catalytic performance of the Al-promoted Ni/Palygorskite catalysts for dry reforming of methane. **Applied Clay Science**, v. 188, 2020.

CHOI, J.; CHUNG, Y. H. Preparation of lanthanum oxide and lanthanum oxycarbonate layers on titanium by electrodeposition with organic solution. **Journal of Nanomaterials**, 2016.

CHOUDHARY, V.R.; BANERJEE, S.; UPHADE, B.S. Activation by hydrothermal treatment of low surface area ABO₃-type perovskite oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 197(2), p. 183-186, 2000.

CHOUDHARY, V. R.; MAMMAN, A. S. J. Simultaneous oxidative conversion and CO₂ or steam reforming of methane to syngas over CoO-NiO-MgO catalyst. **Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 73, p. 345-350, 1998.

CHU, C. T.; DUNN, B. Preparation of high-T_c superconducting oxides by the amorphous citrate process. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, p. 375 - 377, 1987.

CIACO, F. R. C.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; PASKOCIMAS, C. A.; SOUZA, A. G.; LONGO, E. O papel dos modificadores de rede na produção da fotoluminescência no CaWO₄. **Cerâmica**, v. 50, p. 43-49, 2004.

CIAMBELLI, P.; CIMINO, S.; LASORELLA, G.; LISI, L.; DE ROSSI, S.; FATICANTI, M.; MINELLI, G.; PORTA, P. CO oxidation and methane combustion on LaAl_{1-x}Fe_xO₃ perovskite solid solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 231-241, 2002.

CIMINO, S.; COLONNA, S.; ROSSI, S.; FATICANTI, M.; LISI, L.; PETTITI, I.; PORTA, P. Methane combustion and Co oxidation on zirconia-supported La, Mn oxides and LaMnO₃ perovskite. **Journal of Catalysis**, v. 205, p. 309-317, 2002.

CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**, Editora da Universidade de São Paulo, 1ª edição, 1981.

COLONNA, S.; De ROSSI S.; FATICANTI, M.; PETTITI, I.; PORTA, P. XAS characterization and CO oxidation on zirconia-supported LaFeO₃ perovskite. **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 187, p. 269-276, 2002.

CORTES, S. L. G.; ARAY, I.; BAECHLER, S. M. A. R.; LUGO, C. A.; CASTILLO, H. L. D.; GIL, A. L.; IMBERT, F. E.; FIGUEROA, H.; PERNIA, W.; RODRIGUEZ, A.; DELGADO, O.; CASANOVA, R.; CASANOVA, R.; MENDIALDUA, J.; RUEDA, F. On

the structure and surface properties of NiO/MgO-La₂O₃ catalyst: Influence of the support composition and preparation method. **J. Mater Sci**, v.42, 6532-6540, 2007.

COSTA, D. S.; GOMES, R. S.; RODELLA, C. B.; JUNIOR, R. B. SILVA.; FRETU, R.; NETO, E. T.; BRANDÃO, S. T. Study of nickel, lanthanum and niobium-based catalysts applied in the in the partial oxidation of methane. **Catalysis Today**, v. 344, p. 15-23, 2020.

COURTY, P.; DELMON, B.; MARCILLY, C.; SUGIER, A. Patente Française n° 1.604.707, 1968.

COURTY P.; AJOT, H.; MARCILLY, C. Oxydes mixtes ou en solution solide sous forme très divisée obtenus par décomposition thermique de précurseurs amorphes. **Powder Technology**, v. 7, p. 21-38, 1973.

COURTY, P.; MARCILLY, C. **Preparation of Catalysis I**, Elsevier, Amsterdam, 1976. Handbook of WEITKAMP, J.; KNOZINGER, H.; ERTL, G. **Preparation of Solid Catalysts**, Ed. WILEY-VCH, 1999.

CRUZ, F. V. G.; MARTINEZ, H. A.; GRACIA, P. M. A. Deactivation of Ni-SiO₂ catalysts that are synthesized via a modified direct synthesis method during the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A, General** (2020).

CUI, Y.; ZHANG, H.; XU, H.; LI, W. The CO₂ reforming of CH₄ over Ni/La₂O₃/α-Al₂O₃ catalysts: The effect of La₂O₃ contents on the kinetic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 331, p. 60-69, 2007.

CZERNIK, S.; FRENCH, R.; FEIK, C.; CHORNET, E. Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 4209-4215, 2002.

DAMA, S.; GHODKE, S. R.; BOBADE, R.; GURAV, H. R.; CHILUKURI, S. Active and durable alkaline earth metal substituted perovskite catalysts for dry reforming of methane, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 146-158, 2018.

DAN, M.; MIHET, M.; LAZAR, M. D. Hydrogen and/or syngas production by combined steam and dry reforming of methane on nickel catalysts. **International Journal of Hydrogen**, 2020.

DAOURA, O.; CHAWICH, G.; BOUTROS, M.; HASSAN, N.; MASSIANI, P.; ERSEN, O.; BAAZIZ, WALID, LAUNAY, F. Aqueous nickel (II) hydroxycarbonate instead of nickel (0) colloids as precursors of stable Ni-silica based catalysts for the dry reforming of methane. **Catalysis Communications**, v. 138, 2020.

DASARI, M. A.; KIATSIMKUL, P. P.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, p. 225, 2005.

DAVDA, R.R.; SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; CORTRIGHT, R. D., DUMESIC, J. A. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, p. 171-186, 2005.

DAVIDOV, A. A.; SHEPOTICO, M.L; BUDINEVA, A. A. Basic sites on the oxides surfaces: Their effect on the catalytic methane coupling. **CatalysisToday**, v.24, p. 225-230, 1995.

DI, M.; DAJIANG, M.; XUAN, L.; MAOCHU, G.; YAOQIANG, C. Partial oxidation of methane to syngas over monolithic Ni/ λ -Al₂O₃ Catalyst- Effects of rare earths and other basic promoters. **Journal of Rare Earths and Other Basic Promoters**, v. 24, p. 451-455, 2006.

DOROFTEI, C.; POPA, P. D.; IACOMI, F.; LEONTIE, L. The influence of Zn²⁺ ions on the microstructure, electrical and gas sensing properties of La_{0.8}Pb_{0.2}FeO₃ perovskite. **Sensor and actuators B: Chemical**, v. 191, p. 239-245, 2014.

DOUETTE, A. M. D.; TURN, S. Q.; WANG, W.; KEFFER, V. I. Experimental investigation of hydrogen production from glycerin reforming. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 3499–3504, 2007.

DUTTA, A.; MUKHOPADHYAY, J.; BASU, R. N. Combustion synthesis and characterization of LSCF-based materials as cathode of intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 2003-2011, 2009.

ESCALONA, N.; FUENTEALBA, S.; PECCHI, G. Fischer–Tropsch synthesis over LaFe_{1-x}Co_xO₃ perovskites from a simulated biosyngas feed. **Applied Catalysis A: General**, v. 381, p. 253-260, 2010.

FARO, M. L.; MINUTOLI, M.; MONFORTE, G.; ANTONUCCI, V.; ARICO, A. S. Glycerol oxidation in solid oxide fuel cells based on a Ni-perovskite electrocatalyst. **Biomass and Energy**, v. 35, p. 1075-1084, 2011.

FEMINA, P.; SANJAY, P. LaCoO perovskite catalysts for the environmental application of Auto motive CO oxidatio. **Research Journal of Recent Sciences**, v. 1, p. 178-184, 2012.

FERNADES, I. A.; ARAUJO, E. M.; SANTOS, T. L.; VIANA, K. M. S.; RUIZ, J. A. C.; BORGES, M. M. **Inflência da rota de síntese nas características estruturais, térmicas e morfológicas de materiais cerâmicas do tipo perovskitas**. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

FERNÁNDEZ, Y.; ARENILLAS, A.; DÍEZ, M.A.; PIS, J.J.; MENÉNDEZ, J.A. Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 84, p. 145-150, 2009.

FERRI, D.; FORNI, L. LaCoO perovskite catalysts for the environmental application of Auto motive CO oxidatio. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, p. 119-126, 1998.

FLORES-CRUZ, V. G.; HERNANDES-MARTINEZ, A.; PINILHA-GRACIA, M. Deactivation of Ni-SiO₂ catalysts that are synthetized via a modified direct synthesis method during the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 594, 2020.

FIERRO, J. L. G. **Metal oxides: Chemistry and Applications**, 1st Edition, CRC Press: Taylor &Francis Group, 2006.

FIERRO, V.; KLOUZ, V.; AKDIM, O.; MIRODATOS, C. Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. **Catalysis Today**, v. 75, p. 141-144, 2002.

FIERRO, J. L. G.; TASCÒN, J. M. D.; TEJUCA, L. G. Surface properties of LaNiO₃: Kinetic studies of reduction and of oxygen adsorption. **JournalofCatalysis**, v. 93, p. 83, 1985.

FIGUEIREDO, J.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, p. 54, 1989.

FONSECA, H. C.; BION, N.; EPRON, F.; RUIZ, D.; MARCHETTI, S. G.; BENGUA, J. F.; RANGEL, M. C. Partial oxidation of methane over lanthana-supported catalysts derived from perovskites. **Catalysis Today**, v. 344, p. 212-226, 2020.

FONSECA, R. O.; NETO, R. R. C.; SIMOES, R.C.C.; NORONHA, F. B. Pt supported on doped CeO₂/Al₂O₃ as catalyst for dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 5182-5191, 2020.

FRANCHINI, C. A.; ARANZAEZ, W.; FARIAS, A. M. D.; PECCHI, G.; FRAGA, M. A. Ce-substituted LaNiO₃ mixed oxides as catalyst precursors for glycerol steam reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 193– 202, 2014.

FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and CO catalysts. **Catalysis Communications**, v.4, p. 259-268, 2003.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; SPADARO, L.; BONURA, G; CAVALLARO, S. Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC. **Journal of Power Sources**, v. 132, p. 139-144, 2004.

FU, W.T.; IJDO, D.J.W. A comparative study on the structure of APbO₃ (A=Ba,Sr). **Solid State Communications**, v. 95, n. 9, p. 581-585, 1995.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, A. Biodiesel fuel production by transesterification of oil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405-416, 2001.

GALASSO F.; KATZ L. AND WARD R. Substitution in the octahedrally coordinated cation positions in compounds of the perovskite type. **Journal American Chemical Society**, v. 81 (4), p. 820-823, 1959.

GANGADHARAN, P.; KANCHI, K. C.; LOU, H. 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.

GARCIA, A.; BECERRA, N.; GARCIA, L.; OJEDA, I.; LOPEZ, E.; LOPEZ, C. M.; GOLDWASSER, M. R. Structure perovskite-based oxides: use in the combined methane reforming. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 1, p. 169-175, 2011.

GARCIA, L.; FRENCH, R.; CZERNIK, S.; CHORNET, S. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: Effects of catalyst composition. **Applied Catalysis A: General**, v. 201, p. 225-239, 2000.

GEROSA, T. M.; MATAI, P.H.L.S. Análise das Tecnologias atualmente disponíveis para a obtenção de gás de síntese a partir do gás natural, **Rio Oil and Gas Conference**, 2006.

GHIASI, E.; MALEKZADEH, A.; GHIASI, M. Moderate concentration of citric acid for the formation of LaMnO_3 and LaCoO_3 nano-perovskites. **Journal of Earths**, v. 31, p. 997, 2013.

GIRDAUSKAITE, E.; ULLMANN, H.; VASHOOK, V.V.; GUTH, U.; CARAMAN, G. B.; BURCHER, E.; SITTE, W. Oxygen transport properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3 - x$ and $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3 - x$ obtained from permeation and conductivity relaxation experiments. **Solid State Ionics**, v. 179, p. 385-392, 2008.

GLISENTI, A.; GALENDA, A.; NATILE, M. M. Steam reforming and oxidativesteam reforming of methanol and ethanol: The behaviour of $\text{LaCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$. **Applied Catalysis A: General**, v. 453, p. 102-112, 2013.

GOLDWASSER, M. R.; RIVAS, M. E.; PIETRI, E.; PEREZ-ZURITA, M. J.; CUBEIRO, M. L.; GINGEMBRE, L.; LECLERCQ, L.; LECLERCQ, G. Perovskites as catalysts precursors: CO_2 reforming of CH_4 on $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}$). **Applied Catalysis A: Genreal**, v. 255, p. 45-57, 2003.

GOMES, R.; COSTA, D.; SANTOS, M.; RODELLA, C.; FRETU, R.; BERETTA, A.; BRANDÃO, S. Dry reforming of methane over NiLa-based catalysts: influence of synthesys method and Ba addition on catalytic properties and stability. **Catalysts**, v. 9, p. 313, 2019.

GONZALEZ, R. D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. Sol-Gel preparation of supportedmetal catalysts. **Catalysis Today**, v. 35, p. 293-317, 1997.

GOODENOUGH, J. B. **Solid State Chemistry** (Ed.Rao, C. N. R.), Ed.; Marcel Dekker: New York, p. 215, 1974.

GOODENOUGH, J. B. **Transport properties in localized to itinerant electronic transition in perovskite oxides, structure and bonding**. Ed. Springer, Berlin, v. 98, 2001.

GUILHAUME, N.; PETER, S.D. Palladium-substituted lanthanum cuprates - application to automotive exhaust purification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.10, p. 325-344, 1996.

HA, Q. L. M.; ARMBRUSTER, U.; KREYENSCHULTE, C.; ATIA, H.; LUND, H.; VUONG, H. T.; WOHLRAB, S. Stabilization of low nickel content catalysts with lanthanum and by citric assisted preparation to suppress deactivation in dry reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 334, p. 203-214, 2019.

HAJJAJI, N.; BACCAR, I.; PONS, M. N. Energy and exergy analysis as tools for optimization of hydrogen production by glycerol autothermal reforming. **Renewable Energy**, v. 71, p. 368-380, 2014.

HAMBALI, H. U.; JALIL, A. A.; ABDULRASHEED, A. A.; SIANG, T. J.; VO, DAI VIET N. Enhanced dry reforming of methane over mesostructured fibrous Ni/MFI zeolite: Influence of preparation methods. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, p. 1535-1543, 2020.

HANSEN, K. K.; SKOU, E. M.; CHRISTENSEN, H.; TUREK, T. Perovskites as catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide with propene: Relationship between solid state properties and catalytic activity. **Journal of Catalysis**, v. 199, p.132, 2001.

HE, G.; SUN, Z. **High-k gate dielectrics for CMOS technology** (e-book), Wiley, 2012

HIRAI, T.; IKENAGA, N.; MIYAKE, T.; SUZUKI, T. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1761-1762, 2005.

HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S.H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18 (2), p. 171-180, 1995.

HU, Y. H.; RUCKENSTEIN, E. Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming. **Adv. Catal.**, v. 48, p. 297-345, 2004.

HUBER, G.W.; SHABAKER, J. W.; EVANS, S.T.; DUMESIC, J. A. Aqueous phase reforming of ethylene glycol over supported Pt and Pd bimetallic catalysts. **Appl. Catal. B Environmental**, v. 62, p. 226, 2006.

HUSSEIN, G. A. M. Rare earth metal oxides: formation, characterization and catalytic activity thermoanalytical and applied pyrolysis review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 37, p. 111-149, 1996.

IKENAGA, T. H.; N.; MIYAKE T.; SUZUKI T. Production of hydrogen by steam reforming of glycerine on Ruthenium catalyst. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1761- 1762, 2005.

ILETT, D. J.; ISLAM, M. S. Role of structural defects and oxygen ion migration in the catalytic activity of La_2O_3 . **Journal of the Chemical Society**, Faraday Transactions, v. 89, p. 3833-3839, 1993.

IMAKI, K.; NAKAYAMA, M., UCHIMOTO, Y.; WAKIHARA, M. Changes in electronic structure upon lithium insertion reaction into the A-site-deficient perovskite-type oxides, $\text{Gd}_{1/3}\text{TaO}_3$: Part 1. XAS measurements. **SolidStateIonics**, v. 172, p. 73-76, 2004.

IVANOVA, A. S.; MOROZ, B. L.; MOROZ, E. L. New binary systems Mg-M-O (M = Y, La, Ce): Synthesis and physical-chemical characterization, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 3265-3274, 2005.

IVANOVA, A. S. Structure, texture, and aci-base properties of alkaline earth oxides, rare earth oxides, and binary oxide systems. **Kinects and catalysis**, v. 46, p. 620-633, 2005.

IRIONDO, A.; BARRIO, V. L.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L.; GÜEMEZ, M. B.; NAVARRO, R. M.; SANCHEZ-SANCHEZ, M. C.; FIERRO, J. L. G. Influence of La_2O_3 modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1275-1278, 2009.

IRIONDO, A.; BARRIO, V. L.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L.; GÜEMEZ, M. B.; NAVARRO, R. M.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al_2O_3 modified by Mg, Zr, Ce or La. **Topics in Catalysis**, v. 49, p. 46-58, 2008.

LEMOS, I. P. **Estudo de precursores perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ na obtenção de gás de síntese a partir da reforma seca do CH_4 em presença de O_2** . Dissertação de Mestrado, UFBA, 2013.

JAFARBEGLOO, M.; TARLANI, A.; MESBAH, A. W.; SAHEBDELFAR, S. One-pot synthesis of NiO-MgO nanocatalysts for CO_2 reforming of methane: The influence of active metal content on catalytic performance. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 27, p. 1165-1173, 2015.

JANG, W. J.; SHIM, J.O.; KIM, H. M.; YOO, S. Y.; ROH, H. S. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 324, p. 15-26, 2019.

KAKIHANA, M.; ARIMA, M.; YOSHIMURA, M.; IKEDA, N.; SUGITANI, Y. Synthesis of high surface area LaMnO_{3+d} by a polymerizable complex method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 283, p. 102–105, 1999.

KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymerized complex method. **Journal Bulletin Chemical Society Japan**, v. 72, p. 1427-1443, 1999.

KAKIHANA, M. "Sol-Gel" Preparation of High Temperature Superconducting Oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, p. 7-55, 1996.

KATHIRASER, Y.; OEMAR, U.; SAW, E. T.; LI, Z.; KAWI, S. Kinetic and mechanistic aspects for CO_2 reforming of methane over Ni based catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 62-78, 2015.

KENNEMA, M.; ROWNTREE, P. A. The reactivity and initial carbonization of an Unsupported Nickel catalyst in dry reforming of methane. **Journal of Power Sources**, v. 453, 2020.

KHATTAK, C. P.; WANG, F. F. Y. **Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths**; Gschneider, K. A. Jr.; Eyring, L., Eds.; North-Holland Publisher: Amsterdam, p. 525, 1979.

KIM, Y.; LIM, H. S.; LEE, M.; LEE, J. W. Ni-Fe-Al mixed oxide for combined dry reforming and decomposition of methane with CO_2 utilization. **Catalysis Today**, 2020.

KNAPP, M.C. **Investigations into the structure and properties of ordered perovskites, layered perovskites, and defect pyrochlores**. School of the Ohio State University, 2006.

KOBAYASHI, K.; SUZUKI, T. S.; UCHIKOSHI, U.; SAKKA, Y. Low-temperature formation of Ln silicate oxyapatite (Ln= La and Nd) by the water-based sol-gel method. **Solid State Ionics**, v. 204-205, p. 91-96, 2011.

KODAMA, T.; KIYAMA, A.; SHIMIZU, K. I. Catalytically Activated Metal Foam Absorber for Light-to-Chemical Energy Conversion via Solar Reforming of Methane. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 13-17, 2003.

KOFSTAD, P.; NORBY, T. **Compendium for the Advanced Level Course Defect Chemistry and Reactions in Solids (KJM 4120)**. Department of Chemistry and Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo, 2004.

KUMAR, M.; ABERUAGBA, F.; GUPTA, J. K.; RAWAT, K. S.; SHARMA, L. D.; DHAR, G. M. Temperature-programmed reduction and acidic properties of molybdenum supported on MgO-Al₂O₃ and their correlation with catalytic activity. **Journal of molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, p. 217-223, 2004.

LALANA, J. N.; CLEARY, D. A.; CARPENTER, E. E.; DEAN, N. F. **Inorganic Materials Synthesis And Fabrication**. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, 1996.

LATIFI, A.; PARVARI, M. Methane CO₂ Reforming Using Perovskite Type Oxide as Catalyst. **4th Internacional Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering**, v.43, p. 11, 2012.

LEE, H. C.; SIEW, K. W.; GIMBUN, J.; CHENG, C. K. Synthesis and characterization of cement clinker-supported nickel catalyst for glycerol dry reforming. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 245-256, 2014.

LEE, S.; LIM, H. Utilization of CO₂ arising from methane steam reforming reaction: Use of CO₂ membrane and heterotic reactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.91, p. 201-212, 2020.

LERCHER, J. A.; BITTER, J. H.; NIESSEN, W.; SESHAN, K. Design of stable catalysts for methane-carbon dioxide reforming. **11th International Congress on Catalysis, 40th Anniversary Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 101, p. 463-472, 1996.

LESSING, P. A. Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, p. 1002-1007, 1989.

LEVASSEUR, B.; KALIAGUINE, S. Effect of the rare earth in the perovskite-type mixed oxides AMnO₃ (A=Y, La, Pr, Sm, Dy) as catalysts in methanol oxidation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 2953- 2963, 2008.

LI, B.; LIN, X.; LUO, Y.; YUAN, X.; WANG, X. Design of active and stable bimodal nickel catalysts for methane reforming with CO₂. **Fuel Processing Technology**, v. 176, p. 153-166, 2018.

LI, B.; YUAN, X.; LI, B.; WANG, X. Impact of pore structure on hydroxyapatite supported nickel catalysts (Ni/HAP) for dry reforming of methane. **Fuel Processing Technology**, v. 202, 2020.

LI, F.; LIU, Y.; LIU, RUI-HONG; SUN, ZHI-MIN; ZHAO, DI-SHUN; KOU, CHENG-GUANG. Preparation of Ca-doped LaFeO₃ nanopowders in a reverse microemulsion and their visible light photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 64, p. 223-225, 2010.

LI, X.; LI, D.; ZENG, L.; ZHAO L.; GONG, J. Dry reforming of methane over Ni/La₂O₃ nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles. **Applied Catalysis: B**, v. 202, p. 683-694, 2017.

LI, Z.; MO, L.; KATHIRASER, Y.; KAWI, S.; Yolk-Satellite-Shell structure Ni-Yolk@Ni@SiO₂ Nanocomposite: Superb Catalyst toward methane CO₂ reforming reaction. **ACS Catalysis**, v. 4, p. 1526-1536, 2014.

LIM, H. S.; LEE, M.; KANG, D.; LEE, J. W. Role of transition metal in perovskites for enhancing selectivity of methane to syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 20580-20590, 2018.

LIMA, J. S. **Obtenção de catalisadores baseados em lantânio, níquel e/ou rutênio para a reforma a vapor da glicerina**. Dissertação. Universidade Federal da Bahia, 2014.

LIMA, R. S. **Preparação e caracterização de catalisadores de níquel suportados em óxidos mistos de lantânio e magnésio aplicados na reforma a vapor do etanol**. Dissertação de mestrado, Universidade do Estado da Bahia, 2008.

LIMA, S. M.; ASSAF, J. M. Síntese e caracterização de perovskitas LaNi_{1-x}Co_x como precursores de catalisadores para conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO₂. **Química nova**, v. 30, p. 298-303, 2007.

LIMA, S. M.; SILVA, A. M.; COSTA, L. O. O.; ASSAF, J. M.; MATTOS, L. V.; SARKARI, R.; VENUGOPAL, 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.

LIMA, S. P.; VICENTINI, V.; FIERRO, J. L. G; RANGEL, M. C. Effect of aluminum on the properties of lanthana-supported nickel catalysts. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 925-930, 2008.

LIU, H.; LI, Y.; HE, D. Recent progress of catalyst design for carbon dioxide reforming of methane to syngas. **Energy Technology, Generation, Conversion Storage, Distribution**, 2020.

LIU, Q.; MA, W.; HE, R.; MU, Z. Reaction and characterization studies of an industrial Cr-free iron-based catalyst for high-temperature water gas shift reaction. **CatalysisToday**, v. 106, p. 52-56, 2005.

LIU, S.K.; LIN, Y.C. Generation of syngas through autothermal partial oxidation of glycerol over LaMnO₃-and LaNiO₃-coated monoliths. **Catalysis Today**, v. 237, p. 62-70, 2014.

LIU, Y.; ZHENG, H.; LIU, J.; ZHENG, T. Preparation of high surface area La_{1-x}A_xMnO₃ (A=Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles used for CH₄ oxidation. **ChemicalEngineeringJournal**, v. 89, p. 213-221, 2002.

LIU, Z., LÜ, Z., HUANG, X., XU, D., SUI, Y., MIAO, J., HE, T., DONG, D., ZHU, R., LIU, Y., SU, W. Formation and characterization of PrGa_{0.9}Mg_{0.1}O₃ synthesized by a citric acid method. **Journal of Alloy and Compounds**, v. 393, p. 274-278, 2005.

LOUZEIRO, H. C. **Determinação de glicerina livre em biodiesel utilizando método de análise espectrofotométrico e cromatográfico/ CG - DIC**. Dissertação. Universidade Federal do Maranhão, 2007.

LU, N.; GALLUCCI, F.; MELCHIORI, T.; XIE, D.; ANNALAND, M. V. S. Modeling of autothermal reforming of methane in fluidized bed reactor with perovskite membranes. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 124, p. 308-318, 2018.

MA, Q.; HAN, Y.; WEI, Q.; MAKPAL, S.; GAO, X.; ZHANG, J.; ZHAO, T. S. Stabilizing Ni on bimodal mesoporous-macroporous alumina with enhanced coke tolerance in dry reforming of methane to syngas. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 35, p. 288-297, 2020.

MA, Y.; MA, Y.; CHEN, Y.; MA, S.; LI, Q.; HU, X.; WANG, Z. Highly stable nanofibrous La₂NiZrO₆ catalysts for fast methane partial oxidation. **Fuel**, v. 265, 2020.

MAGALHÃES, R. N. S. H. **Emprego de óxidos tipo perovskitas $La_{1-x}M_xCoO_3$ (M = Ce, Sr) na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (SELOX)**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRJ, 2010.

MAGYARI-KOPE, B.; VITOS, L.; JOHANSSON, B.; KOLLAR, J. Parametrization of perovskite structures: An ab initio study. **Acta Crystallographica B**, v. 57, p. 491-496, 2001.

MARCHETTI, L.; FORNI, L. Catalytic combustion of methane over perovskites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, p. 179-187, 1998.

MARINHO, A. L. A.; NETO, R. C. R.; EPRON, F.; BION, N.; TONIOLO, F. S.; NORONHA, F. B. Embedded Ni nanoparticles in $CeZrO_2$ as stable catalyst for dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 268, 2020.

MARTINELLI, D. M. H. **Síntese e caracterização de catalisadores de $LaNiO_3$ não suportados e suportados em Al_2O_3 e ZrO_2 para a reforma a vapor do metano**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de ciências exatas e da terra, Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais, dissertação de mestrado, Natal, 2007.

MARTINS, A. R.; CARVALHO, L. S.; REYES, P.; GRAU, J. M.; RANGEL, M. C. Hydrogen production on alumina-supported platinum catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 429, p. 1-9, 2017.

MASTIN, J.; EINARSRUD, M.; GRANDE, T. Crystal structure and thermal properties of $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$). **Chemistry Material**, v. 18, p. 1680-1687, 2006.

MASTULI, M. S.; KAMARULZAMAN, N.; KASIM, M.F.; SIVASANGAR, S.; SAIMAN, M. I.; YAP, T. Y. H. Catalytic gasification of oil palm frond biomass in supercritical water using MgO supported Ni, Cu and Zn oxides as catalysts for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 11215-11228, 2017.

MAVROU, G.; GALATA, S.; TSIPAS, P.; SOTIROPOULOS, A.; PANAYIOTATOS, T.; DIMOULAS, A.; EVANGELOU, E. K.; SEO, J. W.; DIEKER, C. Electrical properties of La_2O_3 and HfO_2/La_2O_3 gatedielectrics for germanium metal-oxide-semiconductor devices, **Journal of Applied Physics**, v. 103, p. 014506 (1-9), 2008.

MEKHEMER, G. A. H.; BALBOUL, B. A. A. Thermal genesis course and characterization of lanthanum oxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 181, p. 19-29, 2001.

MELO, D. M. A.; OLIVEIRA, V. G.; PEDROSA, A. M. G.; PIMENTEL, P. M.; GOMES, D. K. S.; FERNANDES, J. D. G. Síntese, caracterização e propriedades de sistemas contendo óxidos de lantânio, cério e níquel obtidos pelo método dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 52, p. 245-248, 2006.

MESSAOUDI, H.; THOMAS, S.; DJAIDJA, A.; SLYEMI, S, BARAMA, A. Study of La_xNiO_y and $\text{La}_x\text{NiO}_y/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ catalysts in dry reforming of methane. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 24, p. 40-49, 2018.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, p. 538-542, 2009.

MOURA, J. S.; SOUZA, M. O. G.; RANGEL, M. C.; Efeito da adição de magnésio nas propriedades texturais de catalisadores à base de níquel e óxido de lantânio. **Revista Matéria**, v. 12, p. 29-38, 2007.

MOURA, J. S.; SOUZA, M. O. D. G.; RANGEL, M. C. Effect of magnesium on the properties of nickel and lanthanum-based catalysts in steam reforming. **Fuel**, v. 87, p. 3627-3630, 2008.

MOURA, J. S.; SOUZA, M. O. G.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M.; OPPORTUS, M.; REYES, P.; RANGEL, M. C. Ethanol steam reforming over rhodium and cobalt-based catalysts: Effect of the support. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 3213-3224, 2012.

MOURA, J. S.; SILVA, L. A.; RANGEL, M. C.; ARAUJO, G. C. Síntese e caracterização de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ para purificação de hidrogênio para PaCOS. **Revista Matéria**, v. 15, n.3, p. 472-479, 2010.

MUCCILLO, E. N. S. Condutores de íons oxigênio-uma breve revisão. **Cerâmica**, v. 54, p. 129-144, 2008.

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

NGUYEN, S. V.; SZABO, V.; TRONG ON, D.; KALIAGUINE, S. Mesoporous silica supported LaCoO_3 perovskites as catalysts for methane oxidation. **Microporous and mesoporous Materials**, v. 54, p. 51-61, 2002.

NITADORI, T., MURAMATSU, M.; MISONO, M. The valence control and catalytic properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. **Bulletin of Chemical Society Japanese**, v. 61, p. 3831, 1988.

NYQUIST, R. A.; KAGEL, R. O. **Infrared Spectra of Inorganic Compound**. Academic Press, Orlando, 1971.

OLIVEIRA, L. B.; MUYLEAERT, M.S.; ROSA, L. P.; BARATA, M.; ROVERE, E. Analysis of the sustainability of using wastes in the Brazilian power industry. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 883-890, 2008.

OOI, T.L.; YONG, K.C.; HAZIMAH, A.H.; DZULKEFLY, K.; WAN-YUNUS, W.M.Z. Glycerol residue - A rich source of glycerol and medium chain fatty acids. **Journal of Oleo Science**, v. 53, p. 29-33, 2004.

PARIS, E.C. **Estudo de pós cerâmicos de PbTiO_3 utilizando-se o método dos precursores poliméricos**. Programa de pós-graduação em química, Dissertação de mestrado, UFSCAR, São Paulo, 2000.

PECCHINI, G.; REYES, P.; ZAMORA, R.; CAMPOS, C.; BARBERO, B. P. Effect of the preparation method on the catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxides. **Catal. Today**, p. 420-427, 2008.

PECHINI, M. U. S. Patente nº 3.330.697, 1967.

PEDERSEN, L. A.; LIBBY, W. F. Unseparated rare earth cobalt oxide as auto exhaust catalysts. **The National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine**, v. 176, p. 1355-1356, 1972.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Review**, v. 101, p. 1981, 2001.

PEÑA, M. A. **Perovskita ACoO_3 . Papel del cátion em las propiedades catalítica y de superficie**. Tese de doutorado, Universidad Complutense de Madrid, 1990.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, v. 34, p. 281-305, 1997.

PERENIGUEZ, R.; GONZALES, V. M.; HOLGADO, J. P.; CABALLERO, A. Synthesis and characterization of a LaNiO₃ perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, p. 346-353, 2010.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. **Chemical Engineers' Handbook**, 7^a Ed, 2001.

PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. **Catalysis Today**, v. 41, 1998.

POPA, M.; FRANTTI, J.; KAKIHANA, M. Lanthanum ferrite LaFeO_{3+d} nanopowders obtained by the polymerizable complex method. **Solid State Ionics**, v. 154–155, p. 437–445, 2002.

PREDOANA, L., MALIC, B., KOSEC, M., CARATA, M., CALDARARU, M., ZAHARESCUM. Characterization of LaCoO₃ powders obtained by water-based sol-gel method with citric acid. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4407-4411, 2007.

POPA M., FRANTTI, J., KAKIHANA, M. Lanthanum ferrite LaFeO_{3+d} nanopowders obtained by the polymerizable complex method. **Solid State Ionics**, v.154-155, p.437-445, 2002a.

PRAKASH, D. V.; ALIRIO, E. R. Glycerol reforming for hydrogen production: A review. **Chem. Eng. Technol**, v. 32, n. 10, p. 1463-1469, 2009.

QUINELATO, A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; BERNARDI, M. I. B.; VARELA, J. A. Synthesis and sintering of ZrO₂-CeO₂ powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 3825-3830, 2001.

RABELO-NETO, R. C.; SALES, H. B. E, INOCÊNCIO, C. V. M; VARGA, E.; OSZKO, A.; ERDOHELYI, A.; NORONHA, F. B.; MATTOS, L. V.; CO₂ reforming of methane over supported LaNiO₃ perovskite-type oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, 349-361, 2018.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHEIM, H.M. Biosiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biociência e Desenvolvimento**, v. 31, p. 28-37, 2003.

RANGEL, M. C.; QUERINO, P. S.; BORGES, S. M. S.; MARCHETTI, S. G.; ASSAF, J. M.; VASQUEZ, D. P. R.; RODELLA, C. B.; SILVA, T. F.; SILVA, A. H. M.; RAMOM, A. P. Hydrogen purification over lanthanum-doped iron oxides by WGS. **Catalysis Today**, v. 296, p. 262-271, 2017.

RAU, F.; HERRMANN, A.; KRAUSE, H.; FINO, D.; TRIMIS, D. Efficiency of a pilot-plant for the autothermal reforming of biogas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 19135-191140, 2019

REQUIES, J.; CABRERO, M. A.; BARRIO, V. L.; GUEMEZ, M. B.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L.; PERES-ALONSO, F. J.; OJEDA, M.; PENA, M. A; FIERRO, J. L. G. Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 289, p. 214-223, 2005.

RIBEIRO, N. M.; PINTO, A. C.; QUINTELLA, C. M.; ROCHA, G. O.; TEIXEIRA, L. S. G.; GUARIEIRO, L. L. N.; RANGEL, M. C.; VELOSO, M. C. C.; REZENDE, M. J. C.; CRUZ, R. S.; OLIVEIRA, A. M.; TORRES, E. A.; ANDRADE, J.B. The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 2433-2445, 2007.

RIDA, K.; PENA, M. A.; SASTRE, E.; ARIAS, A. M. Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO₃ perovskite prepared by Pechini method. **Journal of Rare Earths**, v. 30, p. 210, 2012.

RODRIGUEZ-SULBARAN, P. J.; LUGO, C. A.; PEREZ, M. A.; GONZALES-CORTES, S. L.; D'ANGELO, R.; RONDON, J.; MELENDEZ, H.; QUINTERO, M.; PEREZ, P.; VILLARROEL, M. D.; IMBERT, F. E.; DEL CASTILLO, H. L. **Dry Reforming of Methane on LaSrNiAl Perovskite-Type Structures Synthesized by Solution Combustion**. *Advanced Solid Catalysts for Renewable Energy Production*, Chapter 9, 2018.

ROSHA, P.; MOHAPATRA, S. K.; MAHLA, S. K.; ADHIR, A. Hydrogen enrichment of biogas via dry and autothermal-dry reforming with pure nickel (Ni) nanoparticle. **Energy**, v. 172, p. 733-739, 2019.

ROSSETTI, I.; FORNI, L. Catalytic flameless combustion of methane over perovskites prepared by flame-hydrolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 33, p. 345-352, 2001.

ROY, B.; MARTINEZ, U.; LOGANATHAN, K.; DATYE, A.K.; LECLERC, C. A. Effect of preparation methods on the performance of Ni/Al₂O₃ catalysts for aqueous-phase reforming of ethanol: Part I-catalytic activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 8143-8153, 2012.

ROYER, S.; ALAMDARI, H.; DUPREZ, D.; KALIAGUINE, S. Oxygen storage capacity of $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ perovskites (with $\text{A}' = \text{Sr, Ce}$; $\text{B} = \text{Co, Mn}$)—relation with catalytic activity in the CH_4 oxidation reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, p. 273-288, 2005.

ROYER, S.; DUPREZ, D.; KALIAGUINE, S. Oxygen mobility in LaCoO_3 perovskites. **Catalysis Today**, v. 112, p. 99-102, 2006.

SADANANDAM, G.; SREELATHA, N.; PHANIKRISHNA SHARMA, M. V.; KISHTA REDDY, S.; SRINIVAS, B.; VENKATESWARLU, K.; KRISHNUDU, T.; SUBRAHMANYAM, M.; DURGA KUMARI, V. Steam reforming of glycerol for hydrogen production over Ni/SiO_2 catalyst. **International Scholarly Research Network, ISRN Chemical Engineering**, v. 2012, Article ID 591587, 2012.

SAGAR, T. V.; PADMAKAR, D.; LINGAIAH, N.; RAO, K. S. R.; REDDY, I. A. K.; PRASAD, P. S. S. Syngas production by CO_2 reforming of methane on $\text{LaNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ perovskite catalysts: influence of method of preparation. **Journal of Chemical Sciences**, v. 129, p. 1787-1794, 2017.

SAID, S. A. M.; WASEEUDDIN, M.; SIMAKOV, D. S. A. A review on solar reforming systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 149-159, 2016.

SALOMÃO, R.; PANDOLFELI, V. C. Hidratação e desidratação de óxido de magnésio em concretos refratários. **Cerâmica**, v. 54, p. 145-151, 2008.

SAMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid State Chemistry**, 4a, Taylor & Francis, 2012.

SANTOS, C. D.; OLIVEIRA, A. C.; MORAIS, P. C.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; CORREA, S. M. L.; RANGEL, C. M. Evaluation of Fe/MCM-41 Catalysts in the water gas shift reaction. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 154, p. 2417-2424, 2004.

SANTOS, G. A. **Avaliação de catalisadores de níquel, cobalto e/ou irídio suportados em óxidos de lantânio contendo magnésio na reforma a vapor de etanol**. Tese de doutorado, Universidade Federal da Bahia, 2019.

SANTOS, H.; Silva, L. P. C.; Passos, F. B. Aplicação de óxidos mistos do tipo perovskita para obtenção de gás de síntese a partir da conversão do metano. **Rev. Virtual Quim.**, v. 7 (4), p. 1441-1468, 2015.

SANTOS, J. C.; PEDROSA, A. M. G.; MESQUITA, M. E. Síntese da perovskita do tipo LaNiO_3 através do método dos precursores quelantes usando EDTA: otimização do teor de agente quelante. **Quim. Nova**, v. 34, p. 1339-1342, 2011.

SANTOS, L. P. S. **Caracterização óptica e estrutural de PbTiO_3 nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia**. Programa de pós-graduação em ciências e engenharia dos materiais, Dissertação de mestrado USP, São Paulo, 2002.

SANTOS, M. S.; NETO, R. C. R.; NORONHA, F. B.; BARGIELA, P.; ROCHA, M. G. C.; FRETU, R.; BRANDÃO, S. T. Perovskite as catalyst precursors in the partial oxidation of methane: the effect of cobalt, nickel and pretreatment. **Catalysis Today**, v. 299, p. 229-241, 2018.

SANTOS, M. S.; ALBORNOZ, A.; RANGEL, M. C. The influence of the preparation method on the catalytic properties of lanthanum-doped hematite in the ethylbenzene dehydrogenation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 162, p. 753-760, 2006.

SANTOS, M. S.; MARCHETTI, S. G.; ALBORNOZ, A.; RANGEL, M.C. Effect of the preparation method on the properties of hematite-based catalysts with lanthanum for styrene production. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 175, p. 819-822, 2010.

SANTOS, V. P. G.; SANTOS, M. S.; RESINI, C.; BRANDÃO, S. T. Synthesis and characterization of perovskites LaMnO_3 and γ -alumina as catalysts for methane combustion reaction. **Revista Matéria**, suplemento, 2017.

SARACCO, G.; GEOBALDO, F.; BALDI, G. Catalytic combustion of methane over perovskites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 20, p. 277-288, 1999.

SARTIPIZADEH, H.; VICENT, T. L. Robust model predictive control of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications. **Control Engineering Practice**, v. 76, p. 31-40, 2018.

SCHWARZ, J. A. CONTESCU, C.; CONTESCU, A. Methods for preparation of catalytic materials. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 477-510, 1995.

SEPEHRI, S.; REZAEI, M.; WANG, Y.; YOUNESI, A.; ARANDIYAN, H. The evaluation of autothermal methane reforming for hydrogen production over Ni/CeO₂ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 22340-22346, 2018.

SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Matters Chemistry**, v. 7, p. 1297-1305, 1997.

SEYFI, B.; BAGHALHA, M.; KAZEMIAN, H. Modified LaCoO₃ nano-perovskite catalysts for the environmental application of automotive CO oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, 306-311, 2009.

SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. **J. Catal.**, v. 222, p. 180-191, 2004.

SILVA, L. A.; MARTINS, A. R.; BALLARINI, A.; MAIANA, S.; RANGEL, M. C.; Evaluation of nickel and copper catalysts in biogas reforming for hydrogen production in SOFC. **Revista Materia**, v.22, n. 01, p. 11802, 2017.

SILVA, N. A. V.; SARTORATTO, P. P. C.; RANGEL, M. C. Preparation of Ni/SiO₂, Ni/SiO₂-CaO and Ni/SiO₂-MgO catalysts for methane steam reforming. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 167, p. 475-480, 2007.

SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. **Quim. Nova**, v. 27, p. 35-41, 2004.

SILVA, T. A.; RODRIGUES, L. M. T.; BRANDÃO, S. T. **Efeito da temperatura sobre o desempenho catalítico de perovskitas aplicadas na reforma seca do metano em presença de oxigênio**. Congresso Brasileiro de Catálise, São Paulo, 2019.

SILVA, W. J.; MELO, D. M. A.; SOARES, S. F. C. X. Síntese de manganita de lantânio com substituição parcial do La por Sr pelo método citrato. **Matéria**, v. 12, p. 65-71, 2007.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure e Appl. Chem.**, Vol. 57, p. 603-619, 1985.

SIMONOT, L.; GARIN, F.; MAIRE, G. A comparative study of LaCoO_3 , Co_3O_4 and $\text{LaCoO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$. I. Preparation, characterisation and catalytic properties for the oxidation of CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 11, p. 167-179, 1997.

SLINN, M.; KENDALL, K.; MALLON, C.; ANDREWS, J. Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5851–5858, 2008.

SMYTH, D. M.; TEJUCA, L.G.; FIERRO, J. L. G. **Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides**. Eds., Marcel Dekker, New York, 1993, 47.

SONG, X.; YIN, S. Y.; LI, M.; WANG, H. Effects of Fe partial substitution of $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{LaNiO}_3$ catalyst precursors prepared by wet impregnation method for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 526, p. 132-138, 2016.

SOUZA, A. C. T. **Síntese de perovskitas $\text{M}(\text{Ca, Ba, Sr})_x\text{La}_{1-x}\text{NiO}_3$ e avaliação na reforma do CH_4 com CO_2** . Dissertação de Mestrado, UFSJ del-Rei, 2017.

SPINICCI, R.; TOFANARI, A.; FATICANTI, M.; PETTITI, I.; PORTA, P. Hexane total oxidation on LaMO_3 (M = Mn, Co, Fe) perovskite-type oxides. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 176, p. 247-252, 2001.

SWADDLE, T. W. **Inorganic Chemistry: An industrial and environmental perspective**. Academic Press, 1997.

TANABE, E. Y. **Óxidos do tipo perovskitas para reação de decomposição direta de NO e redução de NO com CO**. Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, dissertação 2006.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G. Properties and applications of perovskites - type oxides. **Serie Chemical Industries**, p. 1-8, Spain, 1993.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, L. G.; TASCÓN, J. D. Structure and reactivity of perovskite-type oxide. **Academic Press**, New York, Adv. Catal., v. 36, p. 237- 328, 1989b.

THYSSEN, V. V.; MAIA, T. A.; ASSAF, E. M. Ni supported on $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ used to catalyze glycerol steam reforming, **Fuel**, v. 105, p. 358-363, 2013.

TIEN THAO, N.; ALAMDARI, H.; KALIAGUINE, S. Characterization and reactivity of nanoscale $\text{La}(\text{Co,Cu})\text{O}_3$ perovskite catalyst precursors for CO hydrogenation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 2006-2019, 2008.

TRAN, N. T.; LE, Q. V.; CUONG, N. V.; NGUYEN, T. D.; PHUC, N. H. H.; PHUONG, P. T. T.; MONIR, M. U.; AZIZ, A. A.; TRUONG, Q. D.; ABIDIN, S. Z.; NANDA, S.; VO, D. V. N. La-doped cobalt supported on mesoporous alumina catalysis for improved methane dry reforming and coke mitigation. **Journal of the Energy Institute**, 2020.

TORRES, E. A.; CHIRINOS, H. D.; ALVES, C.T. Biodiesel: o combustível para o novo século. **Bahia análise e dados Salvador**, v. 16, n. 1, p.89-95, jun. 2006.

TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. **CatalysisToday**, v. 37, p. 233-238, 1997.

TWU, J.; GALLAGHER, P.K. **Properties and Applications of Perovskite-Type oxides**. Marcel Dekker, p. 1-2, 1993.

UDAWATTE, C.P.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Low temperature synthesis of pure SrSnO₃ and the (Ba_xSr_{1-x})SnO₃ solid solution by the polymerized complex method. **SolidStateIonics**, v. 128, p. 217–226, 2000.

UMPIERRE, A.P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. **Revista Virtual de Quím.**, v. 5(1), p. 106-116, 2013.

VALDERRAMA, G.; KIENNEMANN, A.; NAVARRO, C. U.; GOLDWASSER, M. R. LaNi_{1-x}Mn_xO₃ perovskite-type oxides as catalysts precursors for dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 565, p. 26-33, 2018.

VALDERRAMA, G.; NAVARRO, C.U.; GOLDWASSER, M. R. CO₂ reforming of CH₄ over Co-La-based perovskite-type catalyst precursors. **Journal of Power Sources**, v. 234, p. 31-37, 2013.

VALDERRAMA, G.; GOLDWASSER, M. R.; NAVARRO, C. U.; TATIBOUET, J. M.; BARRAULT, J.; DUPEYRAT, B.; MARTINEZ, F. Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. **CatalysisToday**, v. 107, p. 785-791, 2005.

VALLIYAPPAN T.; FERDOUS D.; BAKHSI N.N.; DALAI A. K. Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor. **Top Catal.**, v. 49, p. 59-67, 2008.

VAN, L.T.; CHE, J.M.; TATIBOUET, K.M. Infrared study of the formation and stability of La₂O₂CO₃ during the oxidative coupling of methane on La₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 142, p. 18-26, 1993.

VARGAS, R. A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M.; SEO, E. S. M. Síntese e caracterização de pós de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. **Revista Matéria**, v.12, p. 8-21, 2007.

VASCONCELOS, N. **Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2008.

VEDYAGIN, A. A.; MISHAKOV, I. V.; TSYRULNIKOV, P. G. The features of the Co disproportion reaction over iron-containing catalysts prepared by different methods. **Reac Kinet Mech Cat**, v. 117, p. 35-46, 2016.

VIANNA, F.C. **Análise de ecoeficiência: Avaliação do desempenho econômicoambiental do biodiesel e petrodiesel**. Dissertação, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

VILLARROEL, M.; LUGO, C.; PEREZ, M.; RODRIGUEZ, P.; IMBERT, F.; DEL CASTILLO, H. Synthesis and characterization of magnetic nickel used in dry reforming of methane. **Ciencia e Ingenieria**, vol. 38, 2017.

VILLEGAS, A. E. C. **Ordenamento magnético e de carga nos compostos NdNiO_3 e EuNiO_3** . Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Física. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/RJ, 2006.

WANG, S.; LU, G. Q. M. Role of CeO_2 in $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 19, p. 267-277, 1998.

WANG, W. Thermodynamic investigation on hydrogen production via self-sufficient chemical looping reforming of glycerol (CLRG) using metal oxide oxygen carriers. **Journal of the Energy Institute**, v. 87, p. 152-162, 2014.

WANG, W.; WANG, Y.; LIU, Y. Production of hydrogen by ethanol steam reforming over nickel-metal oxide catalysts prepared via urea-nitrate combustion method. **International Journal of Energy Research**, v.35, p.501-506, 2011.

WANG, Y.; YAO, L.; WANG, S.; MAO, D.; HU, C. Low-temperature catalytic CO_2 dry reforming of methane on Ni-based catalysts: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 169, p. 199-206, 2018.

WAWRZETZ, A. **Aqueous phase reforming of glycerol over supported catalysts**. Technische Universität München, Department Chemie, Lehrstuhl für Technische Chemie II, 2008.

WORAYINIGYONG, A.; KANGVANSURA, P.; AUSADASUK, S.; PRASERTHDAM, O. **Colloids and surfaces A: physicochemical engineering aspects**, v. 315, p. 217-225, 2008.

WU, G.; LI, S.; ZHANG, C.; WANG, T.; GONG, J. Glycerol steam reforming over perovskite-derived nickel-based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 277-285, 2014.

WU, Y.; YU, T.; DOU, B. S.; WANG, C. X.; XIE, X. F.; YU, L. Z.; FAN, Z. R.; WANG, L. C. A comparative study on perovskite-type mixed oxide catalysts $A_xA_{1-x}BO_{3-y}$ ($A' = Ca, Sr, A = La, B = Mn, Fe, Co$) for NH_3 oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 120, p. 88-107, 1989.

YAN, Y.; LI, L.; LI, L.; ZHANG, L.; ZHANG, J. Properties of methane autothermal reforming to generate hydrogen in membrane reactor based on thermodynamic equilibrium model. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 125, p. 311-317, 2018.

YAO, C. Z.; WANG, L. C.; LIU, Y. M.; WU, G. S.; CAO, Y.; DAI, W. L.; HE, H. Y.; FAN, K. N. Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO_2 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 297, p. 151-158, 2006.

YUAN, X.; LI, B.; LI, B.; WANG, X. Performance and stability in CO_2 reforming of methane over neodymium nickel oxide composite catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 211, p. 106581, 2021.

YUGUO Z.; CHEN X.; SHEN Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. **Chem. Rev.**, v. 108, p. 5253-5277, 2008.

ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino**. Curitiba. Dissertação, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2000.

ZAMBRANO, D.; SOLER, J.; MENENDEZ, M. Conventional and improved fluidized bed reactors for dry reforming of methane: Mathematical models. **Chemical Engineering Journal**, v. 393, 2020.

ZHANG, B.; TANG, X.; LI, Y.; XU, Y.; SHEN, W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 2367-2373, 2007.

ZHANG, C.; GUO, Y.; GUO, Y.; LU, G.; BOREAVE, A.; ROTAILLEAU, L.; BAYLET, A.; GIROIR-FENDLER, A. LaMnO₃ perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148-149, p. 490-498, 2014.

ZHANG, L.; WANG, Y.; HUANG, Q. Preparation and properties of K₂NiF₄-type perovskite oxides La₂NiO₄ catalysts for steam reforming of ethanol. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, p. 1444-1449, 2009.

ZHANG, L.; LIAN, J.; PENG, C.; LIU, W.; XU, X.; FANG, X.; WANG, Z.; WANG, X.; PENG, H. LaNiO₃ nanocube embedded in mesoporous silica for dry reforming of methane with enhanced coking resistance. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 266, p. 189-197, 2018.

ZHANG, R.; CAO, Y.; LI, H.; ZHAO, Z.; ZHAO, K.; JIANG, L. The role of CuO modified La_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃ perovskite on intermediate-temperature partial oxidation of methane via chemical looping scheme. **International Journal of Hydrogen Energy**, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.082>.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1-16, 2003.

ZHANG, Z.; GREENBLATT, M.; GOODENOUGH, J. B. Synthesis, structure, and properties of the layered perovskite La₃Ni₂O_{7-δ}. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 108, p. 402-409, 1994.

ZHENG, Y., CHEN, X., SHEN, Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 12, p. 5253- 5277, 2008.

ZHOU, C.; BELTRAMINI, J. H.; FANA, Y. X.; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, p. 527–549, 2008.

7. ANEXOS

ANEXO A

Figura A1. Isotermas de adsorção e dessorção dos precursores baseados em lantânio (L), níquel (N) e magnésio (M), preparados pelo método da combustão (C), usando o dobro da quantidade estequiométrica de ureia (U). Os números indicam o teor de magnésio* indica amostra antes da calcinação.

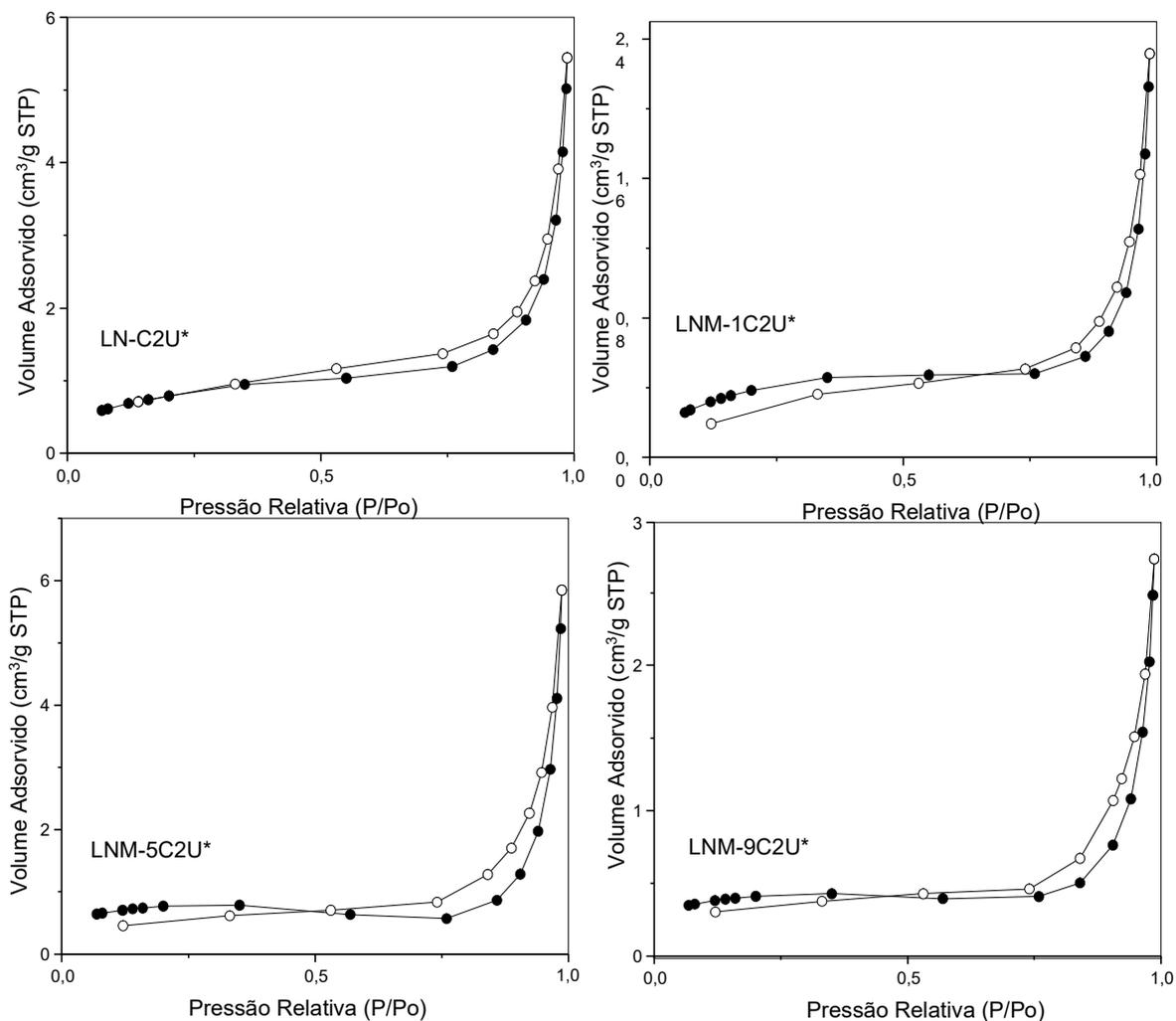


Figura A2. Isotermas de adsorção e dessorção dos precursores obtidos pelo método da combustão, usando o dobro da quantidade estequiométrica, não calcinadas (imagem da esquerda) e após a calcinação (imagem da direita). L= lantânio; N= níquel; M= Mg. Os números indicam o teor de magnésio. Amostras: não calcinadas (LN-C2U*, LNM-1C2U*, LNM-5C2U* e LNM-9C2U*) e calcinadas (LN-C2U, LNM-1C2U, LNM-5C2U e LNM-9C2U).

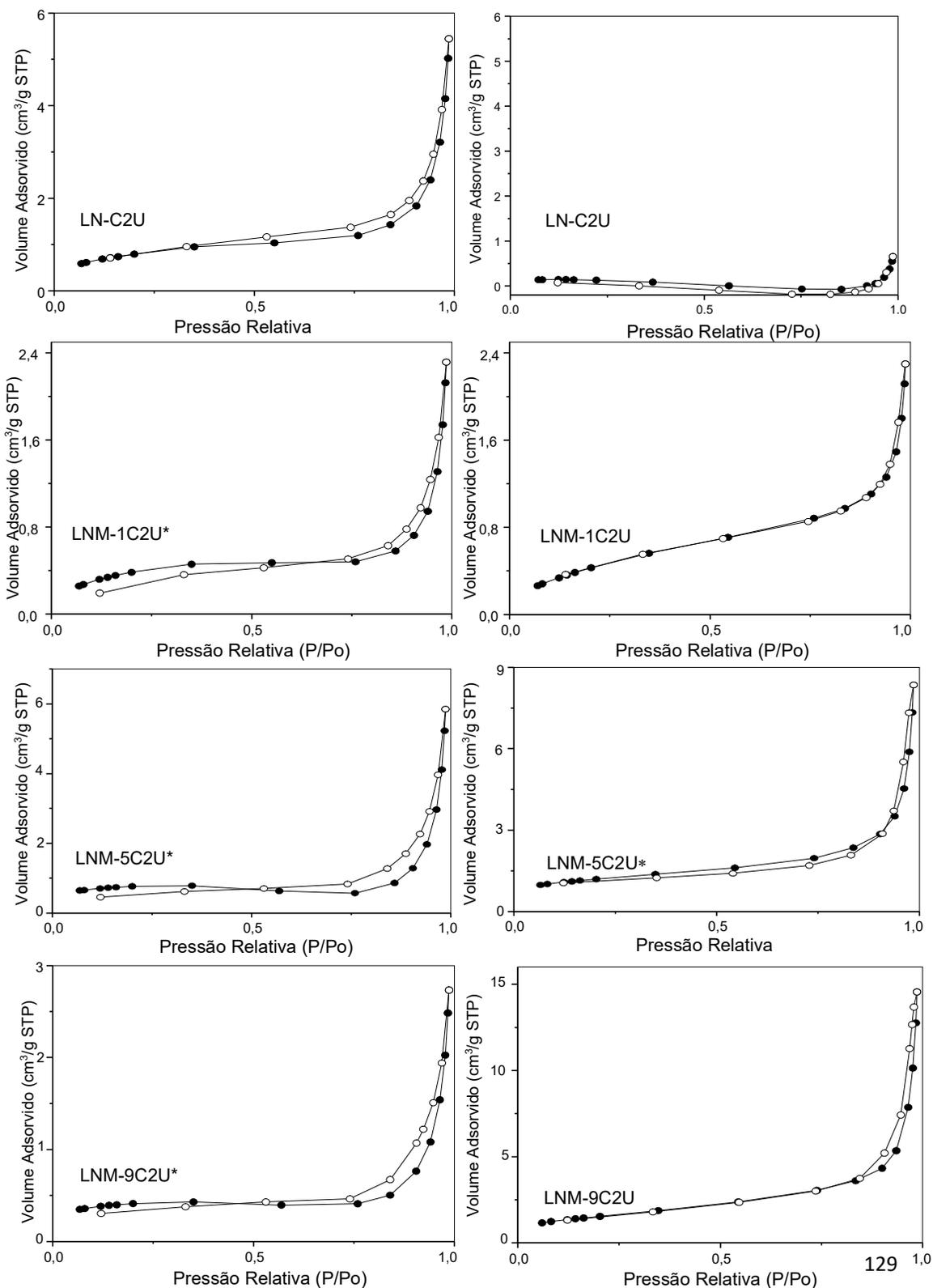
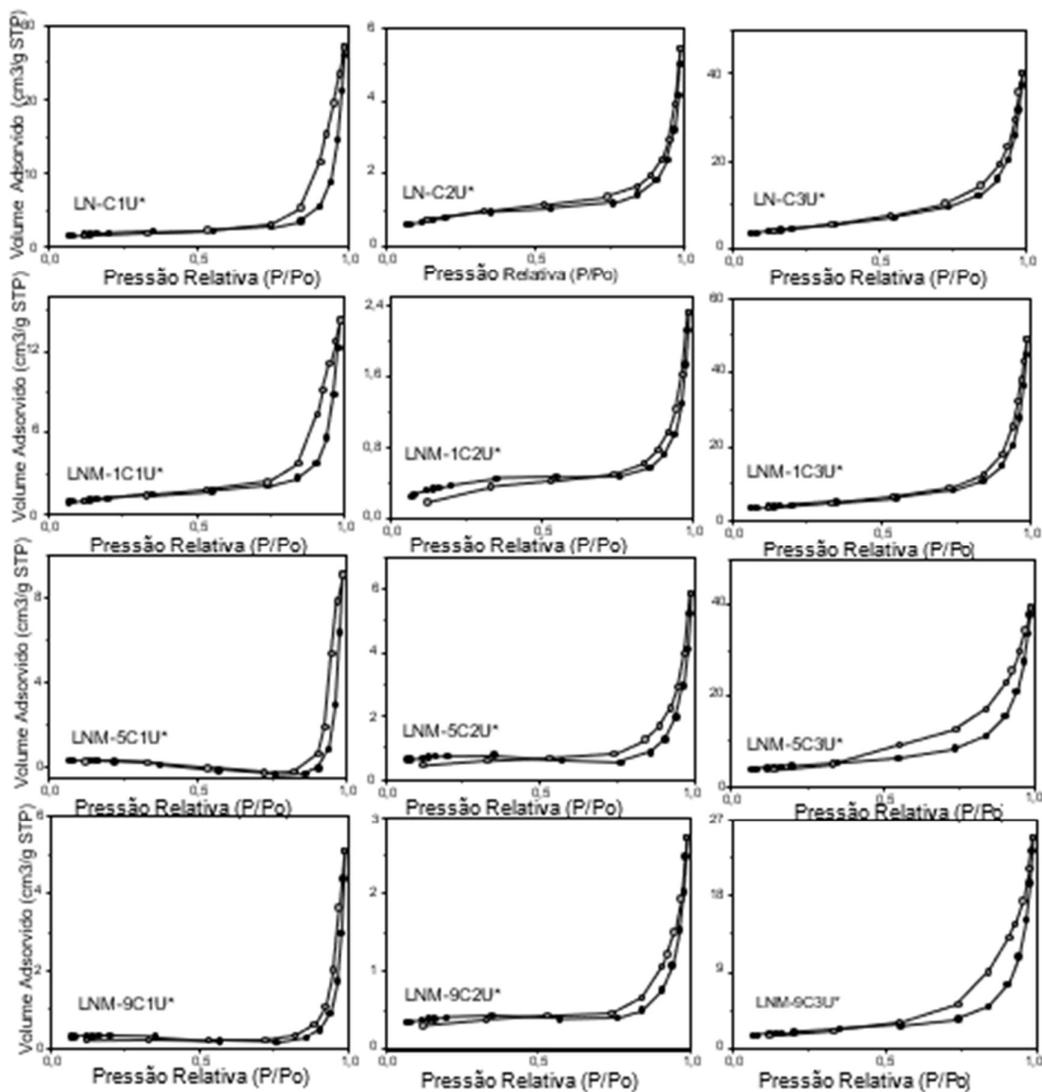


Figura A3. Isotermas de adsorção e dessorção dos precursores preparados pelo método de combustão, com diferentes quantidades de ureia (1U, 2U e 3U), antes da calcinação. L= lantânio; N= níquel; M= Mg. 1U indica quantidade estequiométrica de ureia, 2U o dobro e 3U o triplo. Os números indicam os teores de magnésio nos sólidos. Amostras: (LN-C1U*, LNM-1C1U*, LNM-5C1U* e LNM-9C1U*); (LN-C2U*, LNM-1C2U*, LNM-5C2U* e LNM-9C2U*) e (LN-C3U*, LNM-1C3U*, LNM-5C3U* e LNM-9C3U*)



ANEXO B

Figura B1. Seletividade de monóxido de carbono em função do tempo durante a reforma a seco do metano, sobre catalisadores óxidos do tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$ em que: (■) LN-C, (○) LNM-1C, (▲) LNM-5C e (▽) LNM-9C. Precursores preparados pelo Método Citrato (C). Amostra LN-C: perovskita de lantânio e níquel; Amostra LNM-1C: perovskita de lantânio e níquel com 10% Mg; Amostra LNM-5C: perovskita de lantânio e níquel com 50% Mg e Amostra LNM-9C: perovskita de lantânio e níquel com 90% Mg.

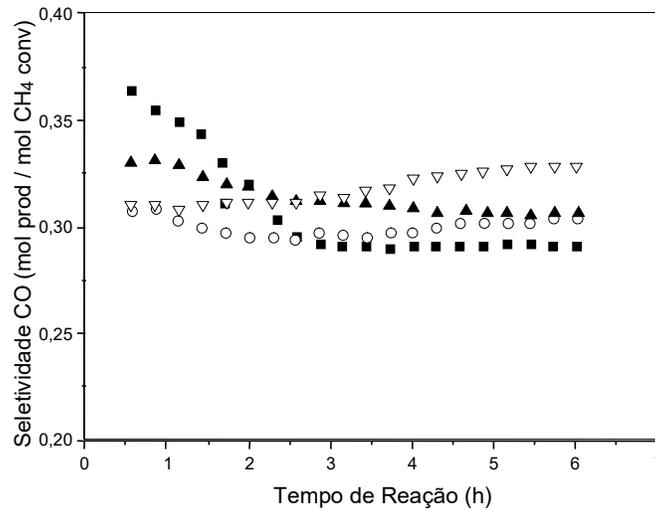
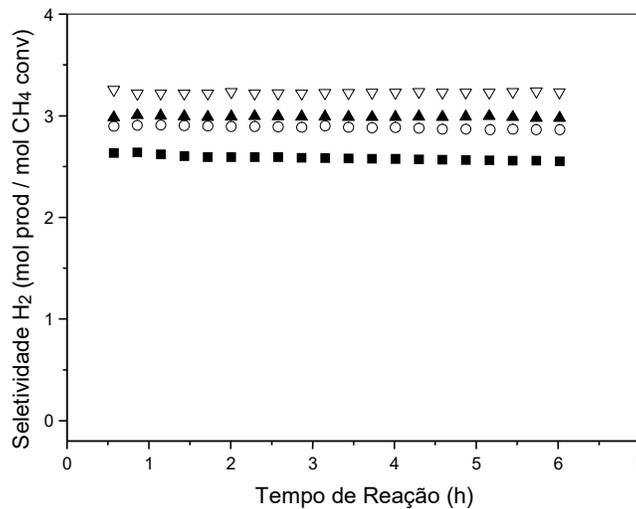


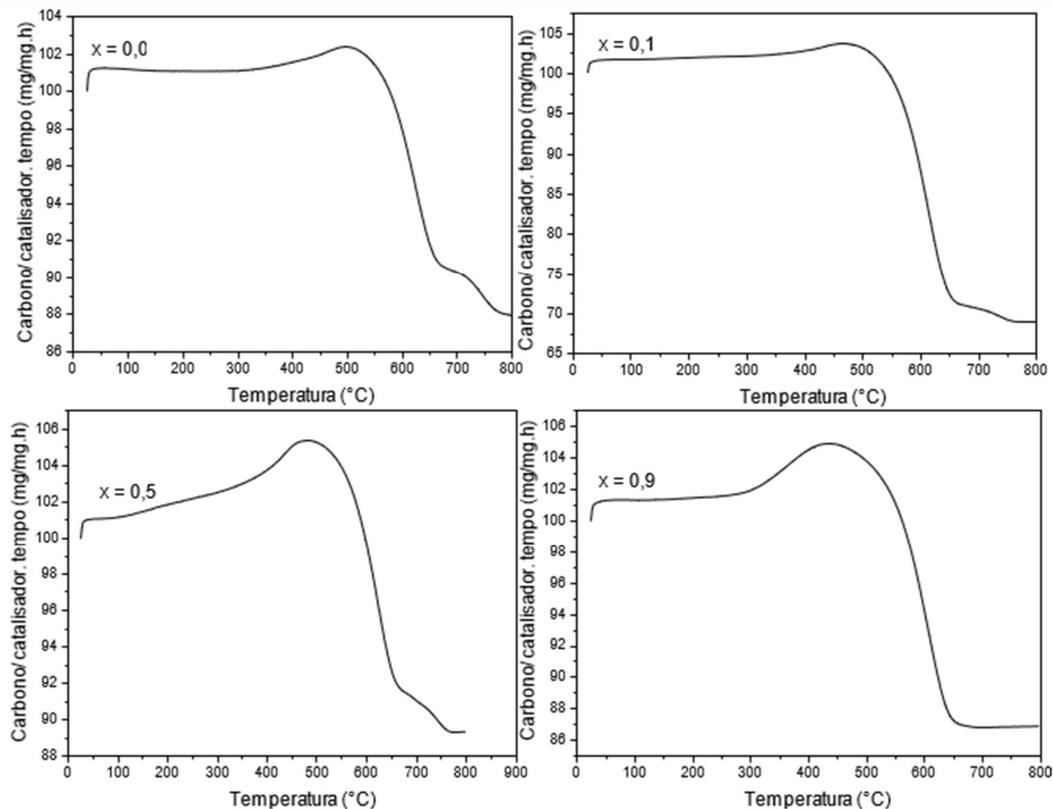
Figura B2. Seletividade de hidrogênio em função do tempo de reação durante a reforma a seco do metano, sobre catalisadores óxidos do tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$ em que: (■) LN-C, (○) LNM-1C, (▲) LNM-5C e (▽) LNM-9C. L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. Precursores preparados pelo Método Citrato (C).



ANEXO C

As curvas termogravimétricas dos catalisadores, após a reação de reforma a seco do metano, são apresentadas na Figura C1. Nota-se que todas as amostras (LN-C-S ($x = 0,0$); LNM-1C-S ($x = 0,1$); LNM-5C-S ($x = 0,5$) e LNM-9C-S ($x = 0,9$)) apresentaram perdas e ganhos de massa. De uma forma geral pode-se dizer que as perdas de massa, em diferentes faixas de temperatura, indicam a queima de diferentes fases de carbono (carbono segregado, filamentos de carbono ou outras) em diferentes interações com o catalisador. Por outro lado, os ganhos de massa são devido à oxidação do carbono e do níquel, pela atmosfera oxidante, formando óxidos metálicos que não foram oxidados durante as 6 h de reação.

Figura C1. Curva termogravimétrica dos catalisadores, após o teste catalítico, $X= 0,0$ (LN-C-S), $X=0,1$ (LNM-1C-S), $X=0,5$ (LNM-5C-S) e $X=0,9$ (LNM-9C-S), na reforma a seco do metano que foi realizado em $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6h. L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. Amostras preparadas pelo Método Citrato (C). S = usadas na reação de reforma.



A Tabela C1 apresenta as variações de massa dos catalisadores (LN-C-S, LNM-1C-S, LNM-5C-S e LNM-9C-S), após avaliação catalítica da reforma a seco do metano, observadas em cada faixa de temperatura.

Tabela C1. Faixas de temperatura e suas respectivas perdas e ganhos de massa para cada evento, além das variações de massa totais dos catalisadores LN-C-U, LNM-1C-S, LNM-5C-S e LNM-9C-S, após avaliação catalítica da reforma a seco do metano em 750 °C por 6h, sob análise termogravimétrica. L= lantânio; N= níquel; M= magnésio. Os números representam os teores de magnésio nos sólidos. Amostras preparadas pelo Método Citrato (C). S = usadas na reação de reforma.

Amostra	1° Evento*		2° Evento*		3° Evento		4° Evento		5° Evento		Δm_T (%)
	Δm (%)	ΔT (°C)									
LN-C-S	1,00	25-50	1,20	340-480	11,05	525-660	0,65	660-700	2,15	700-775	11,65
LNM-1C-S	1,00	25-50	1,43	400-480	32,09	475-660	2,39	660-770	-	-	32,05
LNM-5C-S	1,00	25-50	4,08	125-480	13,21	510-660	2,55	660-770	-	-	10,68
LNM-9C-S	1,00	25-50	2,96	300-447	16,97	480-660	-	-	-	-	13,01

* ganho de massa, provavelmente devido a oxidação dos metais

De forma geral, os catalisadores usados apresentam variações de massa totais muito similares, exceto o catalisador LNM-1C-S. Pode-se observar que as amostras sem magnésio, e com valores intermediários desse metal, apresentaram perdas percentuais de massa pequenas e similares entre si.