



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

AKÁCIA VICTÓRIA SILVA DOS SANTOS

**ESTUDO DE CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DE ÓXIDOS DO
TIPO PEROVSKITA DE Ni, Nb E La APLICADOS NA REFORMA DO
METANO COM CO₂ EM PRESENÇA DE O₂**

Salvador
2020

AKÁCIA VICTÓRIA SILVA DOS SANTOS

ESTUDO DE CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DE ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITA DE Ni, Nb E La APLICADOS NA REFORMA DO METANO COM CO₂ EM PRESENÇA DE O₂

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Soraia Teixeira Brandão

Coorientador: Prof. Dr. Denilson dos Santos Costa

Salvador
2020

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

SANTOS, AKÁCIA VICTÓRIA SILVA DOS
ESTUDO DE CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DE ÓXIDOS
DO TIPO PEROVSKITA DE Ni, Nb E La APLICADOS NA
REFORMA DO METANO COM CO₂ EM PRESENÇA DE O₂ / AKÁCIA
VICTÓRIA SILVA DOS SANTOS. -- SALVADOR - BA, 2020.
100 f. : il

Orientadora: SORAIA TEIXEIRA BRANDÃO.
Coorientador: DENILSON SANTOS COSTA.
Dissertação (Mestrado - QUÍMICA) -- Universidade
Federal da Bahia, INSTITUTO DE QUÍMICA, 2020.

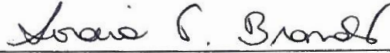
1. Reforma do metano. 2. RMCO. 3. Perovskita. 4.
Nióbio. I. BRANDÃO, SORAIA TEIXEIRA. II. COSTA,
DENILSON SANTOS. III. Título.

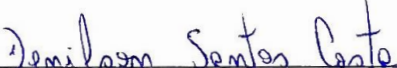
TERMO DE APROVAÇÃO

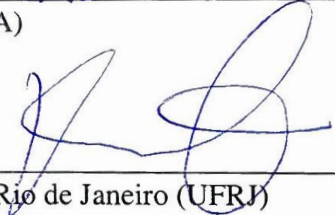
AKÁCIA VICTÓRIA SILVA DOS SANTOS


“ESTUDO DE CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DE ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITA DE Ni, Nb E La APLICADOS NA REFORMA DO METANO COM CO₂ EM PRESENÇA DE O₂”

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

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

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

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

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

Salvador, 08 de janeiro de 2020.

*À minha avó, Maria de São Pedro, que sempre
acompanhou todos os meus passos, me dando amor
e carinho, e que foi para perto de Deus quando eu
estava realizando a escrita deste trabalho.*

*À minha mãe, Isabel, que me deu e me dá coragem e
força para seguir em frente.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença, amor e cuidado constantes, por ser o sustento da minha vida.

À minha mãe, Isabel, por todo amor, cuidado e dedicação, por sempre acreditar nos meus sonhos e por ser minha inspiração para seguir sempre em frente.

Ao meu pai, Rosalvo, por todo amor e dedicação e por sempre acreditar nos meus sonhos.

Aos meus irmãos, Ana e Victor, e à minha madrinha, Gal, por estarem sempre ao meu lado, me apoiando e torcendo por mim.

A todos meus familiares, pela torcida e apoio.

À Professora Soraia Brandão, uma pessoa incrível, pelo acolhimento e incentivo e por todo o suporte e atenção dados durante a realização deste trabalho.

Ao Professor Denilson, pelo acompanhamento em todos os momentos deste trabalho, pela orientação atenta, sincera e cuidadosa, pela amizade que construímos no último ano, por TUDO!

A Ícaro, por ser, ao mesmo tempo, o melhor parceiro de laboratório, de estudos e de vida que poderia existir. Agradeço pelo amor, carinho, companheirismo e cuidado de sempre. Com você ao meu lado, as dificuldades são divididas e as alegrias são multiplicadas.

À Professora Adelaide Viveiros, por ter despertado em mim o amor pela Química Inorgânica, pela orientação durante a realização do estágio docente, por ser uma grande inspiração para mim. Agradeço pela amizade, atenção e apoio e sempre.

A todos os membros do Grupo de Catálise e Polímeros, pelo acolhimento e amizade, em especial a Talita e a Breno.

A Vilberto, pela disponibilidade e ajuda de sempre.

À minha eterna Professora de História, Maisa Paulo, que me incentivou e acreditou nos meus sonhos, quando eu ainda era uma estudante do ensino médio da rede estadual.

A todos os professores que contribuíram para minha formação.

À minha grande amiga Randra Kevelyn, por estar sempre disponível, seja para jogar conversa fora, seja para tirar minhas dúvidas de Português, ou para emprestar os livros de poesia e também os livros sobre escrita acadêmica.

Às minhas grandes amigas: Viviane e Raiane, pelo incentivo, torcida e companheirismo.

Aos grandes amigos que a UFBA me deu: Alcilene, Rosana, Tahyana, Valmore, Bruna e Iana, pela torcida, parceria e incentivo.

Ao CNPq, pela bolsa de estudo concedida.

“Quando perdemos o medo, parece que o coração ganha pés e passa a andar por nós, decidido. Já descobrimos tantas verdades e a nossa maior descoberta continua sendo a certeza de que ainda estamos no começo.”

Pedro Gabriel em
Ilustre Poesia: Eu me chamo Antônio

SANTOS, Akácia Victória Silva dos. **Estudo de catalisadores obtidos a partir de óxidos do tipo perovskita de Ni, Nb e La aplicados na reforma do metano com CO₂ em presença de O₂**. 100 f. il. 2020. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade federal da Bahia, Salvador, 2020.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo de catalisadores, obtidos a partir de precursores do tipo perovskita, de níquel, nióbio e lantânio, aplicados na reforma do metano com CO₂ em presença de O₂ (RMCO). As perovskitas de fórmula LaNiO₃ e LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O₃ foram sintetizadas pelo método citrato e caracterizadas por difração de raios X (DRX) e redução à temperatura programada sob atmosfera de H₂ (TPR-H₂). Os catalisadores obtidos após redução dos precursores sintetizados foram testados na RMCO, mediante reação superficial à temperatura programada (TPSR) e testes catalíticos de longa duração. Os TPSR foram realizados aplicando-se duas diferentes proporções de O₂ (CH₄:CO₂:O₂ = 4:2:1 e 4:2:1,5) e velocidade espacial de 2,33 mL.min⁻¹.mg⁻¹. Os testes catalíticos foram feitos na temperatura de 700 °C, também com duas diferentes proporções de O₂, aplicando-se a velocidade espacial de 2,33 mL.min⁻¹.mg⁻¹ e tiveram duração de 18h. Por meio das análises de DRX e TPR-H₂, foi possível concluir que, após redução dos precursores LaNiO₃ e LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O₃, foram obtidos, respectivamente, os catalisadores Ni/La₂O₃ (LANI10) e Ni/La₂O₃-LaNbO₄ (LANB05). Os perfis de TPSR indicaram que os catalisadores estudados são ativos na RMCO. Por meio dos dados dos testes catalíticos de longa duração, foi possível concluir que o catalisador contendo nióbio apresenta menores valores de conversão de CH₄ e CO₂ e de rendimento de H₂ e CO. Ao se utilizar a maior proporção de O₂, os catalisadores apresentaram maiores valores de conversão de CH₄ e rendimento a H₂, menores valores de conversão de CO₂ e menor propensão ao depósito de coque. O catalisador LANB05 apresentou menor propensão ao depósito de coque na superfície, quando comparado ao catalisador obtido a partir da perovskita LaNiO₃.

Palavras-chave: Reforma do metano. RMCO. Perovskita. Nióbio.

SANTOS, Akácia Victória Silva dos. **Study of catalysts obtained from perovskite precursors of Ni, Nb and La applied in the oxidative CO₂ reforming of methane.** 100 f. il. 2020. Master Dissertation – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade federal da Bahia, Salvador, 2020.

ABSTRACT

In this work, catalysts obtained from perovskite precursors of nickel, niobium and lanthanum applied in the oxidative CO₂ reforming of methane (OCRM) were studied. The LaNiO₃ and LaNi_{0.5}Nb_{0.5}O₃ perovskites were synthesized by the citrate method and characterized by X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction under H₂ atmosphere (TPR-H₂). The catalysts obtained after reduction of synthesized precursors were tested in the OCRM, by temperature-programmed surface reaction (TPSR) and long-term catalytic tests. The TPSR were performed by applying two different O₂ ratios (CH₄:CO₂:O₂ = 4:2:1 and 4:2:1.5) and spatial velocity of 2.33 mL.min⁻¹.mg⁻¹. The catalytic tests were carried out at 700 °C, also with two different O₂ proportions, applying a spatial velocity of 2.33 mL.min⁻¹.mg⁻¹ and lasting 18 hours. The XRD and TPR-H₂ analyzes showed that, after reducing the precursors LaNiO₃ and LaNi_{0.5}Nb_{0.5}O₃, the catalysts Ni/La₂O₃ (LANI10) and Ni/La₂O₃-LaNbO₄ (LANB05) were obtained, respectively. The TPSR graphs indicated that the catalysts studied are active in OCRM. Through long-term catalytic tests, it was concluded that the niobium catalyst shows lower conversion of CH₄ and CO₂ and lower H₂ and CO yield. By using a higher proportion of O₂, the catalysts show higher CH₄ conversion and H₂ yield, lower CO₂ conversion and lower coke deposition tendency. LANB05 catalyst showed lower surface coke deposit than the catalyst obtained from LaNiO₃ perovskite.

Keywords: Reforming of methane. OCRM. Perovskite. Niobium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração da obtenção de gás de síntese por meio da RMCO.....	18
Figura 2 – Distribuição das reservas provadas de gás natural nos anos 1998, 2008 e 2018.....	24
Figura 3 – Obtenção de diferentes produtos a partir do gás de síntese proveniente do gás natural.....	27
Figura 4 – Ilustração do processo de deposição de coque sobre a superfície de um catalisador.....	37
Figura 5 – Ilustração do processo de sinterização da fase ativa de um catalisador.....	37
Figura 6 – Elementos químicos relatados como sítio A e/ou B de um óxido tipo perovskita.....	41
Figura 7 – Ilustração da estrutura cúbica ideal de uma perovskita de fórmula ABO_3	42
Figura 8 – Obtenção de um gel a partir de um sol.....	43
Figura 9 – Etapa de condensação do processo sol-gel.....	45
Figura 10 – Ilustração do sistema catalítico Ni/La_2O_3 e $Ni/La_2O_3-LaNbO_4$ após regeneração.....	50
Figura 11 – Fluxograma do procedimento de síntese das perovskitas $LaNi_{1-x}Nb_xO_3$ ($x= 0,0; 0,5$).....	54
Figura 12 – Fluxograma do procedimento de síntese da substância $LaNbO_4$	55
Figura 13 – Esquema da unidade multipropósito utilizada para obtenção dos dados de TPR, TPSR e TPO.....	57
Figura 14 – Esquema de montagem do reator utilizado para realização dos TPR, TPSR e TPO.....	58
Figura 15 – Esquema de montagem do reator utilizado para realização dos testes catalíticos de longa duração.....	61
Figura 16 – Esquema simplificado dos testes catalíticos de longa duração realizados.....	61
Figura 17 – Curvas TG e DTG referentes ao precursor $LaNiO_3$	65
Figura 18 – Curvas TG e DTG referentes ao precursor $LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O_3$	66
Figura 19 – Difractogramas referentes aos precursores $LaNiO_3$ e $LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O_3$	67
Figura 20 – Difractograma referente à substância Nb_2O_5	68

Figura 21 – Difratoograma referente à substância LaNbO_4	68
Figura 22 – Perfis de redução em atmosfera de H_2 dos precursores LaNiO_3 (a) e $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (b).	69
Figura 23 – Perfil de TPR- H_2 da espécie LaNbO_4	72
Figura 24 – Difratoogramas dos catalisadores LANI10 (a) e LANB05 (b).....	73
Figura 25 – Ilustração da obtenção dos sistemas catalíticos LANI10 e LANB05.....	73
Figura 26 – Perfil de TPSR em presença do catalisador LANI10 – $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ (4:2:1).....	75
Figura 27 – Perfil de TPSR em presença do catalisador LANB05 – $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ (4:2:1).....	76
Figura 28 – Perfil de TPSR em presença do catalisador LANI10 – $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ (4:2:1,5).....	77
Figura 29 – Perfil de TPSR na presença do catalisador LANB05 – $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ (4:2:1).....	78
Figura 30 – Perfil de TPSR na RMCO em ausência de catalisador.....	80
Figura 31 – Conversão de CH_4 dos catalisadores LANI10 e LANB05 na RMCO – $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ (4:2:1 e 4:2:1,5).....	81
Figura 32 – Conversão de CO_2 dos catalisadores LANI10 e LANB05 na RMCO – $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ (4:2:1 e 4:2:1,5).....	83
Figura 33 – Rendimento de H_2 dos catalisadores LANI10 e LANB05 na RMCO – $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ (4:2:1 e 4:2:1,5).....	84
Figura 34 – Rendimento de CO dos catalisadores LANI10 e LANB05 na RMCO – $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ (4:2:1 e 4:2:1,5).....	85
Figura 35 – Razão H_2/CO dos catalisadores LANI10 e LANB05 na RMCO – $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ (4:2:1 e 4:2:1,5).....	86
Figura 36 – Perfis de TPO dos materiais recuperados após teste catalítico.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição percentual do gás natural proveniente de três reservatórios localizados ao redor do mundo.....	23
Tabela 2 – Poluentes emitidos durante queima dos principais combustíveis fósseis.....	25
Tabela 3 – Razões estequiométricas H/C e O/C dos reagentes da RVM, RSM, OPM e RMCO.	36
Tabela 4 – Reagentes utilizados durante os procedimentos experimentais, seus respectivos fabricantes e informações sobre pureza.....	52
Tabela 5 – Códigos que identificam os catalisadores obtidos a partir dos precursores sintetizados.	59
Tabela 6 – Relação entre as temperaturas máximas dos principais eventos de redução observados nos perfis de TPR-H ₂ e as equações das reações ocorridas.....	71
Tabela 7 – Tamanho médio de cristal de níquel dos catalisadores LANI10 e LANB05.....	74
Tabela 8 – Temperaturas iniciais das reações de combustão total do metano e de formação do gás de síntese observadas nos gráficos de TPSR.	79
Tabela 9 – Dados de área do sinal de CO ₂ em função da temperatura obtidos a partir oxidação dos materiais recuperados após testes catalíticos.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG – Análise Termogravimétrica

DRX – Difração de Raios X

OPM – Oxidação Parcial do Metano

RMCO – Reforma do Metano com CO₂ em presença de O₂

RSM – Reforma Seca do Metano

RVM – Reforma a Vapor do Metano

Syngas – Gás de síntese

TPO – Oxidação à Temperatura Programada

TPR-H₂ – Redução à Temperatura Programada sob atmosfera de H₂

TPSR – Reação Superficial à Temperatura Programada

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	17
1 INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVOS.....	21
1.1.1 Objetivo Geral	21
1.1.2 Objetivos Específicos	21
CAPÍTULO 2	22
2 REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1 METANO: PRINCIPAL COMPONENTE DO GÁS NATURAL.....	23
2.2 OBTENÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DO METANO.....	26
2.2.1 Reforma a Vapor do Metano	27
2.2.2 Reforma Seca do Metano	28
2.2.3 Oxidação Parcial do Metano	30
2.2.4 Outras formas de converter metano em gás de síntese	30
2.3 REFORMA DO METANO COM CO ₂ EM PRESENÇA DE O ₂	31
2.3.1 Aspectos termodinâmicos	32
2.3.2 Mecanismos de reação	33
2.3.3 Desativação de catalisadores	35
2.3.3.1 <i>Deposição de coque</i>	35
2.3.3.2 <i>Sinterização</i>	37
2.3.4 Diferentes proporções de O₂ na RMCO	38
2.3.5 Catalisadores de níquel aplicados na RMCO	39
2.4 PEROVSKITAS.....	40
2.4.1 Métodos de síntese dos óxidos do tipo perovskita	43
2.4.1.1 <i>Método sol-gel</i>	43
2.4.2. Perovskitas como precursores catalíticos	46
2.5 NIÓBIO.....	48
2.5.1 Características Gerais	48
2.5.2 Nióbio em catálise heterogênea	48
CAPÍTULO 3	51
3 MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1 SÍNTESE DOS PRECURSORES CATALÍTICOS.....	52
3.1.1 Síntese do precursor catalítico LaNiO₃	53

3.1.2 Síntese do precursor catalítico $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$	53
3.2 SÍNTESE DA SUBSTÂNCIA LaNbO_4	54
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS.....	56
3.3.1 Análises Termogravimétricas (ATG)	56
3.3.2 Análise de Difração de Raios X (DRX)	56
3.3.3 Redução à Temperatura Programada sob atmosfera de H_2 (TPR-H_2)	57
3.4 AVALIAÇÕES CATALÍTICAS.....	58
3.4.1 Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)	59
3.4.2 Testes Catalíticos de Longa Duração	59
3.5 CARACTERIZAÇÃO APÓS AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	62
3.5.1 Oxidação à temperatura programada (TPO)	62
CAPÍTULO 4	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS.....	64
4.1.1 Análises Termogravimétricas (ATG)	64
4.1.2 Análises de Difração de Raios X (DRX)	66
4.1.2.1 <i>Difratogramas dos precursores LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$</i>	66
4.1.2.2 <i>Difratogramas das substâncias Nb_2O_5 e LaNbO_4</i>	67
4.1.3 Redução à Temperatura Programada sob atmosfera de H_2 (TPR-H_2)	69
4.1.4 Análises de difração de raios X após redução dos precursores catalíticos	72
4.2 AVALIAÇÕES CATALÍTICAS.....	74
4.2.1 Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)	74
4.2.1.1 <i>TPSR: sistema LANI10 com a proporção $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 4:2:1$</i>	74
4.2.1.2 <i>TPSR: sistema LANB05 com a proporção $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 4:2:1$</i>	76
4.2.1.3 <i>TPSR: sistema LANI10 com a proporção $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 4:2:1,5$</i>	77
4.2.1.4 <i>TPSR: sistema LANB05 com a proporção $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 4:2:1,5$</i>	78
4.2.1.5 <i>TPSR na RMCO em ausência de catalisador</i>	79
4.2.2 Testes Catalíticos de Longa Duração	80
4.2.2.1 <i>Avaliação das Conversões de CH_4 e CO_2</i>	80
4.2.2.2 <i>Avaliação dos Rendimentos de H_2 e CO</i>	83
4.2.2.3 <i>Avaliação da Razão H_2/CO</i>	85
4.3 CARACTERIZAÇÃO APÓS AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	86

4.3.1 Oxidação à temperatura programada (TPO)	86
CAPÍTULO 5.....	89
5 CONCLUSÕES.....	90
CAPÍTULO 6.....	92
6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
REFERÊNCIAS.....	94

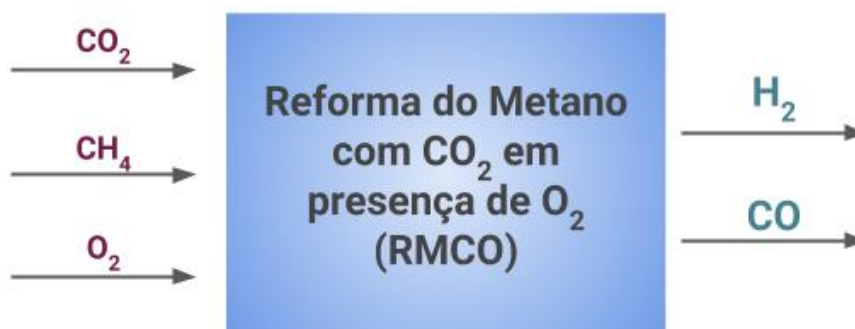
Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

Em anos recentes, tem havido um crescente interesse no desenvolvimento de tecnologias capazes de converter o gás natural em produtos de maior valor agregado e mais facilmente transportáveis (VISWANATHAN, 2017). O metano, presente em grande quantidade no gás natural, pode ser convertido diretamente ao produto de interesse (via direta de conversão do metano) ou pode ser convertido em gás de síntese para posterior obtenção do produto desejado (via indireta de conversão do metano) (ROSS, 2019). O gás de síntese é uma mistura de composição variável formada pelos gases hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). Essa mistura pode servir como reagente em diferentes processos como, por exemplo, na síntese de hidrocarbonetos líquidos e metanol (VISWANATHAN, 2017).

Existem três principais processos para conversão do metano em gás de síntese. Esses processos são: Reforma a Vapor do Metano (RVM); Reforma Seca do Metano (RSM) e Oxidação Parcial do Metano (OPM) (CHANG et al., 2010). A crescente busca por processos mais eficientes para conversão de metano em gás de síntese tem levado ao desenvolvimento de diferentes tecnologias. Muitos desses diferentes processos consistem na união de duas ou das três reações citadas (RVM, RSM, OPM). Nesse contexto está inserida a Reforma do Metano com CO_2 em presença de O_2 (RMCO), considerada a união da RSM e OPM. Conforme ilustrado na Figura 1, por meio da RMCO é possível obter gás de síntese a partir dos gases metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e oxigênio (O_2) (AL-FATESH, 2018).

Figura 1 – Ilustração da obtenção de gás de síntese por meio da RMCO.



A maioria dos estudos são realizados aplicando-se a proporção molar padrão dos reagentes da RMCO, que é igual a 4:2:1 ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$). A OPM é uma reação exotérmica, ao passo que a RSM é uma reação endotérmica. Assim, a adição do O_2 à RSM compensa parte da energia requerida durante o processo e facilita-o termodinamicamente (AL-FATESH, 2018). Nessa perspectiva, surge o seguinte questionamento: a adição de uma proporção de O_2 maior que a tipicamente aplicada pode contribuir para o alcance de melhores resultados na obtenção de gás de síntese por meio da RMCO? Esse é um dos questionamentos que espera-se responder no presente trabalho, mediante realização de avaliações catalíticas aplicando-se a proporção molar padrão dos reagentes da RMCO e também a proporção molar igual a 4:2:1,5 ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$).

Normalmente, catalisadores de metais nobres suportados em óxidos são aplicados nas reações de reforma do metano. Esses catalisadores apresentam alta seletividade e atividade, mas, em contrapartida, possuem altos custos (ARORA; PRASAD, 2016). Ao passo que catalisadores de níquel (Ni) têm menor custo associado e também se mostram ativos e seletivos nesses processos. Porém, catalisadores de Ni tendem a desativar ao decorrer da reação devido ao depósito de coque na superfície (OEMAR; HIDAJAT; KAWI, 2015). Nesse âmbito, os óxidos do tipo perovskita surgem como alternativa para superação desse inconveniente.

A utilização de perovskitas como precursores catalíticos permite a obtenção de partículas da fase ativa mais dispersas no suporte, o que contribui para menor tendência à desativação por deposição de coque (VALDERRAMA et al., 2013). A perovskita LaNiO_3 é amplamente aplicada em reações de reforma do metano e, no geral, excelentes resultados são obtidos (PEREÑÍGUEZ et al., 2010; GOMES et al., 2019). Em vista disso, advém o seguinte questionamento: a substituição parcial do Ni por Nb na perovskita LaNiO_3 pode gerar um catalisador com melhor desempenho frente à RMCO? Essa é outra pergunta que espera-se responder com este estudo, no qual foram aplicados precursores catalíticos do tipo perovskitas de fórmula $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,5$) na RMCO. A utilização do Nb é um dos pontos interessantes deste estudo, visto que a literatura tem exemplos de perovskitas contendo nióbio aplicadas como precursores catalíticos em outras reações de reforma do metano (ALVAREZ et al., 2011; COSTA et al., 2018), mas carece de trabalhos envolvendo catalisadores contendo nióbio, obtidos a partir de perovskitas, aplicados na RMCO.

Em síntese, este trabalho propõe o estudo de catalisadores oriundos de precursores do tipo perovskitas de fórmula $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,5$) aplicados na reforma do metano com CO_2 frente a duas diferentes proporções de O_2 ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 4:2:1$ e $4:2:1,5$).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral realizar o estudo da aplicação de catalisadores obtidos a partir de óxidos do tipo perovskita de lantânio, níquel e nióbio na reforma do metano com CO₂ frente a duas diferentes proporções de O₂ (CH₄:CO₂:O₂ = 4:2:1 e 4:2:1,5).

1.1.2 Objetivos Específicos

São objetivos específicos deste estudo:

- Sintetizar e caracterizar os precursores catalíticos do tipo perovskita de fórmulas químicas LaNiO₃ e LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O₃.
- Investigar quais sistemas catalíticos são formados após redução dos precursores sintetizados.
- Avaliar a atividade e estabilidade dos sistemas obtidos a partir dos precursores LaNiO₃ e LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O₃ frente à Reforma do Metano com CO₂ em presença de O₂, aplicando-se duas diferentes proporções CH₄:CO₂:O₂.
- Analisar a propensão dos catalisadores ao depósito de coque na superfície.

Capítulo 2

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 METANO: PRINCIPAL COMPONENTE DO GÁS NATURAL

O metano é um gás incolor formado por moléculas de fórmula química CH_4 . É o hidrocarboneto mais abundante na atmosfera terrestre e um dos principais gases causadores do efeito estufa (BADR; PROBERT; O'CALLAGHAN, 1992). Esse hidrocarboneto é também o principal componente do gás natural, uma mistura gasosa que, além do metano, contém etano e, em menor quantidade, propano. Espécies diferentes de hidrocarbonetos também são encontradas em baixas proporções, a exemplo de CO_2 e N_2 (SPEIGHT, 2007; VISWANATHAN, 2017).

A constituição do gás natural não é constante, visto que varia de acordo com o reservatório de origem (BAHIAGÁS, 2005; VISWANATHAN, 2017). Valores de composição percentual do gás natural proveniente de três diferentes reservatórios localizados ao redor do mundo são apresentados na Tabela 1.

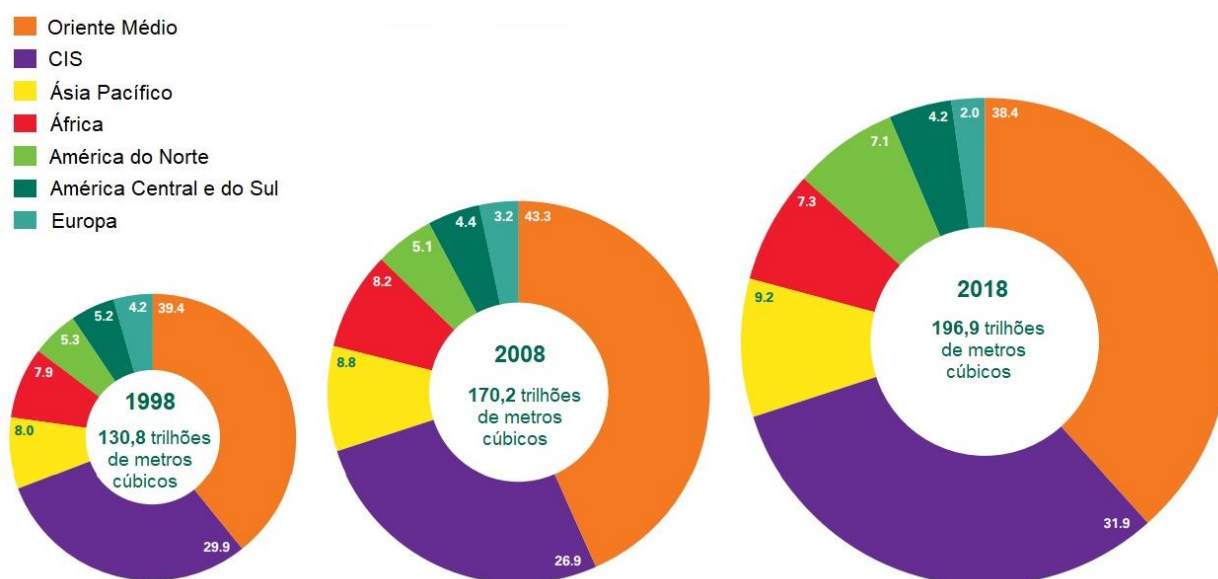
Tabela 1 – Composição percentual do gás natural proveniente de três reservatórios localizados ao redor do mundo.

Substância	Brasil	Canadá	Irã
Metano	88,84	95,00	98,64
Etano	8,64	3,20	0,59
$\text{C}_3\text{-C}_6$	0,21	0,28	0,29
N_2	0,90	1,00	0,43
CO_2	1,41	0,50	0,05
O_2	-	0,02	-
Fonte	BAHIAGÁS, 2005	AREGBE, 2017	FARZANEH-GORD; HASHEMI; SADI, 2007

Com relação à origem, o gás natural pode ser classificado de duas diferentes formas: associado, encontrado misturado ao petróleo, e não-associado, encontrado livre do petróleo. Normalmente, observa-se que o gás natural não-associado apresenta maior teor de metano na composição quando comparado ao associado (SPEIGHT, 2007; VISWANATHAN, 2017).

Dados da *BP Statistical Review of World Energy* (2019) mostram que as reservas mundiais provadas¹ de gás natural atingiram a marca de 196,9 trilhões de metros cúbicos em 2018. Desse total, 0,4 trilhões de metros cúbicos (0,2%) encontram-se no Brasil. A Figura 2 mostra a distribuição, em porcentagem, das reservas de gás natural no mundo e a evolução no número de metros cúbicos de reservas mundiais de 1998, passando por 2008, até 2018.

Figura 2 – Distribuição das reservas provadas de gás natural nos anos 1998, 2008 e 2018.



Fonte: Adaptado de *BP Statistical Review of World Energy*, 2019.

¹ A *Society of Petroleum Engineers* (SPE) e o *World Petroleum Council* (WPC) definiram em 1997 como reservas provadas aquelas que, com base em dados geológicos e de engenharia, estima-se recuperar com elevado grau de certeza. Enquanto que as reservas prováveis são aquelas que há grande probabilidade (mais de 50%) de serem recuperadas. As reservas possíveis, porém, são aquelas que se acredita existirem, mas não há muita certeza sobre sua real existência (ROSS, 1997).

Por meio da Figura 2, observa-se um crescente aumento do volume em metros cúbicos de reservas provadas de gás natural ao redor do mundo. Ainda segundo dados da *BP Statistical Review of World Energy* (2019), concomitante ao aumento no número de reservas provadas e também na produção, verifica-se o crescimento do consumo de gás natural em torno do mundo.

Atualmente, o gás natural é a terceira maior fonte de energia global, o que pode ser explicado devido à sua grande disponibilidade e por ser uma fonte de energia mais limpa quando comparada a outros combustíveis fósseis devido à menor emissão de gases poluentes durante queima desse combustível (HOSSEINI; DINCER; OZBILEN, 2018). A Tabela 2 indica valores típicos de emissão de poluentes relacionados aos principais combustíveis fósseis. Por meio dos dados mostrados na tabela, é possível verificar que o gás natural apresenta os menores níveis de emissão de praticamente todos os poluentes listados.

Tabela 2 – Poluentes emitidos durante queima dos principais combustíveis fósseis.

Poluente	Gás Natural	Petróleo	Carvão
Dióxido de carbono	117000	164000	208000
Monóxido de carbono	40	33	208
Óxido nítrico	92	448	457
Dióxido de enxofre	1	1122	2591
Material particulado	7	84	2744

Os valores estão apresentados em parte por bilhão de BTU (1 BTU = 252,2 calorias).
Fonte: Adaptado de Viswanathan, 2017.

Na indústria, além de ser utilizado como fonte de energia, o gás natural é aplicado como matéria prima em numerosos processos (VISWANATHAN, 2017). Isso porque o metano, presente em grande quantidade no gás natural, pode ser convertido em diferentes produtos. O metanol, por exemplo, pode ser formado por meio da

reação do metano com o oxigênio, enquanto que a reação do metano com óxido nítrico gera como produto o formaldeído (ROSS, 2019).

O processo de conversão imediata do metano no produto de interesse é chamado de via direta de conversão do metano. Em contrapartida, a via indireta consiste na conversão do metano em gás de síntese, para posterior obtenção do produto desejado. A via indireta é mais comumente utilizada pois fornece maiores rendimentos. Por outro lado, a produção do gás de síntese consiste em uma etapa com altos custos associados (SOUZA-AGUIAR; APPEL; MOTA, 2005). Nesse âmbito, insere-se a busca por tecnologias eficientes e economicamente mais viáveis para conversão de metano em gás de síntese.

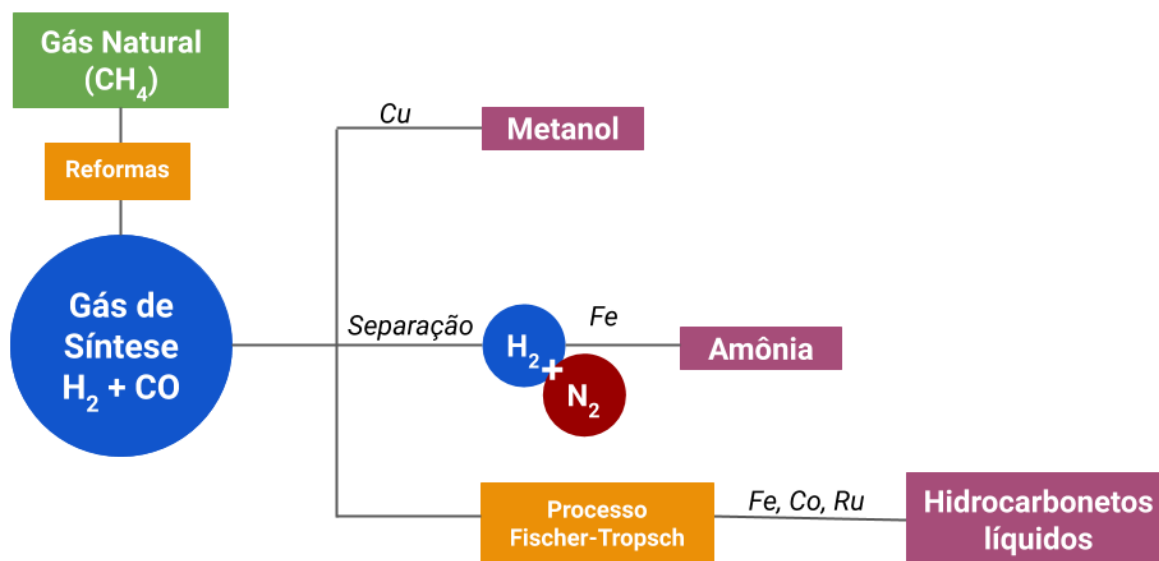
2.2 OBTENÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DO METANO

O gás de síntese (também conhecido como *syngas*) é uma mistura, de composição variável, composta pelos gases H_2 e CO . Essa mistura foi descoberta em 1780 por Felice Fontana ao perceber a formação de um gás combustível ao se passar vapor de água sobre carbono a temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (GEITEL, 1900).

Inicialmente, a mistura de H_2 e CO foi chamada de gás de água, mas, no início do século XX, quando passou a ser utilizada para a síntese de hidrocarbonetos, a mistura foi nomeada gás de síntese (BELLONI, 2008).

Atualmente, o gás de síntese é largamente utilizado como reagente em diferentes reações. Por meio do processo Fischer-Tropsch, no qual ocorre a síntese de hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese, é possível obter diferentes materiais, como gasolina, ceras e diesel (LAPPAS; HERACLEOUS, 2016). O gás de síntese também pode ser utilizado para a obtenção do metanol (HANSEN; NIELSEN, 2008). Além disso, o H_2 proveniente do *syngas* associado ao N_2 são os reagentes necessários para produção de amônia (ALBERS; LENNON; PARKER, 2017). A Figura 3 ilustra um esquema da obtenção de metanol, amônia e hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese oriundo do metano presente no gás natural.

Figura 3 – Obtenção de diferentes produtos a partir do gás de síntese proveniente do gás natural.



A transformação do metano em produtos de maior valor e mais facilmente transportáveis é bastante interessante. No entanto, para obtenção do produto desejado, é necessária a utilização do gás de síntese com razão H_2/CO específica. A razão H_2/CO é definida de acordo com a reforma do metano e com as condições reacionais aplicadas. Os três principais processos catalíticos de transformação do metano em gás de síntese são: reforma a vapor, reforma seca e oxidação parcial. Esses métodos serão detalhados a seguir.

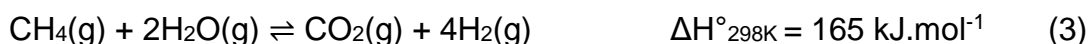
2.2.1 Reforma a Vapor do Metano

A Reforma a Vapor do Metano (RVM) é o processo convencional aplicado na indústria para formação de gás de síntese (RAMOS et al., 2011; WU et al., 2013). O processo consiste na reação entre metano e vapor de água para formação de gás de síntese, conforme representado pela Equação 1. Normalmente, catalisadores de Ni ou de metais nobres (Ru, Rh, Pd, Ir e Pt) suportados em óxidos metálicos são aplicados no processo (BEURDEN, 2004; WU et al., 2013).



Como pode ser observado por meio do valor de ΔH° , a reação de formação de *syngas* a partir de vapor de água e metano é altamente endotérmica (WU et al., 2013). Assim, em razão do seu caráter endotérmico, a RVM necessita de altas temperaturas para ocorrer (BEURDEN, 2004). No entanto, pesquisadores têm buscado desenvolver formas de realizar a RVM a baixas temperaturas (ROH; JUN, 2009; ANGELI; PILITSIS; LEMONIDOU, 2015; KHO; SCOTT; AMAL, 2016).

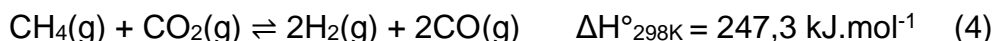
Além da reação de formação do gás de síntese, outras reações ocorrem paralelamente durante o processo da RVM. Duas dessas reações são representadas pelas equações 2 e 3 (BEURDEN, 2004). A reação representada pela Equação 3 é conhecida como reação de deslocamento gás-água.



Levando em consideração as três equações mostradas (1, 2 e 3), é possível notar a formação de altas taxas de H_2 durante o processo. E, portanto, o gás de síntese obtido a partir da RVM pode ser usado em operações onde grandes concentrações de gás hidrogênio são necessárias, como, por exemplo, na síntese de amônia (CHEREMISINOFF; ROSENFELD, 2010).

2.2.2 Reforma Seca do Metano

Por meio da Reforma Seca do Metano (RSM), é possível produzir gás de síntese a partir de metano e dióxido de carbono, conforme mostrado na Equação 4.



Diferentes tipos de catalisadores são relatados na literatura para a RSM, mas os mais comuns são catalisadores de Ni suportado em variados óxidos metálicos (ARORA; PRASAD, 2016). A principal vantagem desta reação é o consumo dos dois principais gases causadores do efeito estufa para produção de gás de síntese (MONDAL et al., 2016). Ademais, a razão teórica de H₂/CO do *syngas* produzido é 1, considerada uma das razões adequadas para utilização no processo de Fischer-Tropsch (GINSBURG et al., 2005).

Por outro lado, a RSM é ainda mais endotérmica que a RVM e, por isso, necessita de temperaturas ainda mais altas para ocorrer (MONDAL et al., 2016). Em decorrência disso, o emprego em escala industrial dessa reação é dificultado (GINSBURG et al., 2005).

Outro inconveniente da RSM é a deposição de carbono na superfície do catalisador ao decorrer do processo, que provavelmente ocorre por meio de duas reações paralelas: a reação de decomposição do metano e a reação de Boudouard (ARORA; PRASAD, 2016) representadas, respectivamente, pelas equações 5 e 6.



Estudos têm sido feitos no sentido da realização da RSM em temperaturas mais baixas (SOKOLOV et al., 2012; YABE et al., 2017; WANG et al., 2018) e da diminuição de deposição de carbono durante o processo (HAN et al., 2014; AL-DOGHACHI et al., 2016).

2.2.3 Oxidação Parcial do Metano

A Oxidação Parcial do Metano (OPM) é um outro processo por meio do qual é possível obter gás de síntese. Diferentemente dos dois outros processos de reforma do metano apresentados anteriormente (RVM e RSM), a OPM (Equação 7) é uma reação exotérmica e, por tanto, menores quantidades de energia são necessárias durante o processo (GUO et al., 2008).



Uma importante reação paralela que ocorre durante a OPM é a reação de combustão total do metano:



A OPM ocorre em presença de catalisadores de metais nobres, como Pt, Rh, Ir e Pd; e de metais não nobres, a exemplo de Ni e Co (AL-SAYARI, 2013). A razão H_2/CO do *syngas* obtido é 2, ideal para produção de metanol (SIANG et al., 2019).

2.2.4 Outras formas de converter metano em gás de síntese

Além das três principais reações citadas anteriormente (RVM, RSM e OPM), existem outros processos para formação de gás de síntese a partir do metano. Alguns exemplos são: a reforma autotérmica do metano, a tri-reforma do metano e a reforma do metano com CO_2 em presença de O_2 . Esses processos são a união de duas ou das três principais reações de reforma citadas anteriormente.

A reforma autotérmica consiste na produção de gás de síntese a partir dos gases reagentes CH_4 , H_2O e O_2 , assim sendo, é considerada a união da RVM e da OPM; é importante ressaltar que a adição do O_2 tem como objetivo compensar parte

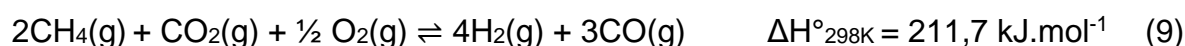
da energia requerida na RVM (CHANG et al., 2010). Já a tri-reforma do metano tem como reagentes os gases CH₄, H₂O, CO₂ e O₂, isso posto, pode ser classificada como a união das RVM, RSM e OPM (SONG; PAN, 2004). Por fim, a Reforma do Metano com CO₂ em presença de O₂ é a reação estudada neste trabalho e está discutida em maiores detalhes na próxima seção.

2.3 REFORMA DO METANO COM CO₂ EM PRESENÇA DE O₂

A reforma do metano com CO₂ em presença de O₂ (RMCO), também chamada de reforma *oxydry* do metano, consiste na reação do metano com os gases CO₂ e O₂ para formação de gás de síntese. A combinação desses reagentes para reforma do metano foi empregada pela primeira vez por Ashcroft e colaboradores (1991), em um estudo com catalisadores de Ni e de metais nobres (Pd, Ru, Rh e Ir) suportados em alumina.

Conforme discutido, respectivamente, nas subseções 2.2.2 e 2.2.3, a RSM é uma reação endotérmica e a OPM é exotérmica. À vista disso, a RMCO, além de utilizar como reagentes dois dos principais gases de efeito estufa (CH₄ e CO₂), é mais favorável termodinamicamente do que a reforma seca do metano (RSM) (AL-FATESH, 2018), uma vez que a energia liberada no processo da reação do metano com o oxigênio compensa em parte a energia requerida na reforma do metano com CO₂.

Sabendo que a entalpia é uma função de estado, é possível realizar o somatório das equações 4 e 7 para obter a equação química referente à RMCO (Equação 9):



Assim, a proporção molar típica da RMCO é 4:2:1 (CH₄:CO₂:O₂).

2.3.1 Aspectos termodinâmicos

A RMCO inclui um complexo apanhado de reações químicas (FOO, 2010). Além das reações representadas pelas equações 4, 7 e 9, mostradas na subseção anterior, a aplicação concomitante do O₂ e do CO₂ torna possível a ocorrência de um maior número de reações paralelas na RMCO do que na RSM ou OPM separadamente. Possíveis reações, algumas já citada em outras seções, são exibidas a seguir.

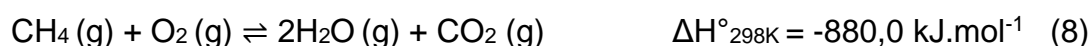
Decomposição do metano:



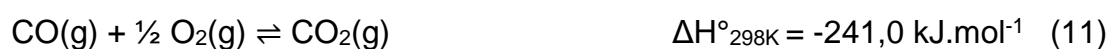
Reação de Boudouard:



Combustão total do metano:



Além das oxidações do H₂ (Equação 10) e CO (Equação 11):



E, devido à formação de água por meio das reações 8 e 10, é possível também as ocorrências das reações a seguir, nas quais a água é um dos reagentes:

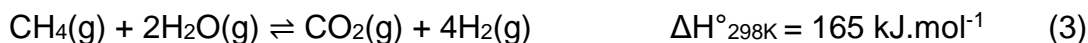
Reforma a vapor do metano:



Reação de deslocamento gás-água:



Formação de dióxido de carbono e hidrogênio a partir de metano e água:



Diante do exposto, é possível inferir que a adição do O₂ tem influência direta nos aspectos termodinâmicos da reação. Assim, é interessante investigar como a adição de diferentes proporções de O₂ interfere na ocorrência da RMCO, isso está mostrado na subseção 2.3.3.

2.3.2 Mecanismos de reação

Na literatura não é encontrado um mecanismo bem estabelecido para a RMCO. Mas, como já apontado, a RMCO consiste na união da RSM e da OPM, dessa forma, compreender os mecanismos desses dois processos pode proporcionar maior entendimento acerca de como ocorre a formação do gás de síntese a partir do metano por meio da RMCO.

Na literatura existem basicamente dois mecanismos propostos para a OPM. Uma proposta consiste no mecanismo em uma única etapa, no qual a formação do gás de síntese ocorre diretamente por meio da reação do metano com o oxigênio. A outra proposta é um mecanismo de duas etapas, onde primeiro ocorre a reação de combustão total do metano, formando água e dióxido de carbono e, posteriormente, ocorrem as reações do metano com as espécies formadas, em outras palavras: ocorrem a RVM e a RSM (WANG et al., 1996). Wang e colaboradores (1996) descreveram detalhadamente o mecanismo de obtenção de gás de síntese a partir da reação do oxigênio com o metano considerando as vias direta e indireta. Assim, ao decorrer do mecanismo são representadas, além da formação de gás de síntese, as formações das espécies H₂O e CO₂.

Tendo em vista a possibilidade de formação de água durante a RMCO, torna-se interessante também investigar o mecanismo associado à RVM. O mecanismo proposto por Rostrup-Nielsen e colaboradores (2002) aponta as etapas necessárias para obtenção de gás de síntese por meio da reação do metano com a água. No

mecanismo proposto é evidenciada a adsorção e ativação das moléculas CH₄ e H₂O, bem como formação e dessorção dos gases H₂ e CO.

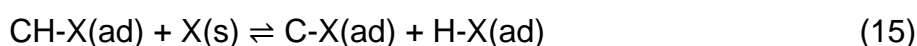
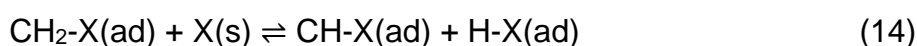
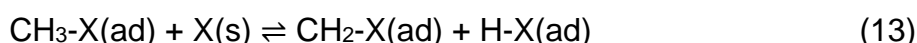
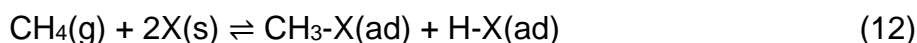
Por fim, Aparicio e colaboradores (2000) descreveram o mecanismo de obtenção de gás de síntese a partir da RSM. No mecanismo sugerido, são mostradas etapas de adsorção e ativação das moléculas CH₄ e CO₂ além da formação e dessorção das moléculas que compõem o gás de síntese.

Nos estudos citados, os mecanismos assemelham-se na etapa de ativação do metano, a qual consiste na quebra sequencial das quatro ligações C-H presentes na molécula CH₄.

Foo e colaboradores (2010) propuseram um mecanismo para a RMCO com base em estudos anteriores que aplicaram técnicas espectroscópicas e análises de reações superficiais (OSAKI et al., 1996; STEVENS e CHUANG, 2004; ERDOËHELYI et al., 1993 apud FOO et al., 2010). O mecanismo proposto é composto por diferentes etapas que podem ser encontradas nos mecanismos citados relacionados a OPM, RVM e RSM.

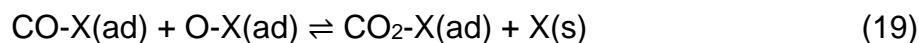
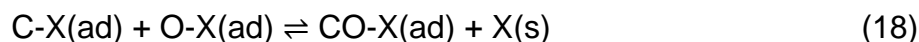
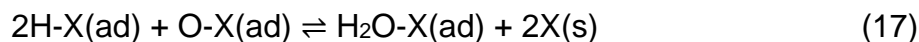
De forma semelhante, com base nos trabalhos citados, é possível propor um mecanismo para a RMCO que apresenta etapas de adsorção e ativação dos reagentes (CH₄, CO₂ e O₂), formação de água, e formação de gás de síntese a partir da OPM, RVM e RSM conforme ilustrado a seguir, por meio das equações 12-26.

(I) – Adsorção e ativação do metano (WANG ET AL., 1996; APARICIO ET AL., 2000; ROSTRUP-NIELSEN ET AL., 2002):

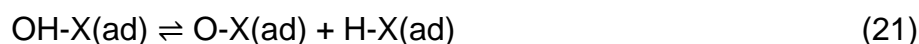
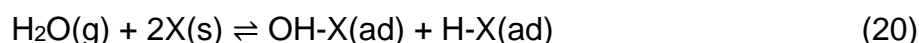


(II) – Adsorção e ativação do oxigênio, formação de água e dióxido de carbono adsorvidos (WANG ET AL., 1996):

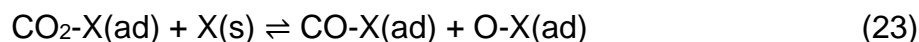




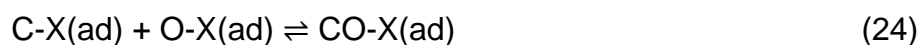
(III) – Adsorção e ativação da água (ROSTRUP-NIELSEN ET AL., 2002):



(IV) – Adsorção e ativação do CO₂ (APARICIO ET AL., 2000):



(V) - Formação das espécies H₂ e CO a partir de espécies formadas em I, II, III e IV, em outras palavras: ocorrência da OPM, RVM e RSM (WANG ET AL., 1996; APARICIO ET AL., 2000; ROSTRUP-NIELSEN ET AL., 2002):



Onde X representa o sítio ativo do catalisador.

2.3.3 Desativação de catalisadores

Durante os processos aos quais os catalisadores são submetidos, além das reações que conduzem aos produtos de interesse, podem ocorrer reações que os desativam ou diminuem suas atividades. A deposição de coque e a sinterização são exemplos de mecanismos de desativação de catalisadores.

2.3.3.1 Deposição de coque

A tendência à desativação por deposição de coque pode ser estimada com base nas razões estequiométricas H/C e O/C empregadas na alimentação, assim, a

taxa de deposição de coque na superfície do catalisador tem relação direta com a reação empregada. Quanto menor as razões H/C e O/C maior a possibilidade de deposição de coque (ABDULRASHEED et al., 2019). A Tabela 3 apresenta as razões H/C e O/C das reações citadas nas seções 2.2 e 2.3

Tabela 3 – Razões estequiométricas H/C e O/C dos reagentes da RVM, RSM, OPM e RMCO.

Reação	H/C	O/C	H/C + O/C
RVM	6	1	7
RSM	2	1	3
OPM	4	1	5
RMCO	2	1,5	3,5

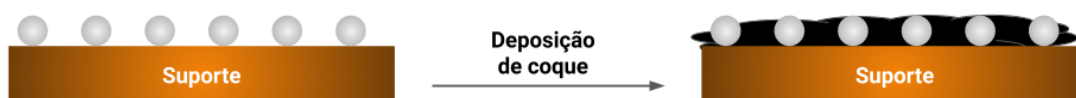
Como mostrado na Tabela 3, a reação que apresenta maior valor do somatório H/C + O/C é a RSM e, portanto, é a reação mais suscetível à formação de coque dentre as quatro. Seguida da RMCO, com o valor de somatório igual a 3,5. Esses valores demonstram que a adição do O₂ à RSM diminui a tendência de desativação do catalisador por deposição de coque. A RVM e a OPM apresentam menor propensão à desativação por deposição de coque pois a única fonte de carbono na alimentação é o gás metano.

Como já mostrado, existem reações paralelas que contribuem para a formação de coque e outras nas quais ocorre o consumo do coque formado. A taxa de desativação de um catalisador (r_d) pode ser avaliada por meio da diferença entre a taxa de reações de formação de coque (r_f) e a taxa de reações que conduzem ao consumo do coque, chamada de taxa de gaseificação (r_g) (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989; ABDULRASHEED et al., 2019), conforme mostrado na Equação 27.

$$r_d = r_f - r_g \quad (27)$$

Uma ilustração do processo de deposição de coque na superfície do catalisador é mostrada na Figura 4.

Figura 4 – Ilustração do processo de deposição de coque sobre a superfície de um catalisador.



2.3.3.2 Sinterização

A sinterização consiste no processo, induzido termicamente, que conduz ao aumento nos tamanhos das partículas dos catalisadores e à consequente diminuição da área específica (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). O processo de sinterização da fase ativa de um catalisador é ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Ilustração do processo de sinterização da fase ativa de um catalisador.



Existem dois diferentes modelos propostos para o processo de sinterização: 1) modelo de migração atômica e 2) modelo de migração de cristalito (FORZATTI; LIETTI, 1999; DERAZ, 2018; ABDULRASHEED et al., 2019). No modelo de migração atômica, a sinterização ocorre pela migração de átomos ou moléculas sobre a superfície do catalisador, esses átomos ou moléculas interagem, por meio de forças de van der Waals, com os cristalitos metálicos e, assim, ocorre o crescimento da partícula (DERAZ, 2018; ABDULRASHEED et al., 2019). Enquanto que no modelo de migração de cristalito os cristalitos metálicos migram sobre a superfície do catalisador e unem-se a outros cristalitos (DERAZ, 2018). Esses processos têm influência direta da interação metal-suporte e os dois mecanismos podem ocorrer simultaneamente (ABDULRASHEED et al., 2019).

2.3.4 Diferentes proporções de O₂ na RMCO

A maioria dos estudos envolvendo a RMCO são realizados utilizando-se a proporção molar típica dos reagentes mostrada na Equação 9, 4:2:1 (CH₄:CO₂:O₂). Em contrapartida, pesquisadores têm investigado a influência da adição de diferentes proporções de O₂ na RMCO.

Choudhary, Mondal e Choudhary (2006), utilizando catalisadores de Co, investigaram a influência de diferentes razões O₂/CH₄ na RMCO para conversão de metano. As diferentes proporções de O₂ não ocasionaram alterações significativas na conversão de metano. Por outro lado, foi observado um aumento considerável na relação H₂/CO, o que eles atribuíram à diminuição nas taxas de formação de CO devido à adição de maior quantidade de O₂ ao meio reacional. Os testes foram realizados na temperatura de 850 °C, a uma velocidade espacial de 46000 mL.g⁻¹.h⁻¹.

Resultados opostos foram obtidos por Foo e colaboradores (2010). Aplicando catalisadores bimetálicos de Ni e Co, eles avaliaram a influência da alimentação de seis diferentes valores de pressões parciais de O₂ (entre 0 e 20 kPa). Nesse estudo, foi observado que, quanto a maior pressão parcial de O₂ aplicada, maior a conversão de CH₄ obtida. Os testes catalíticos foram realizados nas temperaturas 550 °C, 650 °C, 750 °C e 850 °C, a uma velocidade espacial de 20000 mL.g⁻¹.h⁻¹. O aumento da temperatura da reação resultou em menor razão H₂/CO, o que os autores atribuíram ao favorecimento da RSM.

Outro estudo que gerou melhores resultados de conversão de metano ao se empregar maiores taxas de O₂ foi o realizado por Al-Fatesh e colaboradores (2011), utilizando catalisadores de Ni. Eles também observaram uma diminuição na formação de coque na superfície do catalisador ao se utilizar maiores proporções de O₂. Os testes foram realizados em três diferentes temperaturas: 600 °C, 700 °C e 800 °C. A razão H₂/CO aumentou com o aumento da porcentagem de O₂ na alimentação, os autores atribuíram esse resultado à predominância da reação de Boudouard (que consome CO) e também devido à ocorrência em maior extensão da reação de oxidação parcial do CH₄.

2.3.5 Catalisadores de níquel aplicados na RMCO

A maioria dos catalisadores aplicados nas diferentes reações de reforma do metano são baseados em metais nobres suportados em diferentes óxidos metálicos, mas, devido ao menor custo, catalisadores suportados de metais não nobres estão sendo explorados (AL-SAYARI, 2013; ARORA; PRASAD, 2016). No entanto, os catalisadores de metais não nobres, como o Ni, normalmente exibem menor atividade e maior tendência à desativação por deposição de carbono na superfície (OEMAR; HIDAJAT; KAWI, 2015). Para superar esses inconvenientes, diferentes estratégias para desenvolvimento desses catalisadores têm sido buscadas, em termos de diferentes precursores e suportes e adição de promotores. A seguir são citados diferentes estudos utilizando catalisadores contendo Ni aplicados na RMCO.

Li, Qian e Wang (2015) realizaram um estudo utilizando catalisadores de Ni suportados em sílica modificados por agentes orgânicos, onde o suporte de sílica foi pré-tratado com etilenoglicol e o ácido cítrico foi usado na solução de impregnação para sintetizar os catalisadores. A utilização do etilenoglicol promoveu modificações na superfície do suporte, enquanto que a aplicação do ácido cítrico influenciou na dispersão do Ni na matriz de sílica. Assim, a adição desses agentes orgânicos contribuiu para maior dispersão de níquel no suporte devido a uma melhor interação química entre as partículas de Ni e a sílica. Os catalisadores obtidos por meio das modificações por agentes orgânicos mostraram-se ativos na RMCO e apresentaram maior atividade quando comparados aos catalisadores não modificados.

Li, Xu e Zhang (2013) também aplicaram catalisadores de Ni suportados em sílica, mas utilizaram Ce como promotor, eles avaliaram sistemas de fórmula genérica $\text{NiCe}_x/\text{SiO}_2$ ($x = 0,17; 0,50; 0,67; 0,84$). Os resultados de TPR- H_2 obtidos nesse estudo mostraram que os picos de redução transladaram para temperaturas mais altas à medida que maiores razões Ce/Ni foram aplicadas. Essas observações associadas a resultados de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X (DRX) permitiram concluir que a adição do cério promoveu a obtenção de partículas de níquel menores e mais dispersas no suporte. Em concordância com essas observações, o catalisador $\text{NiCe}_{0,84}/\text{SiO}_2$ mostrou-se estável durante as 6 horas de teste catalítico e forneceu maiores valores de seletividade a H_2 , de conversão a metano e de razão H_2/CO .

Catalisadores de Ni suportados em SiO_2 foram também utilizados por Guo e colaboradores (2008), eles, porém, realizaram a modificação do sistema catalítico com diferentes quantidades de Gd_2O_3 . Nesse estudo foi observado que a adição do Gd_2O_3 aumentou a capacidade de adsorção e ativação de CO_2 devido à formação de carbonatos na superfície do catalisador. Além disso, resultados de TPR- H_2 e DRX indicaram que a adição do Gd_2O_3 promoveu o aumento da interação Ni-suporte, o que melhorou a dispersão das partículas de níquel. Com relação ao desempenho catalítico, os catalisadores modificados com Gd_2O_3 exibiram maiores atividade e estabilidade na RMCO.

Semelhantemente aos catalisadores citados, os sistemas estudados no presente trabalho contêm níquel. No entanto, foram obtidos a partir de precursores óxidos do tipo perovskita. A utilização de perovskitas como precursores tem como objetivo se obter partículas de Ni cada vez menores e mais dispersas no suporte (PEREÑÍGUEZ, 2010). As perovskitas serão melhor abordadas na seção 2.4.

2.4 PEROVSKITAS

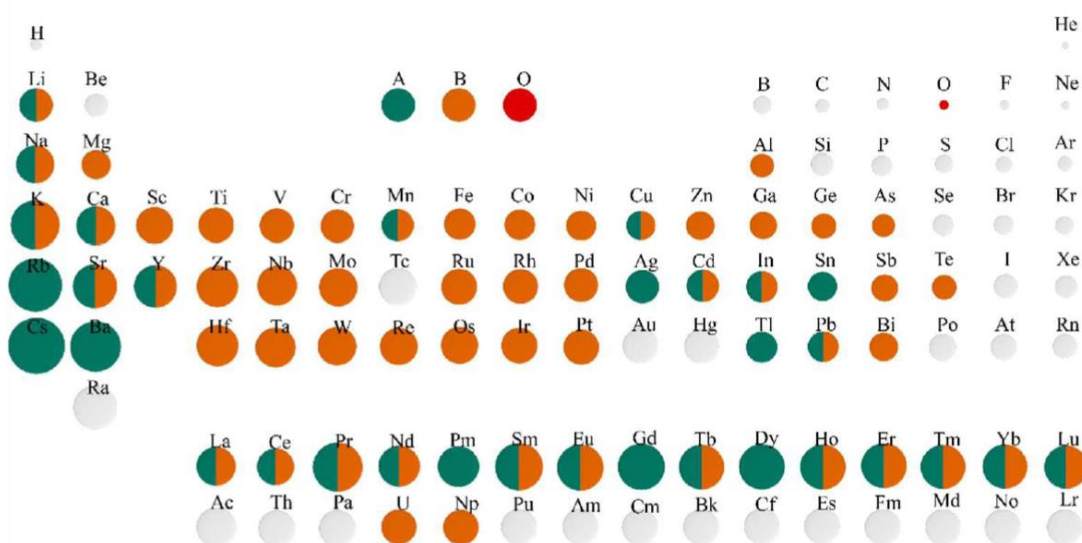
Originalmente, o termo perovskita refere-se ao óxido CaTiO_3 , descoberto em 1839 por Gustav Rose, nos Montes Urais da Rússia (ZHU et al., 2014; ASSIREY, 2019; FOWLIE, 2019). Posteriormente, observou-se que a partir da união de outros elementos, com diferentes tamanhos e números de oxidação, é possível obter estruturas cristalinas semelhantes à do CaTiO_3 (YIN et al., 2018).

Atualmente, são chamadas de perovskitas espécies químicas de fórmula geral ABX_3 onde A e B apresentam número de oxidação positivo e X apresenta número de oxidação negativo (YIN et al., 2018). Mais especificamente, os óxidos do tipo perovskita são aqueles que apresentam fórmula geral ABO_3 , onde, geralmente, o cátion A é um metal alcalino, alcalino-terroso e/ou um elemento terra rara e o cátion B é um metal de transição (FOWLIE, 2019).

Há uma grande variedade de perovskitas, de modo que já foram relatados 32 e 54 cátions de diferentes elementos ocupando, respectivamente, os sítios A e B (YIN et al., 2018), conforme ilustrado na Figura 6. Considerando os diferentes estados de

oxidação dos elementos, ainda segundo YIN e colaboradores (2018), em teoria, é possível que existam 2346 tipos de perovskitas de fórmula ABO_3 , das quais pelo menos 265 já foram sintetizadas. Considerando que os sítios A e B podem ser ocupados, cada um, por átomos de mais de um elemento, esses números devem ser ainda maiores.

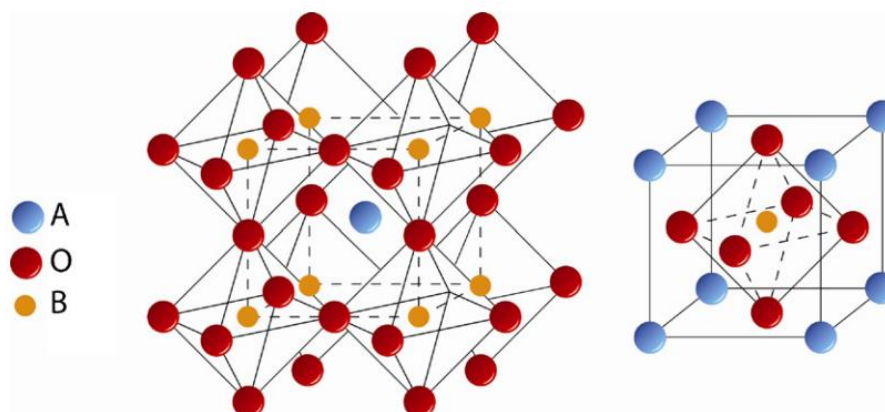
Figura 6 – Elementos químicos relatados como sítio A e/ou B de um óxido tipo perovskita.



Fonte: YIN et al., 2018

Estruturas ideais de óxidos tipo perovskita apresentam simetria cúbica (KUBICEK; BORK; RUPP, 2017) nas quais os cátions B (menores que A) ocupam os centros de octaedros, nos quais átomos de oxigênio ocupam os vértices, e os cátions A ocupam os centros de dodecaedros, cujos vértices semelhantemente são ocupados por átomos de oxigênio (CHRONEOS et al., 2010; KUBICEK; BORK; RUPP, 2017), conforme ilustrado na Figura 7. Assim, cada cátion A e B ligam-se, respectivamente a 12 e 6 átomos de oxigênio.

Figura 7 – Ilustração da estrutura cúbica ideal de uma perovskita de fórmula ABO_3 .



Fonte: CHRONEOS et al., 2010.

A definição de quais cátions podem ocupar os sítios A e B de uma perovskita não se dá de forma arbitrária. Goldschmidt (1926) estabeleceu uma relação (Equação 28) entre os raios dos cátions A, B e X (onde x para os óxidos refere-se ao oxigênio) e um fator t , conhecido como fator de Goldschmidt.

$$t = \frac{r_a + r_x}{\sqrt{2}(r_b + r_x)} \quad (28)$$

Uma perovskita cúbica ideal apresenta valor de $t=1$, mas pequenas variações no valor de t são toleráveis, de modo que o fator de Goldschmidt deve variar entre 0,75 e 1, isto é: $0,75 < t < 1$. Grandes desvios do valor $t=1$ podem ocasionar em diminuições na simetria da estrutura cristalina: de cúbica para ortorrômbica, romboédrica, tetragonal, triclínica ou monoclínica (KUBICEK; BORK; RUPP, 2017).

Devido à grande versatilidade, as perovskitas têm sido empregadas em estudos de diferentes áreas. No presente trabalho, óxidos do tipo perovskita foram utilizados como precursores catalíticos, aplicações desse tipo serão discutidas em detalhes na subseção 2.4.2.

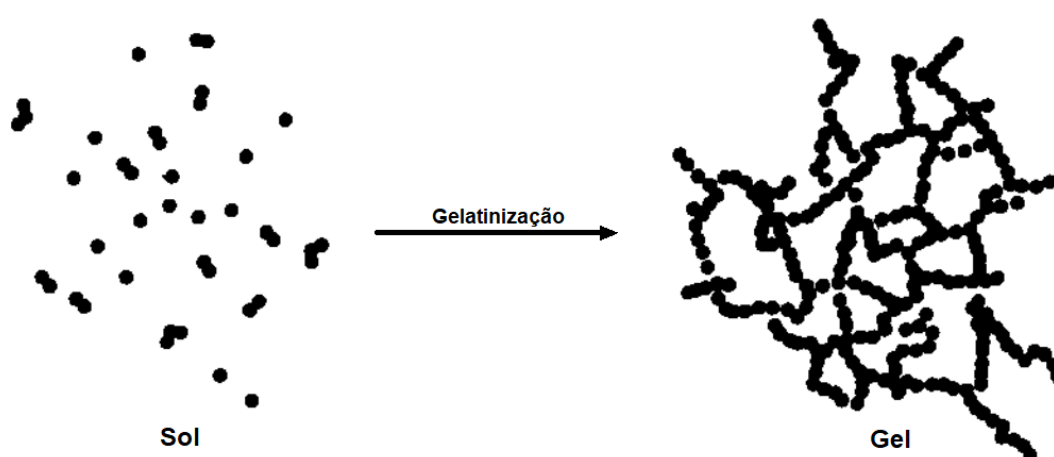
2.4.1 Métodos de síntese dos óxidos do tipo perovskita

Existem diferentes rotas para se realizar a síntese de perovskitas, incluindo a reação em estado sólido, coprecipitação, método sol-gel e síntese hidrotérmica. Sendo que os métodos mais convencionais para a síntese de óxidos mistos são o método de coprecipitação e o sol-gel (COUSIN e ROSS, 1990). A seguir o método sol-gel, utilizado no presente trabalho, é melhor detalhado.

2.4.1.1 Método sol-gel

O método sol-gel consiste na obtenção de um sistema tipo sol pra posterior obtenção de gel. Um sol é uma suspensão coloidal de partículas (1 a 100 nm) em um líquido, enquanto o gel é uma estrutura rígida, formada a partir da união das partículas coloidais, que imobiliza o líquido em seus interstícios. A transição sol-gel se dá pelo estabelecimento de ligações entre as espécies que compõem o sol, conforme ilustrado na Figura 8 (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). Por meio do método sol-gel é possível ter maior controle sobre a morfologia e o tamanho das partículas e, assim, obter sistemas mais homogêneos (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

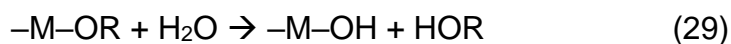
Figura 8 – Obtenção de um gel a partir de um sol.



Fonte: Adaptado de HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995.

As espécies que formam o sistema coloidal, chamadas de precursores, geralmente são metais arrodoados por ligantes (BRINKER; SCHERER, 1990), isto é, os precursores são compostos de coordenação. Frequentemente, os ligantes são radicais alcóxidos ou alquilas formados pela perda de um átomo de H por álcoois ou alcanos, respectivamente. As quatro etapas essenciais para síntese de sólidos por meio do método sol-gel são: 1) hidrólise, 2) condensação, 3) secagem e 4) calcinação (BRINKER; SCHERER, 1990; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995; ERTL; KNOZINGER; WEITKAMP, 1999; DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

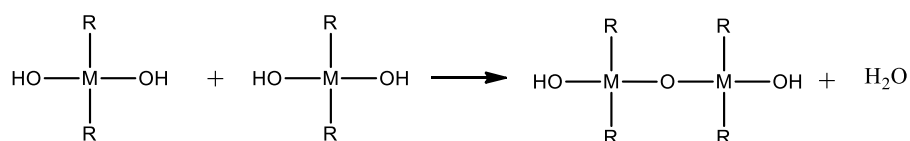
A etapa de hidrólise consiste na reação do composto de coordenação com moléculas de água. Utilizando-se como exemplo um precursor formado por um ligante alcóxido, a partir da reação de hidrólise a ligação $-M-OR$ é substituída por $-M-OH$ (BRINKER; SCHERER, 1990; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995), conforme ilustrado pela Equação 29:



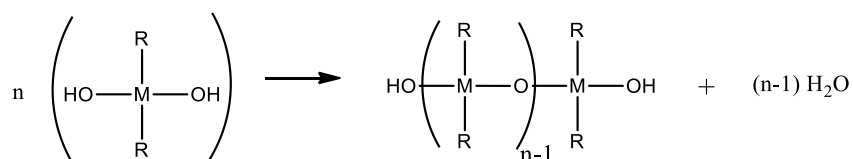
Posteriormente, ocorre a etapa de condensação, na qual as espécies formadas na etapa de hidrólise reagem em uma reação de polimerização durante a qual ocorre a formação de cadeias abertas e/ou cíclicas (BRINKER; SCHERER, 1990; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995), conforme demonstrado na Figura 9.

Figura 9 – Etapa de condensação do processo sol-gel.

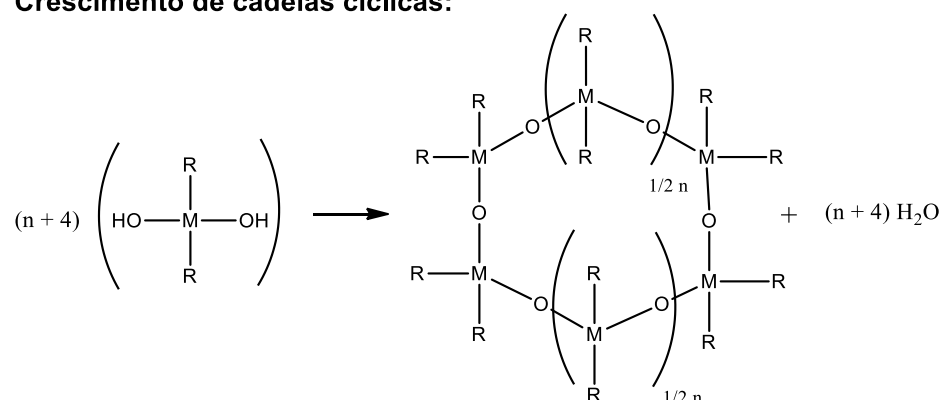
Formação de dímeros:



Crescimento de cadeias lineares:



Crescimento de cadeias cíclicas:



Fonte: Adaptado de BRINKER; SCHERER, 1990.

A etapa de secagem consiste na remoção do solvente para formação de um xerogel (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). Após secagem, é realizada uma calcinação. Geralmente, essa etapa ocorre em presença de um gás reativo (como ar, oxigênio ou hidrogênio), com o objetivo de queimar materiais orgânicos residuais e/ou oxidar ou reduzir a amostra. O tempo e a temperatura de calcinação variam de acordo com o material e a estrutura cristalina que se deseja obter, mas a utilização de alta temperatura e longo tempo leva à sinterização da amostra e consequente diminuição da área superficial. Portanto, as características dos produtos dependem de parâmetros como temperatura, taxa de aquecimento, tempo e atmosfera da calcinação (ERTL; KNOZINGER; WEITKAMP, 1999).

O processo sol-gel também pode ser realizado utilizando-se como ligante para formação do precursor um ácido polifuncional orgânico, a exemplo do ácido cítrico,

málico ou tartárico. Quando o ácido cítrico é utilizado, esse método de síntese é chamado citrato (COUSIN; ROSS,1990). O ácido cítrico é um ácido fraco triprótico e é um agente quelante eficaz para formação de precursores no método citrato. Em uma síntese típica por meio do método citrato, uma solução de sais metálicos é misturada com o ácido cítrico e a solução resultante é aquecida para formar um gel. Frequentemente, são adicionadas espécies básicas (como amônia ou etilenodiamina) para alterar o pH e favorecer a ligação do cátion ao agente quelante (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

Xu e colaboradores (2004) sintetizaram a perovskita $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ pelo método citrato. Para a realização da síntese, foi feita uma solução aquosa a partir dos reagentes $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e posteriormente o ácido cítrico foi adicionado. Pequenas quantidades da solução de amônia foram adicionadas para ajuste do pH. A solução foi desidratada a 80 °C e em seguida aquecimento a 150 °C para formação de um gel. O material foi calcinação a 650, 700 e 750 °C por 2h, posteriormente o sólido foi submetido a temperatura 1100-1250 °C, por 4h. A mesma perovskita foi sintetizada por meio de reação em estado sólido, a 1250 °C, por 4h, em atmosfera de ar. Os autores constataram que as perovskitas sintetizadas pelo método citrato apresentam partículas finas e homogêneas compostas apenas pela fase perovskita e, além disso, melhores propriedades condutoras do que as perovskitas sintetizadas pelo método de reação em fase sólida.

Gomes e colaboradores (2019) obtiveram perovskitas de fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,1; 0,2$) por meio do método citrato. As perovskitas obtidas foram aplicadas como precursores catalíticos na RSM e os catalisadores apresentaram atividades superiores ao do catalisador obtido a partir do precursor $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$, sintetizado pelo método de impregnação por via úmida. A realização de estudos semelhantes a esse, no qual perovskitas foram utilizadas como precursores catalíticos, é melhor detalhada na próxima subseção.

2.4.2. Perovskitas como precursores catalíticos

A utilização de óxidos do tipo perovskita como precursores possibilita a obtenção de partículas da fase ativa mais dispersas no suporte, o que contribui para

maior atividade e menor chance de desativação por deposição de coque (VALDERRAMA et al., 2013). Geralmente, após as perovskitas serem submetidas à redução, partículas metálicas provenientes do sítio B ficam distribuídas sobre um suporte formado por óxidos do sítio A (GOLDWASSER, 2005), de modo que a atividade catalítica é controlada pelo sítio B e a resistência do catalisador pelo sítio A (TALAIE et al., 2016). Um sistema desse tipo foi obtido por Pereñíguez e colaboradores (2010), onde o catalisador Ni/La₂O₃ foi gerado após redução da perovskita LaNiO₃. Os testes foram conduzidos na temperatura 800 °C, a uma velocidade espacial de 3x10⁵ L.h⁻¹.kg⁻¹. O catalisador obtido mostrou-se ativo na RVM, RSM e OPM, sendo que apresentou maior atividade na RSM.

Sistemas semelhantes e também mais complexos (nos quais o sítio B foi ocupado por cátions de diferentes elementos) foram estudados por Pietri e colaboradores (2001). Eles avaliaram o desempenho de catalisadores obtidos a partir de perovskitas de fórmula LaMO₃ (M = Ru, Mn, Ni) e também de fórmula LaRu_{1-x}Ni_xO₃ (x= 0,2; 0,4 e 0,6). Os testes catalíticos foram feitos na temperatura de 700 °C, a uma velocidade espacial de 24 L.h⁻¹.g⁻¹. O catalisador obtido a partir da perovskita LaRu_{0,8}Ni_{0,2}O₃ apresentou maior atividade, o que os autores atribuíram a uma maior dispersão da área metálica.

Posteriormente, Goldwasser e colaboradores (2003) realizaram um estudo, aplicando-se as mesmas temperatura e velocidade espacial utilizadas no trabalho de Pietri e colaboradores (2001), substituindo parcialmente o sítio A da perovskita LaRu_{0,8}Ni_{0,2}O₃. Desse modo, foram estudadas perovskitas de fórmula geral La_{1-x}Ca_xRu_{0,8}Ni_{0,2}O₃. Eles perceberam que a alteração na composição dos sítios A influenciaram fortemente a estabilidade e a seletividade do catalisador.

Em outro trabalho realizado por Goldwasser e colaboradores (2005) foi aplicada uma série perovskitas de fórmula geral LaFe_{1-x}Co_xO₃ (com x= 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8) na RMCO. Os testes catalíticos foram realizados na temperatura de 800 °C, a uma velocidade espacial de 24 L.h⁻¹.g⁻¹. A substituição parcial do cobalto pelo ferro no sítio B da perovskita promoveu um aumento significativo na atividade catalítica dos sistemas estudados. A razão H₂/CO obtida foi próxima de 2, o que os autores atribuíram a ocorrência principalmente da OPM.

Diante do exposto, é possível inferir que diferentes modificações podem ser realizadas na estrutura de perovskitas, com o objetivo de se obter catalisadores seletivos, resistentes à deposição de coque e ativos frente à reação que se deseja estudar. Um elemento que pode ser utilizado para se realizar modificações em perovskitas é o nióbio, que será tratado em detalhes na seção 2.5.

2.5 NIÓBIO

2.5.1 Características Gerais

O Nióbio é um metal de transição, simbolizado por Nb, descoberto em 1801 por Charles Hatchett. Na tabela periódica, localiza-se no período 5 e grupo 5. Apresenta número atômico 41, configuração eletrônica Kr: [Ar] 4d⁵ 5s¹ e seus estados de oxidação mais comuns são 5 e 3 (RSC, 2019).

O Brasil é detentor das maiores reservas mundiais de Nióbio (98,53%), seguido do Canadá (1,01%) e Austrália (0,46%). Estas reservas estão distribuídas nos estados de Minas Gerais (75,08%), Amazonas (21,34%) e em Goiás (3,58%) (IBRAM, 2012). Ainda segundo dados do Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM, 2012), o Brasil é também o maior produtor mundial de nióbio, sendo que o produto mais exportado é o ferronióbio. Dados mais recentes, da *U. S. Geological Survey* (2019), reafirmam o Brasil como líder mundial na produção de nióbio, por deter 88% da produção mundial.

2.5.2 Nióbio em catálise heterogênea

Devido à possibilidade de variabilidade nos estados de oxidação do nióbio, é possível que esse elemento seja introduzido em catalisadores de diferentes formas (TANABE, 2003). A seguir são mostrados estudos utilizando sistemas catalíticos nos quais o Nb foi empregado.

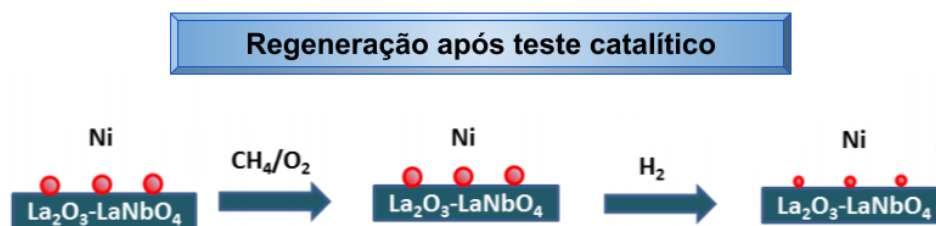
Foi avaliado o efeito da adição de Nb₂O₅ como promotor na atividade do catalisador V₂O₅/TiO₂ frente à reação de decomposição do NO utilizando NH₃ como agente redutor, a 200 °C. As conversões catalíticas, após 15h, foram 94% para o catalisador V₂O₅-Nb₂O₅/TiO₂ e 12% para o catalisador V₂O₅/TiO₂ (TANABE, 1991 apud TANABE, 2003).

Em outro estudo, o pentóxido de nióbio foi utilizado como suporte em catalisadores de Rh (2,3% m/m) frente à reação de hidrogenação de monóxido de carbono e dióxido de carbono. O suporte Nb_2O_5 foi comparado com outros quatro suportes e a ordem de atividade catalítica obtida foi: $\text{Rh}/\text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{Rh}/\text{ZrO}_2 > \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh}/\text{SiO}_2 > \text{Rh}/\text{MgO}$ (IIZUKA et al., 1982).

Alvarez e colaboradores (2011) avaliaram catalisadores contendo Nb obtidos a partir de perovskitas de fórmula $\text{LaNi}_{x-1}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7$) na RSM, as perovskitas foram sintetizadas pelo método da autocombustão. Os autores observaram que a presença do Nb aumenta a atividade catalítica dos sólidos, quando comparados ao catalisador LaNiO_3 ($x = 0,0$). O catalisador obtido a partir do precursor $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ apresentou maior atividade catalítica e alta estabilidade, o que os autores atribuíram à formação de nanopartículas de Ni^0 altamente dispersas na superfície dos óxidos. Os testes foram conduzidos na temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$, na velocidade espacial de $24\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. A razão H_2/CO obtida foi próxima a 1 ao se aplicar o catalisador originado do precursor com $x=0,5$ o que indica, segundo os autores, a ausência da ocorrência de reações paralelas à quando esse catalisador é aplicado.

Catalisadores obtidos a partir de perovskitas semelhantes, de fórmula $\text{LaNi}_{x-1}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,5$), sintetizadas pelo método citrato, foram aplicados na OPM por Costa e colaboradores (2018). Os testes foram conduzidos na temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$ e o catalisador obtido a partir do precursor $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ apresentou maior atividade catalítica e razão H_2/CO mais próxima a 2, sugerindo, segundo os autores, maior inibição da ocorrência de reações paralelas. Foram realizados também mais dois ciclos de testes catalíticos de longa duração após regeneração, isto é, após teste catalítico, os catalisadores foram oxidados e posteriormente reduzidos para realização de novos testes. Os autores observaram que, os catalisadores apresentaram maior atividade nos testes após regeneração, o que eles atribuíram a uma dispersão ainda maior das partículas de Ni^0 sobre o suporte, conforme ilustrado na Figura 10.

Figura 10 – Ilustração do sistema catalítico Ni/La₂O₃ e Ni/La₂O₃-LaNbO₄ após regeneração.



Fonte: Adaptado de COSTA et al., 2018

Capítulo 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais realizados para obtenção, caracterização e avaliação catalítica dos sistemas estudados no presente trabalho. A Tabela 4 apresenta os reagentes utilizados neste estudo, bem como informações sobre pureza e fabricante dos mesmos.

Tabela 4 – Reagentes utilizados durante os procedimentos experimentais, seus respectivos fabricantes e informações sobre pureza.

Reagente	Fabricante	Pureza (%)
Ácido cítrico mono-hidratado	Sigma-Aldrich	99,5
Isopropanol	Merck	99,8
Nitrato de níquel II hexa-hidratado	Sigma-Aldrich	≥ 97,0
Nitrato de lantânio III hexa-hidratado	Sigma-Aldrich	99,9
Oxalato amoniacal de nióbio	CBMM	99,0
Óxido de lantânio	Sigma-Aldrich	99,9
Metano	Linde	99,997
Dióxido de Carbono	Linde	99,998
Oxigênio	Linde	99,998
Hélio	Linde	99,999
Argônio	Linde	99,995
Hidrogênio	Linde	99,998
Hidrogênio:Hélio	Linde	5:95
Ar sintético (O ₂ :N ₂)	Linde	20:80

3.1 SÍNTESE DOS PRECURSORES CATALÍTICOS

As perovskitas de fórmula química $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,5$) foram sintetizadas pelo método citrato (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016; COSTA, 2018; GOMES, 2019). A seguir as sínteses dos precursores catalíticos estão descritas detalhadamente.

3.1.1 Síntese do precursor catalítico LaNiO_3

Para síntese do precursor LaNiO_3 , adicionou-se $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a uma solução de ácido cítrico previamente aquecida a 40 °C. O sistema formado foi submetido a aquecimento a 70 °C por 1 h. Posteriormente, adicionou-se $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e elevou-se a temperatura até 90 °C, sob aquecimento e agitação constantes, até formação de um gel. A razão molar ácido cítrico:metais usada foi de 1,5:1,0. O excesso de ácido cítrico é necessário para garantir que todos os metais sejam complexados pelo citrato.

Aqueceu-se o gel obtido a 100 e 300 °C, respectivamente, por 1 e 2 h. Após maceração, o sólido foi calcinado por 4 h a 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de ar de 50 mL.min⁻¹, para obtenção do material com estrutura perovskita. A temperatura de calcinação escolhida foi baseada em resultado de análise termogravimétrica. Após calcinação, o sólido foi peneirado em uma peneira granulométrica de 80 mesh, para uniformização do tamanho das partículas.

3.1.2 Síntese do precursor catalítico $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$

Antes da efetuação da síntese da perovskita $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ pelo método citrato, foi necessária a síntese do reagente NbO_2OH . Esse sólido foi obtido por meio de uma reação de precipitação na qual uma solução aquosa de oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$) teve o pH ajustado para 9,0 utilizando-se solução aquosa de amônia (RABA; BAUTISTA-RUÍZ; JOYA, 2016).

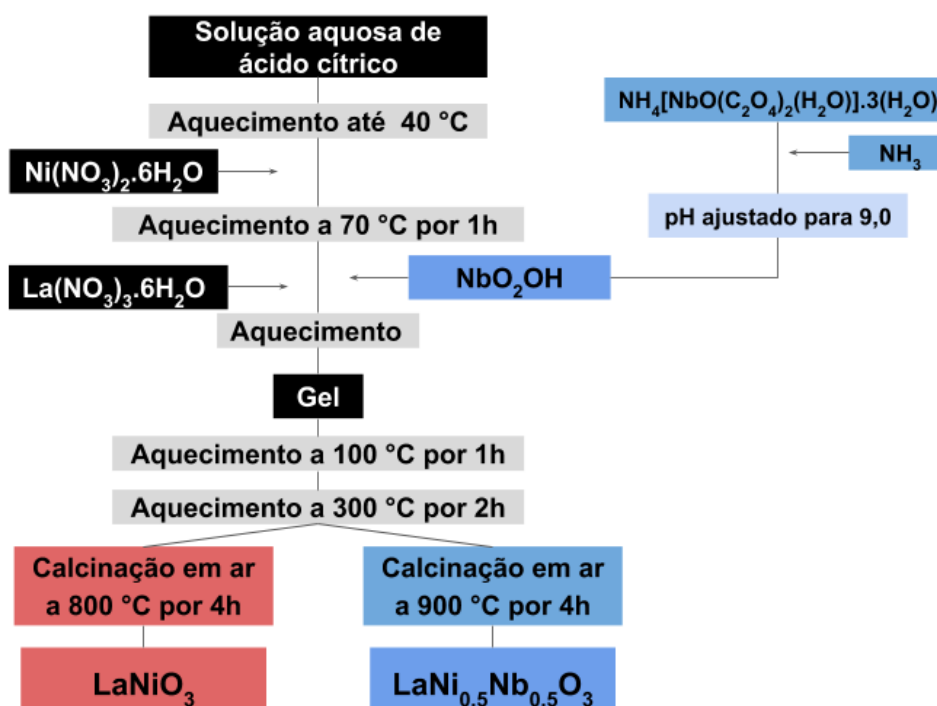
Para síntese do precursor $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$, adicionou-se $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a uma solução de ácido cítrico aquecida a 40 °C e, posteriormente, adicionou-se o NbO_2OH previamente sintetizado. O sistema formado foi submetido a aquecimento a 70 °C por 1 h. Em seguida, adicionou-se $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e elevou-se a temperatura até 90 °C, sob aquecimento e agitação constantes, até formação de um gel. O ácido cítrico, semelhantemente à síntese do precursor LaNiO_3 , foi adicionado em excesso, utilizando-se a razão 1;5:1,0 (ácido cítrico:metais).

Aqueceu-se o gel obtido a 100 e 300 °C, respectivamente, por 1 e 2 h. Após maceração, o sólido foi calcinado por 4 h a 900 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de ar de 50 mL.min⁻¹, para obtenção do material com estrutura perovskita. A temperatura de calcinação escolhida foi baseada em resultado de

análise termogravimétrica. Após calcinação, o sólido foi peneirado em uma peneira granulométrica de 80 mesh, para uniformização do tamanho de partículas.

O fluxograma mostrado na Figura 11 apresenta um esquema resumido da metodologia utilizada para síntese das perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,5$). As caixas em preto e cinza são comuns às duas sínteses, as caixas em vermelho dizem respeito às etapas realizadas apenas na síntese da perovskita LaNiO_3 , enquanto que as caixas em azul estão relacionadas somente à síntese da perovskita $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$.

Figura 11 – Fluxograma do procedimento de síntese das perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,5$).



3.2 SÍNTESE DA SUBSTÂNCIA LaNbO_4

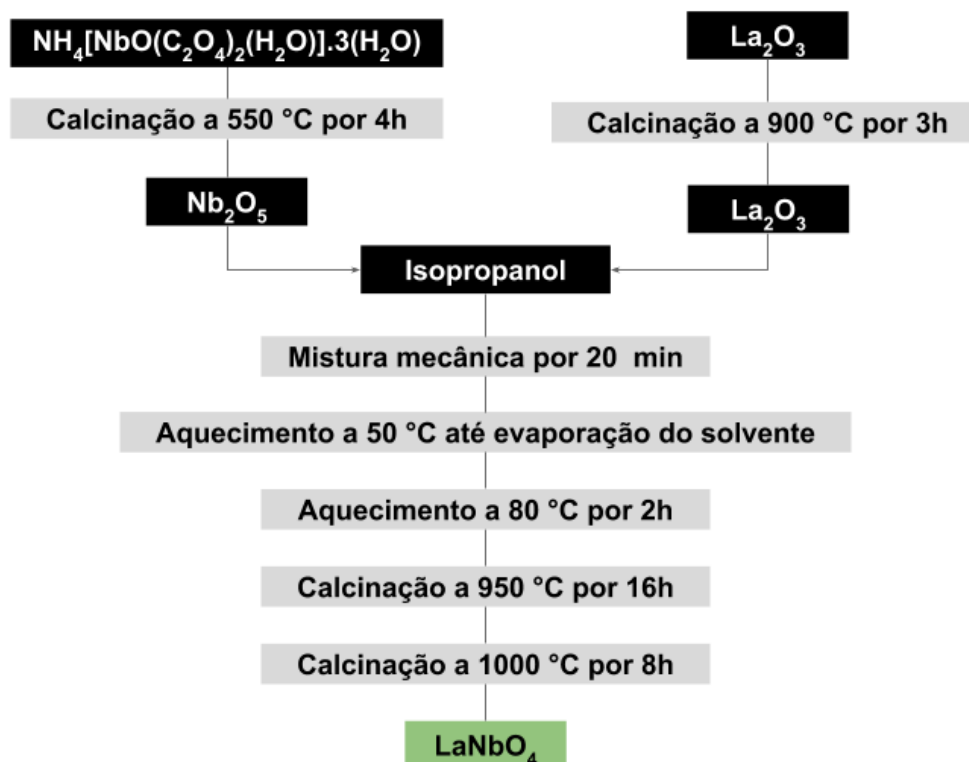
O sólido LaNbO_4 foi sintetizado, com base na metodologia descrita por Huse e colaboradores (2012), para ser utilizado como material de referência, seu comportamento quando submetido à atmosfera redutora na faixa de temperatura e condições aplicadas neste trabalho foi investigado. Para síntese dessa substância, utilizou-se como reagentes óxido de lantânio (La_2O_3) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5).

O pentóxido de nióbio foi previamente sintetizado por meio da calcinação do oxalato amoniacal de nióbio, a 550 °C por 4h, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de 50 mL.min⁻¹ de ar. Enquanto que o óxido de lantânio comercial foi tratado termicamente por meio de uma calcinação a 900 °C por 3h, também a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e sob fluxo de 50 mL.min⁻¹ de ar.

Quantidades estequiométricas dos óxidos foram misturadas em isopropanol por 20 minutos. Posteriormente, o sistema foi mantido sob aquecimento a 50 °C até completa evaporação do solvente. Manteve-se o sólido aquecido a 80 °C por 2h. Após maceração, o sólido foi calcinado a 950 °C por 16 h e posteriormente a 1000 °C por 8h. Após calcinação, o material obtido foi peneirado em uma peneira granulométrica de 80 mesh.

A Figura 12 apresenta o fluxograma do procedimento experimental realizado para obtenção da substância LaNbO₄.

Figura 12 – Fluxograma do procedimento de síntese da substância LaNbO₄.



3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS

3.3.1 Análises Termogravimétricas (ATG)

Após pré-calcinação, amostras dos precursores catalíticos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,5$), sintetizados pelo método citrato, foram submetidas à análise termogravimétrica (ATG), com objetivo de se determinar as temperaturas adequadas para calcinação dos materiais sintetizados.

As ATG foram realizadas utilizando-se um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50, na faixa de temperatura de 30 a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de 50 mL.min⁻¹ de ar. As variações de massa em função do aumento da temperatura foram medidas utilizando-se uma termobalança.

3.3.2 Análise de Difração de Raios X (DRX)

Com o objetivo de identificar as fases presentes nos sólidos sintetizados, foram realizadas análises de difração de raios X (DRX). Para tal, utilizou-se um equipamento Shimadzu, modelo XDR-6000, aplicando-se radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 10° a 80°, com uma taxa de varredura 0,5° min⁻¹. Após redução dos precursores sob atmosfera de H₂, a 800 °C, foram realizadas novas análises de DRX.

Os difratogramas obtidos foram tratados utilizando-se o software PANalytical Highscore Plus 4.7.0, por meio do qual realizou-se uma análise comparativa dos difratogramas obtidos com difratogramas de referência das bases de dados Inorganic Crystal Structure Database - ICSD e Crystallography Open Database – COD.

Os tamanhos médios dos cristais de níquel dos catalisadores foram estimados por meio da equação de Debye-Scherrer (Equação 30).

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (30)$$

Onde: τ = Tamanho médio dos cristais de níquel (nm); K = Constante de Scherrer

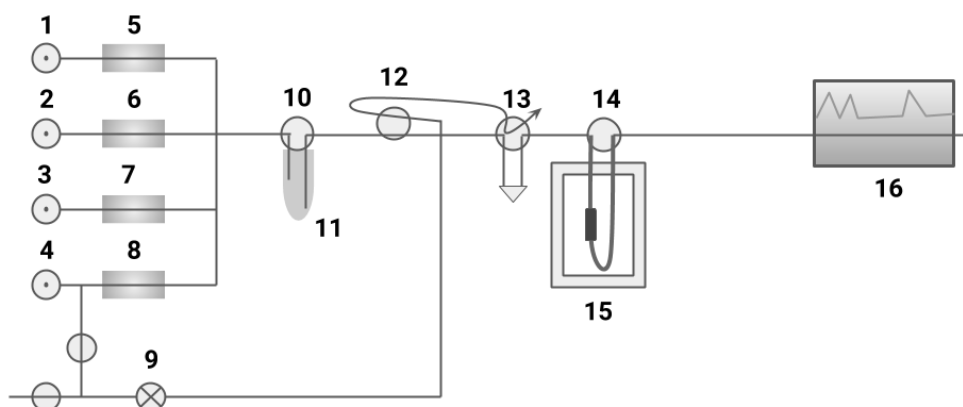
(adimensional); θ = Ângulo de Bragg (rad); λ = Comprimento de onda da radiação utilizada (nm); β = Largura à meia altura do pico (rad);

3.3.3 Redução à Temperatura Programada sob atmosfera de H₂ (TPR-H₂)

Os perfis de redução dos precursores catalíticos foram obtidos por meio de análises de redução em temperatura programada sob atmosfera de H₂ (TPR-H₂, do inglês *Temperature-Programmed Reduction*). As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Omnistar (Pfeiffer Vacuum) com detector quadrupolar (Balzers, modelo QMS-200). Um esquema da unidade multipropósito utilizada é mostrado na Figura 13. Nessa unidade são controlados os fluxos dos gases utilizados e são programados os intervalos e rampas de temperatura aplicados.

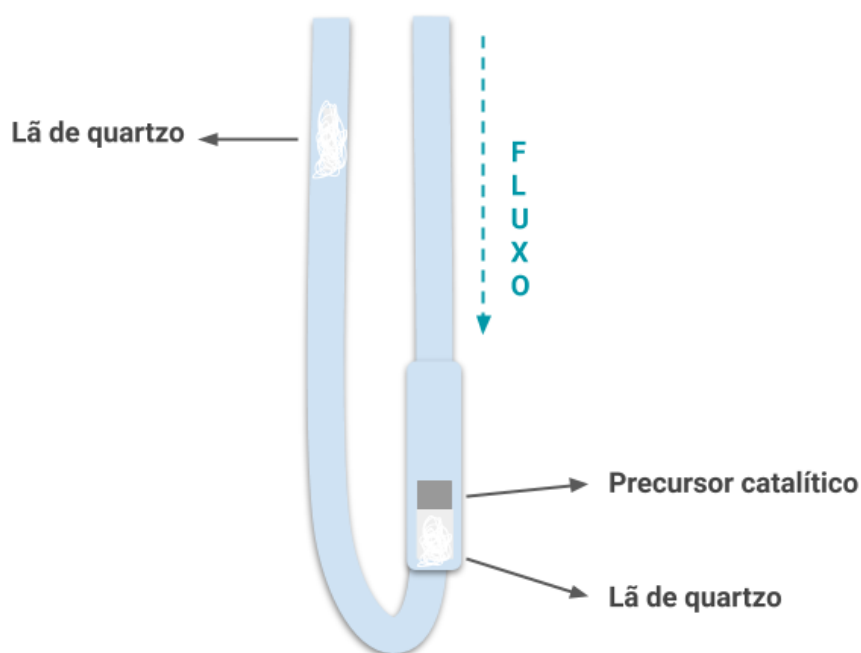
Para realização das análises de TPR-H₂, 30 mg do precursor foram submetidos a aquecimento de 30 a 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de 30 mL.min⁻¹ da mistura gasosa de H₂:He (5:95 % - v:v). O sinal referente ao íon molecular do H₂, com m/z=2, foi monitorado. As análises foram feitas utilizando-se um reator de quartzo em formato de “U”. Conforme montagem ilustrada na Figura 14, a amostra é acomodada sobre lã de quartzo; próximo à extremidade do reator onde ocorre a saída dos gases é colocado um pouco de lã para evitar que resquícios de amostra sejam conduzidos ao espectrômetro de massas.

Figura 13 – Esquema da unidade multipropósito utilizada para obtenção dos dados de TPR, TPSR e TPO.



Onde: 1-4: Válvulas de seleção de gases; 5-8: Controladores de fluxo mássico; 9: Válvula de ajuste de fluxo para arraste dos pulsos; 10: Válvula *by-pass* do saturador; 11: Saturador; 12: Válvula de seleção de modo de injeção (contínuo/pulsos); 13: Controlador de injeção de pulsos; 14: Válvula *by-pass* do reator; 15: Forno do reator; 16: Espectrômetro de Massas.

Figura 14 – Esquema de montagem do reator utilizado para realização dos TPR, TPSR e TPO.



3.4 AVALIAÇÕES CATALÍTICAS

Afim de facilitar o entendimento das descrições dos experimentos realizados e dos resultados obtidos, a partir deste ponto, serão atribuídos códigos para os catalisadores obtidos após redução em atmosfera de H_2 dos precursores sintetizados. Conforme mostrado na Tabela 5, o catalisador obtido a partir do precursor $LaNiO_3$ será identificado por LANI10 e o catalisador obtido a partir do precursor $LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ será identificado por LANB05.

Tabela 5 – Códigos que identificam os catalisadores obtidos a partir dos precursores sintetizados.

Precursor	Código do Catalisador
LaNiO ₃	LANI10
LaNi _{0,5} Nb _{0,5} O ₃	LANB05

3.4.1 Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)

Reações superficiais em temperatura programada (TPSR, do inglês *Temperature-Programmed Surface Reaction*) foram realizadas para se obter uma avaliação qualitativa e comparativa dos catalisadores estudados neste trabalho frente à RMCO. Os TPSR foram realizados na mesma unidade onde os TPR-H₂ foram feitos. De maneira igual, um reator de quartzo em formato de “U”, com montagem semelhante ao mostrado na Figura 14, foi utilizado.

Para realização dos TPSR, 30 mg dos precursores catalíticos foram misturados com 90 mg de pó de quartzo. A mistura foi submetida à redução, sob aquecimento de 30 a 800 °C e atendendo às mesmas condições utilizadas para o TPR-H₂.

Após redução da amostra, o sistema foi resfriado até 30 °C sob atmosfera de gás He e novamente aquecido de 30 a 1000 °C, sob fluxo dos gases reagentes da RMCO (CH₄, CO₂ e O₂). Foram realizados TPSR utilizando-se duas diferentes proporções CH₄:CO₂:O₂ – 4:2:1 e 4:2:1,5, o fluxo total foi de 70 mL.min⁻¹ nas duas condições.

A evolução da reação foi acompanhada por meio dos sinais de corrente de fragmentos dos íons moleculares dos reagentes e dos possíveis produtos da RMCO: CH₄⁺ (m/z= 16), CO₂⁺ (m/z= 44), O₂⁺ (m/z= 32), H₂⁺ (m/z= 2), CO⁺ (m/z= 28) e H₂O⁺ (m/z= 18).

3.4.2 Testes Catalíticos de Longa Duração

Os catalisadores obtidos neste estudo foram avaliados em testes de longa duração em uma unidade *Microactivity* (XS15, PID ENG & TEC) acoplada a um cromatógrafo gasoso (GC-2014, Shimadzu), com detector de condutividade térmica e coluna Carboxen 1000. Os testes foram realizados por 18h na temperatura de 700 °C.

Os testes foram feitos com reator de quartzo. Conforme ilustrado na Figura 15, na montagem do reator, o precursor catalítico misturado ao pó de quartzo encontra-se sobre 80 mg de lã de quartzo, com altura igual a 2,5 cm. Um termopar é introduzido no reator e conectado à unidade *Microactivity*.

Sabendo que a porcentagem teórica em massa de Ni presente no precursor LaNiO_3 é de 23,89% e no precursor $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ é de 11,17%, para se aplicar quantidades em massa de Ni aproximadamente equivalentes, os testes catalíticos de longa duração foram realizados utilizando-se, respectivamente, 14 e 30 mg dos precursores LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$. As massas dos precursores foram dispersas em 90 mg de pó de quartzo.

Com o objetivo de conduzir os diferentes testes aplicando-se a mesma velocidade espacial, nos testes com o catalisador LANI10 foi utilizado o fluxo total de $32,62 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, enquanto que nos testes com o catalisador LANB05 o fluxo total de $70 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foi aplicado.

Antes do início dos testes, os precursores foram reduzidos sob fluxo de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 puro, de 30 a 800°C , com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura foi mantida em 800°C por 30 min.

Semelhantemente aos TPSR, foram feitos testes com duas diferentes proporções de O_2 ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 - 4:2:1$ e $4:2:1,5$). Em resumo, no total foram realizados quatro diferentes testes catalíticos de longa duração variando a proporção de reagentes da RMCO e o sistema catalítico. A Figura 16 apresenta um esquema simplificado com informações dos testes realizados.

Figura 15 – Esquema de montagem do reator utilizado para realização dos testes catalíticos de longa duração.

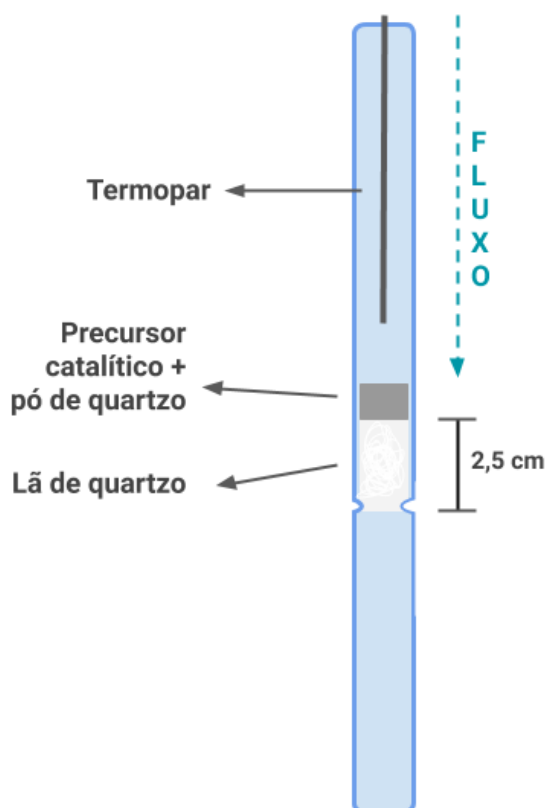
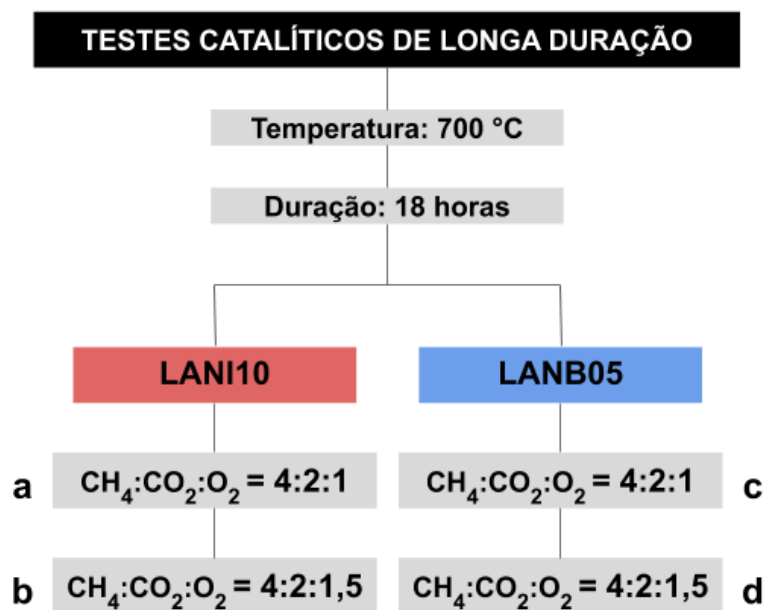


Figura 16 – Esquema simplificado dos testes catalíticos de longa duração realizados.



As conversões de CH₄ (**X**CH₄) e CO₂ (**X**CO₂), rendimentos de H₂ (**R**H₂) e CO (**R**CO) e razões H₂/CO (**Q**(H₂/CO)) foram calculadas utilizando-se as equações de 31 a 35.

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{n_{CH_4(entrada)} - n_{CH_4(saída)}}{n_{CH_4(entrada)}} \cdot 100 \quad (31)$$

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{n_{CO_2(entrada)} - n_{CO_2(saída)}}{n_{CO_2(entrada)}} \cdot 100 \quad (32)$$

$$R_{H_2}(\%) = \frac{n_{H_2(saída)}}{2n_{CH_4(entrada)}} \cdot 100 \quad (33)$$

$$R_{CO}(\%) = \frac{n_{CO(saída)}}{n_{CH_4(entrada)} + n_{CO_2(entrada)}} \cdot 100 \quad (34)$$

$$Q(H_2/CO) = \frac{n_{H_2(saída)}}{n_{CO(saída)}} \quad (35)$$

3.5 CARACTERIZAÇÃO APÓS AVALIAÇÃO CATALÍTICA

3.5.1 Oxidação à temperatura programada (TPO)

Após testes catalíticos de longa duração, os sólidos foram submetidos à oxidação em temperatura programada (TPO) para avaliação da quantidade de coque formado durante os testes. Os TPO foram feitos na mesma unidade que os TPR-H₂ e TPSR.

Para realização das análises de TPO, todo o material recuperado após teste catalítico foi utilizado. As amostras foram submetidas a aquecimento de 30 a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de 30 mL.min⁻¹ de ar sintético, O₂:N₂ – 20:80 % (v:v). O sinal referente ao íon molecular do CO₂, com m/z= 44, foi monitorado.

Capítulo 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS

4.1.1 Análises Termogravimétricas (ATG)

O perfil de decomposição térmica de uma amostra tem relação direta com o método de síntese utilizado. Uma vez que a síntese das perovskitas pelo método citrato, como discutido na subseção 2.4.1 e apresentado na seção 3.1, envolve a utilização de diferentes reagentes e tratamento térmico, o termograma das substâncias estudadas é produto de um conjunto complexo de reações. Para facilitar a discussão dos resultados, serão tomados como base dois diferentes estudos que avaliaram, cada um, partes dos sistemas estudados no presente trabalho.

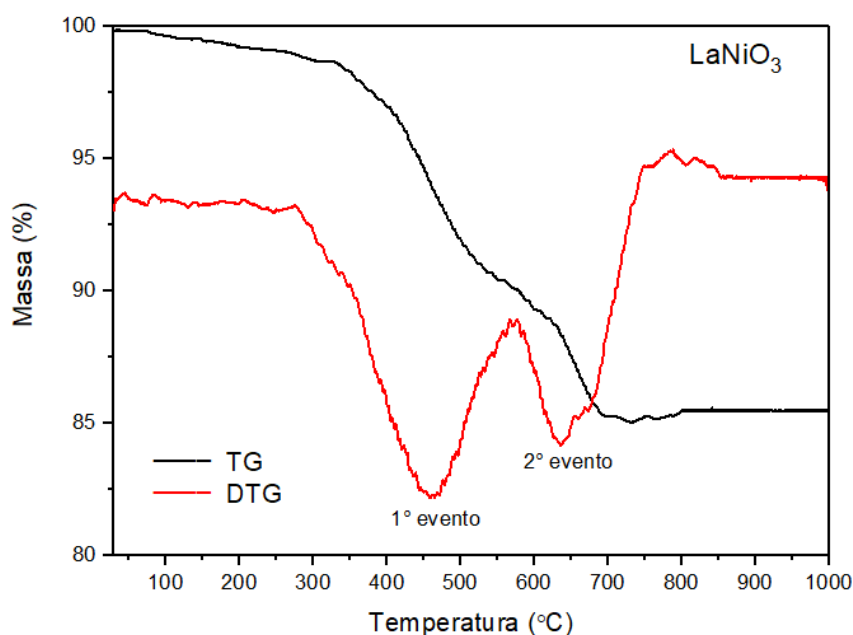
Brockner, Ehrhardt e Gjika (2007) realizaram o estudo da decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado. Eles atribuíram um evento de perda de massa de 37%, entre 43-80 °C, à eliminação de água. Um evento em torno de 280 °C foi atribuído à decomposição de nitratos e o evento em torno de 300 °C foi relacionado à formação de NiO.

Fjellvåg e colaboradores (1995) realizaram a síntese de diferentes perovskitas pelo método citrato. Nesse estudo, eles avaliaram a decomposição térmica de precursores citratos. Eles concluíram que em torno de 400 °C ocorre a formação de NiO e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Em torno de 650 °C ocorre a formação de La_2O_3 e CO_2 a partir da decomposição da espécie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. E, por fim, a formação da perovskita LaNiO_3 se dá em torno de 800°C a partir dos óxidos La_2O_3 e NiO.

A Figura 17 apresenta as curvas TG e DTG referentes ao precursor LaNiO_3 . Por meio da curva TG, é possível observar que durante a análise houve a diminuição de cerca de 15% da massa total da amostra. A curva DTG permite perceber com maior clareza a ocorrência de dois principais eventos de perda de massa. Com base nos trabalhos citados (BROCKNER; EHRHARDT; GJIKAJ, 2007; FJELLVÅG et al., 1995), é possível inferir que o evento em torno de 330 a 550 °C, com diminuição de cerca de 8% de massa, está relacionado com a decomposição de nitratos, formação de NiO, além da decomposição de citratos e formação da espécie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Por fim, o segundo evento, com pico em torno de 650 °C, deve estar relacionado à decomposição da espécie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e formação da perovskita LaNiO_3 .

A partir da temperatura de 800 °C não são observados eventos de perda de massa, o que justifica a escolha dessa temperatura para realização da calcinação do material sintetizado.

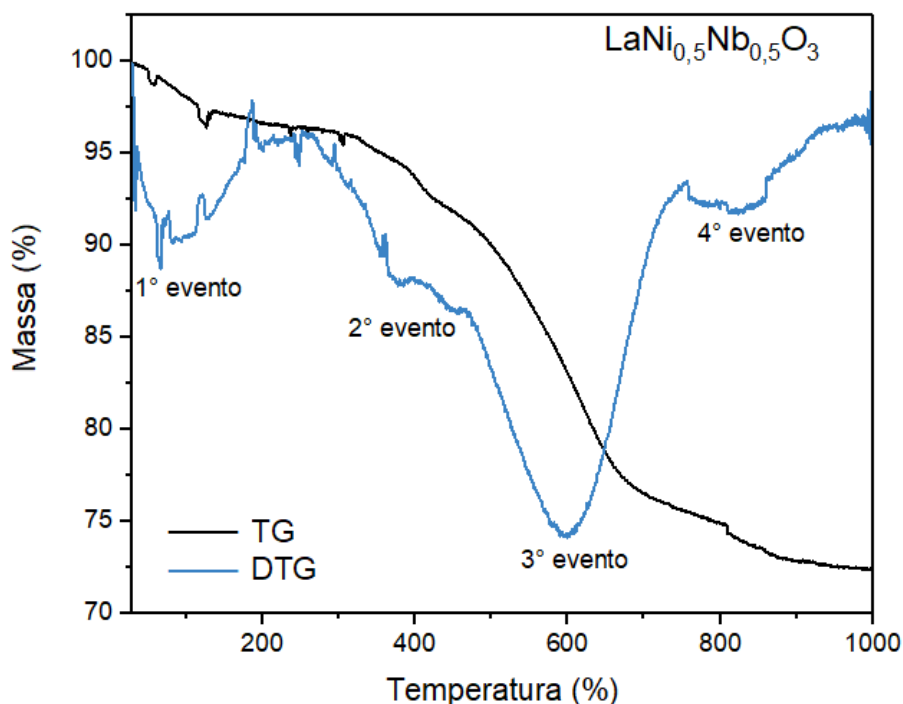
Figura 17 – Curvas TG e DTG referentes ao precursor LaNiO_3 .



A Figura 18 exibe as curvas de TG e DTG relativas ao precursor $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$. Por meio da curva TG, é possível notar uma perda de 27% da massa total da amostra durante a análise. A curva DTG permite observar mais nitidamente a ocorrência de quatro eventos de perda de massa. Levando em consideração os estudos apresentados (FJELLVÅG et al., 1995; BROCKNER; EHRHARDT; GJIKAJ, 2007), o 1º evento, visto na temperatura de 40 a 170 °C, pode ser atribuído à evaporação de água; o 2º evento, em torno de 300 a 415 °C, pode estar relacionado à decomposição de oxalatos e citratos e formação das espécies NiO e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; o 3º evento, entre 460 e 730 °C, deve estar ligado à decomposição da espécie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e o 4º evento, no intervalo de temperatura de 750 a 880 °C, pode ser associado à formação de óxidos mistos de La, Ni e Nb.

O material sintetizado foi calcinado a 900 °C pois a partir desta temperatura não são observados grandes eventos de perda de massa.

Figura 18 – Curvas TG e DTG referentes ao precursor $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$



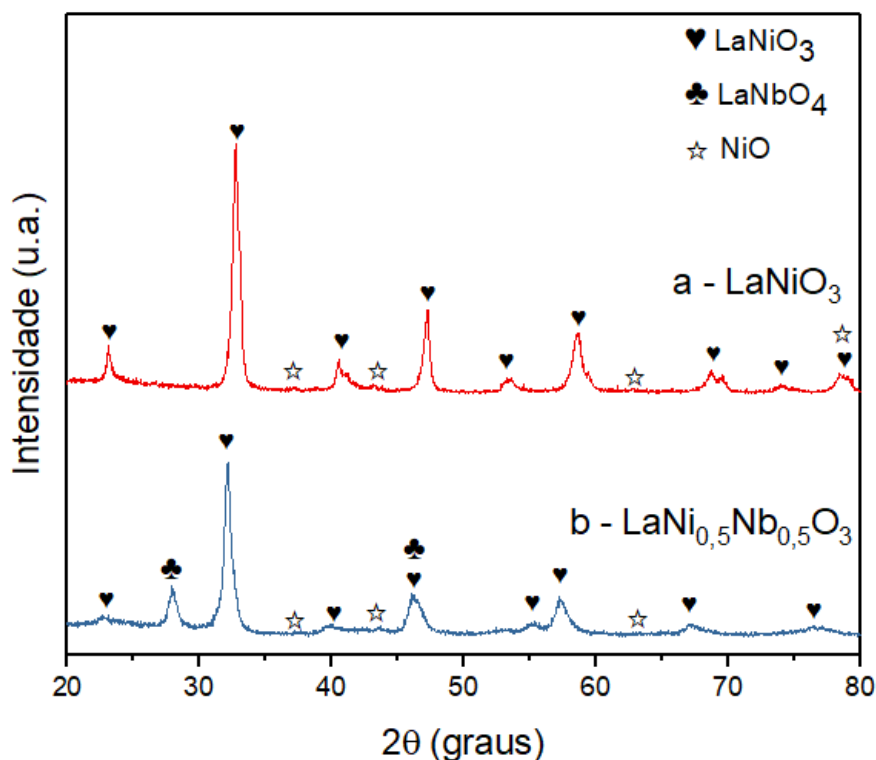
4.1.2 Análises de Difração de Raios X (DRX)

4.1.2.1 Difratogramas dos precursores LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$

A análise comparativa dos difratogramas dos precursores LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$, mostrados na Figura 19, com padrões de referência permitiu observar que o difratograma do precursor LaNiO_3 (19a) apresenta picos de difração, de intensidade relativamente alta, característicos da fase LaNiO_3 com estrutura cristalina romboédrica (PDF: 01-079-2451) e picos de menor intensidade referentes à fase segregada NiO com estrutura cristalina cúbica (PDF: 01-073-1523). Essas observações indicam que por meio da síntese realizada foi possível obter a perovskita de interesse.

O difratograma do precursor $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (19b) exibe picos de difração referentes à fase LaNiO_3 com estrutura cristalina cúbica (PDF: 00-033-0710), picos característicos da fase LaNbO_4 com estrutura cristalina tetragonal (PDF: 00-050-0919) e picos, de intensidade relativamente baixa, que indicam segregação da fase NiO com estrutura cristalina cúbica (PDF: 00-001-1239). Assim, é possível afirmar que o Nb não ficou inserido na rede perovskita.

Figura 19 – Difratogramas referentes aos precursores LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$.

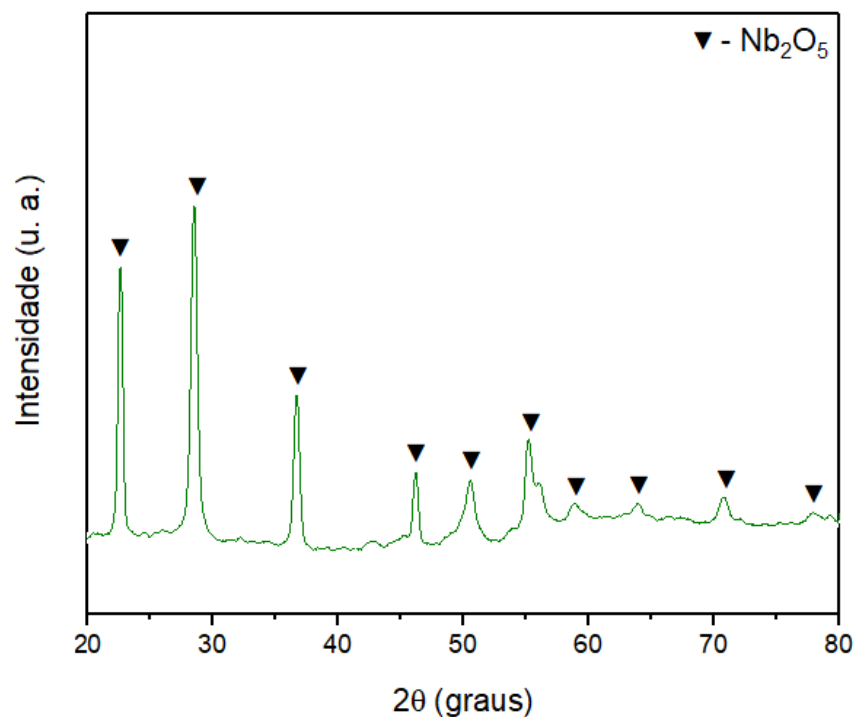


Em outros estudos também foram identificadas as fases LaNiO_3 e NiO para o sistema LaNiO_3 e as fases LaNbO_4 , LaNiO_3 e NiO para o sistema $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (ALVAREZ et al., 2011; PEREÑÍGUEZ, 2012; COSTA et al., 2018).

4.1.2.2 Difratogramas das substâncias Nb_2O_5 e LaNbO_4

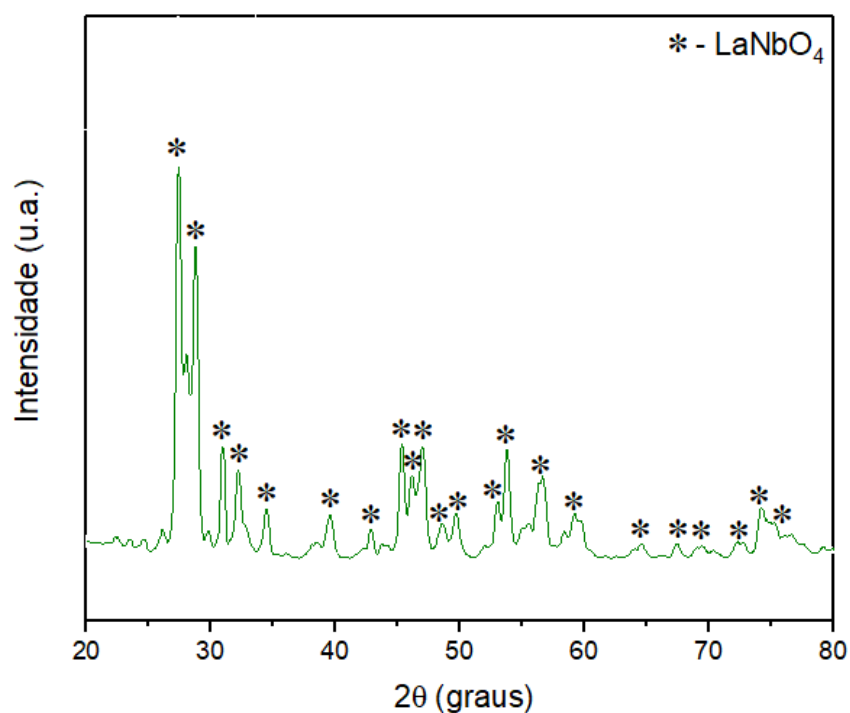
Na figura 20 é mostrado o difratograma referente à substância Nb_2O_5 , sintetizada para ser utilizada como reagente na síntese da substância LaNbO_4 . Por meio do difratograma, é possível observar apenas picos característicos da fase Nb_2O_5 com estrutura cristalina hexagonal (PDF: 00-028-0317). Assim, é possível inferir que o método de síntese aplicado foi satisfatório e a substância desejada foi obtida.

Figura 20 – Difrátograma referente à substância Nb_2O_5 .



Na figura 21 é exibido o difratograma referente à substância LaNbO_4 , sintetizada para ser aplicada como material de referência. Por meio do difratograma, é possível observar apenas picos característicos da fase LaNbO_4 com estrutura cristalina monoclinica (PDF: 00-022-1125).

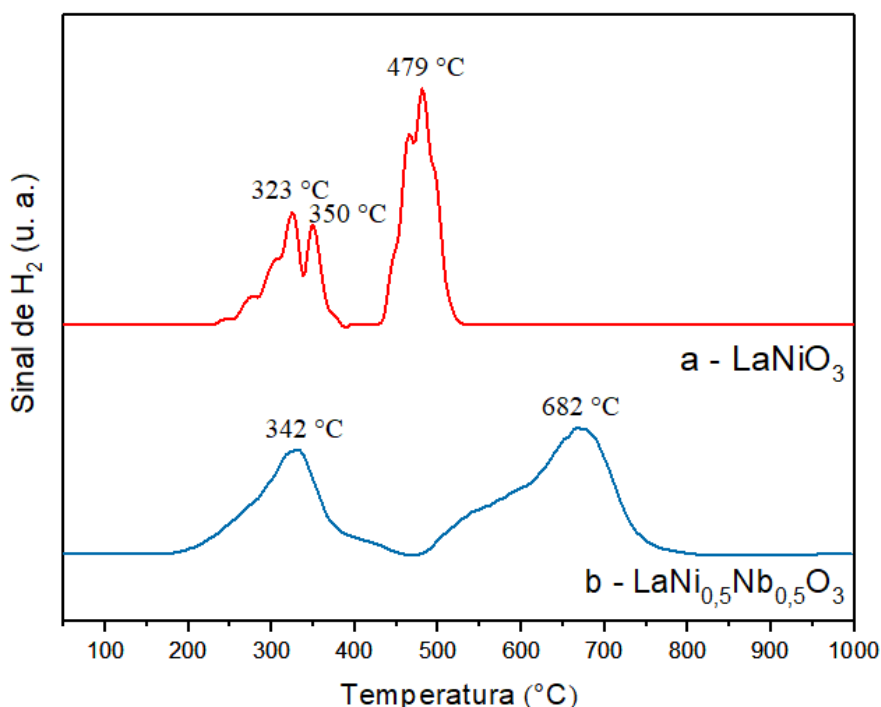
Figura 21 – Difrátograma referente à substância LaNbO_4 .



4.1.3 Redução à Temperatura Programada sob atmosfera de H₂ (TPR-H₂)

A Figura 22 apresenta os perfis de TPR-H₂ relacionados à redução dos precursores LaNiO₃ (22a) e LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O₃ (22b). Por meio do gráfico 22a, é possível observar a ocorrência de três principais eventos de redução, cujos valores máximos de temperaturas são 323, 350 e 479 °C. Enquanto que a curva 22b apresenta dois eventos principais de redução, com máximos nas temperaturas de 342 e 682 °C.

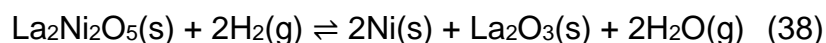
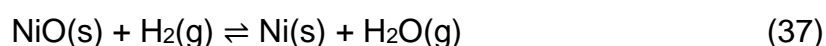
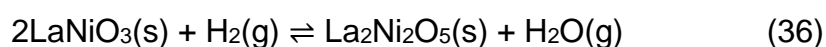
Figura 22 – Perfis de redução em atmosfera de H₂ dos precursores LaNiO₃ (a) e LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O₃ (b).



Os eventos citados também foram observados por Costa e colaboradores (2018). Eles avaliaram a redução de sistemas semelhantes aos estudados neste trabalho por meio de análise de DRX sob atmosfera de H₂ em diferentes temperaturas. Com base nos resultados obtidos, os autores foram capazes de inferir a ocorrência de reações de redução relacionadas à perovskita LaNiO₃ e à fase segregada NiO, além disso, não foram observados eventos de redução relacionados à fase LaNbO₄. As curvas apresentadas na Figura 22 mostram ainda que a partir de 800 °C não são mais observados eventos de redução, com base nisso, essa temperatura foi escolhida para redução dos precursores para realização das avaliações catalíticas.

Pereñíguez e colaboradores (2012) estudaram a obtenção do catalisador Ni/La₂O₃ a partir da perovskita LaNiO₃. Eles avaliaram a redução da perovskita LaNiO₃ e da fase segregada NiO e propuseram reações de redução relacionadas aos eventos observados.

Com base nos resultados dos estudos citados, é possível propor a ocorrência de três eventos de redução relacionados às fases LaNiO₃ e NiO, representados pelas equações 36, 37 e 38.



Avaliando as equações apresentadas, temos que na Equação 36 está representada a redução da espécie LaNiO₃ com formação da espécie La₂Ni₂O₅, nessa reação o nox do Ni passa de +3 para +2. A Equação 37 representa a formação de Ni por meio da redução do NiO, assim, o nox do Ni varia de +2 para 0. Por fim, a Equação 38 representa a formação de Ni e La₂O₃ a partir da espécie formada na reação representada em 4.1, nesse processo de redução o nox do Ni varia de +2 para 0.

Levando em consideração os dados obtidos por meio de análise de DRX, discutidos na seção 4.1.2, é possível relacionar os eventos observados nos perfis de TPR-H₂ dos precursores sintetizados com as equações 36, 37 e 38. Como discutido, o difratograma referente ao precursor LaNiO₃ indica a presença, além da fase LaNiO₃, da fase segregada NiO, assim, é possível correlacionar os picos presentes no perfil de TPR-H₂ com máximos em 323, 350 e 479 °C com as equações 36, 37 e 38, respectivamente.

O difratograma referente ao precursor LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O₃ também aponta a presença das fases LaNiO₃ e NiO. Com base no estudo de Costa e colaboradores (2018), é possível correlacionar o evento em 342 °C com as equações 36 e 37 e os eventos com máximo em 682 °C com a Equação 38.

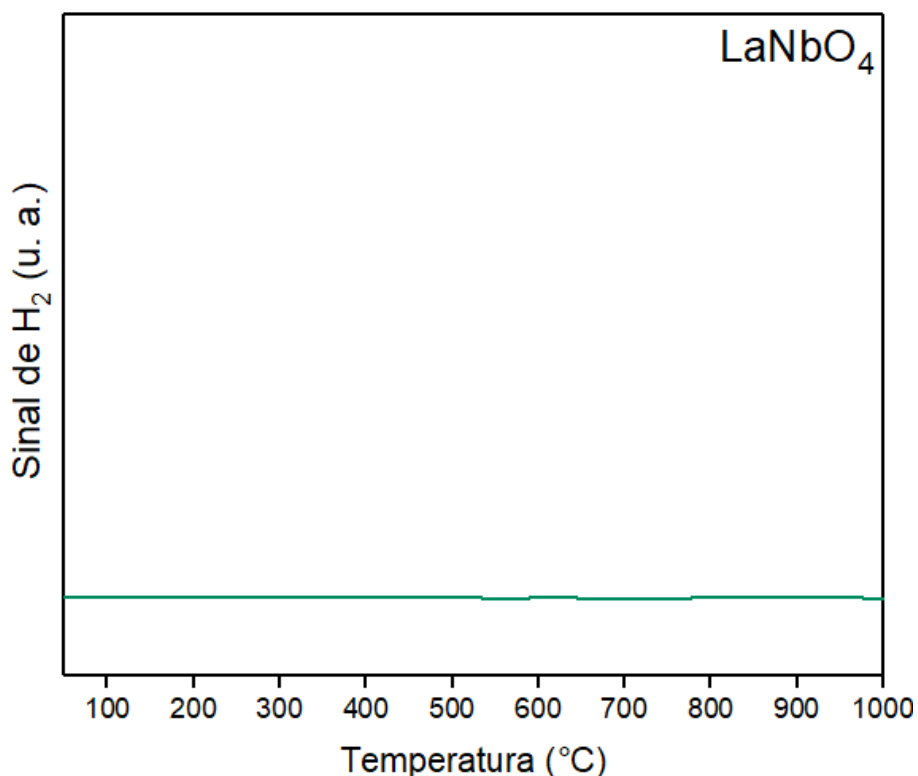
A Tabela 6 apresenta um resumo das relações entre as reações representadas pelas equações 36 a 38 e as temperaturas máximas dos principais eventos observados nos perfis de TPR-H₂.

Tabela 6 – Relação entre as temperaturas máximas dos principais eventos de redução observados nos perfis de TPR-H₂ e as equações das reações ocorridas.

Equação da reação ocorrida	Precursor	
	LaNiO ₃	LaNi _{0,5} Nb _{0,5} O ₃
$2\text{LaNiO}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	323 °C	342 °C
$\text{NiO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	350 °C	342 °C
$\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{s}) + \text{La}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	479 °C	682 °C

As discussões feitas até este ponto dizem respeito à redução das fases LaNiO₃ e NiO. Mas, como visto no difratograma 19b, a fase LaNbO₄ também está presente no sistema do precursor LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O₃. A Figura 23 apresenta o perfil de TPR da fase LaNbO₄. Por meio do gráfico, é possível observar que, na faixa de temperatura e sob as condições aplicadas neste estudo, não há indícios da ocorrência de eventos de redução para a espécie LaNbO₄. Assim, é possível afirmar com maior embasamento que os eventos observados no TPR-H₂ desse sistema de fato estão relacionados com a redução das espécies LaNiO₃ e NiO.

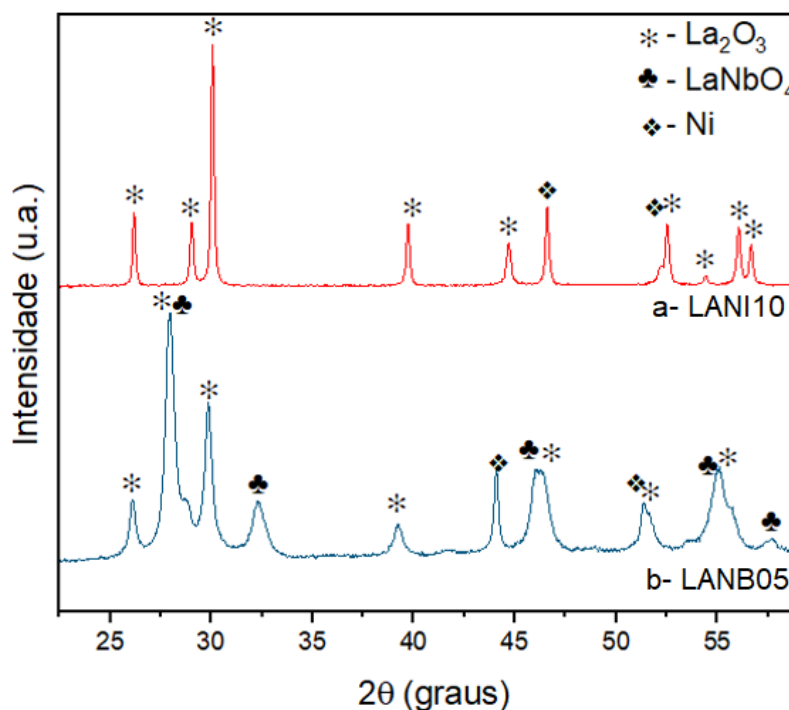
Figura 23 – Perfil de TPR-H₂ da espécie LaNbO₄.



4.1.4 Análises de difração de raios X após redução dos precursores catalíticos

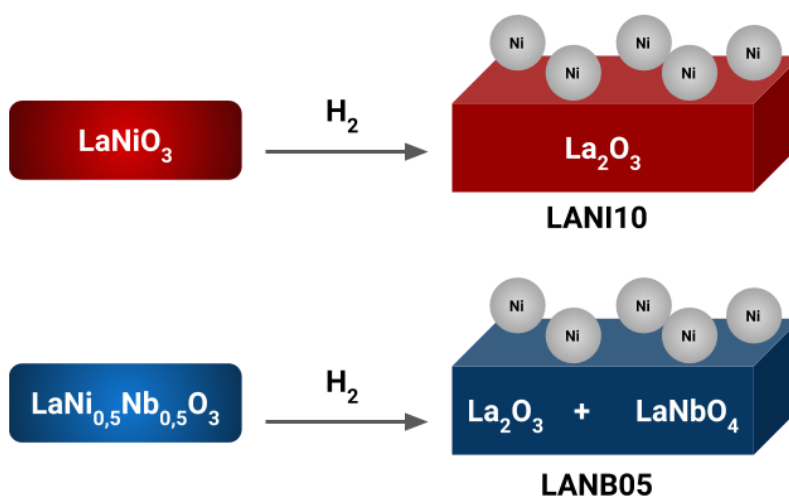
Os difratogramas dos catalisadores LANI10 e LANB05, mostrados na Figura 24, corroboram com as inferências feitas com base nas análises de TPR-H₂. O difratograma 24a, referente ao catalisador LANI10, permite observar picos que indicam a presença da fase Ni com estrutura cristalina cúbica (PDF: 01-070-1849) e da fase La₂O₃ com estrutura cristalina hexagonal (PDF: 01-073-2141). Enquanto que o difratograma do catalisador LANB05 (24b) exibe picos de difração referentes à fase Ni com estrutura cristalina cúbica (PDF: 96-210-2249), picos característicos da fase La₂O₃ com estrutura cristalina hexagonal (PDF: 00-050-0919) e picos que indicam a presença da fase LaNbO₄ com estrutura cristalina tetragonal (PDF: 96-153-6267).

Figura 24 – Difratomogramas dos catalisadores LANI10 (a) e LANB05 (b).



Diante do que foi discutido com base nos resultados de TPR- H_2 e DRX, é possível afirmar que após redução em atmosfera de H_2 dos precursores LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ são obtidos, respectivamente, os sistemas catalíticos Ni/ La_2O_3 (LANI10) e Ni/ La_2O_3 - LaNbO_4 (LANB05), conforme ilustrado na Figura 25.

Figura 25 – Ilustração da obtenção dos sistemas catalíticos LANI10 e LANB05



Por meio da equação de Debye-Scherrer, pôde-se estimar o tamanho médio dos cristais de níquel, dispostos na Tabela 7. Por meio dos valores, é possível concluir que os cristais de níquel presentes no catalisador LANB05 são menores que aqueles do catalisador LANI10. Assim, é possível inferir que os cristais de níquel estão mais dispersos sobre o suporte e a interação metal-suporte para esse sistema deve ser maior. Isso pode ter relação direta com a ocorrência dos eventos de redução a temperaturas mais altas para o sistema LANB05, conforme visto nos perfis de TPR-H₂, mostrados na Figura 22.

Tabela 7 – Tamanho médio de cristal de níquel dos catalisadores LANI10 e LANB05.

Catalisador	Tamanho médio de cristal de Ni (nm)
LANI10	66
LANB05	38

4.2 AVALIAÇÕES CATALÍTICAS

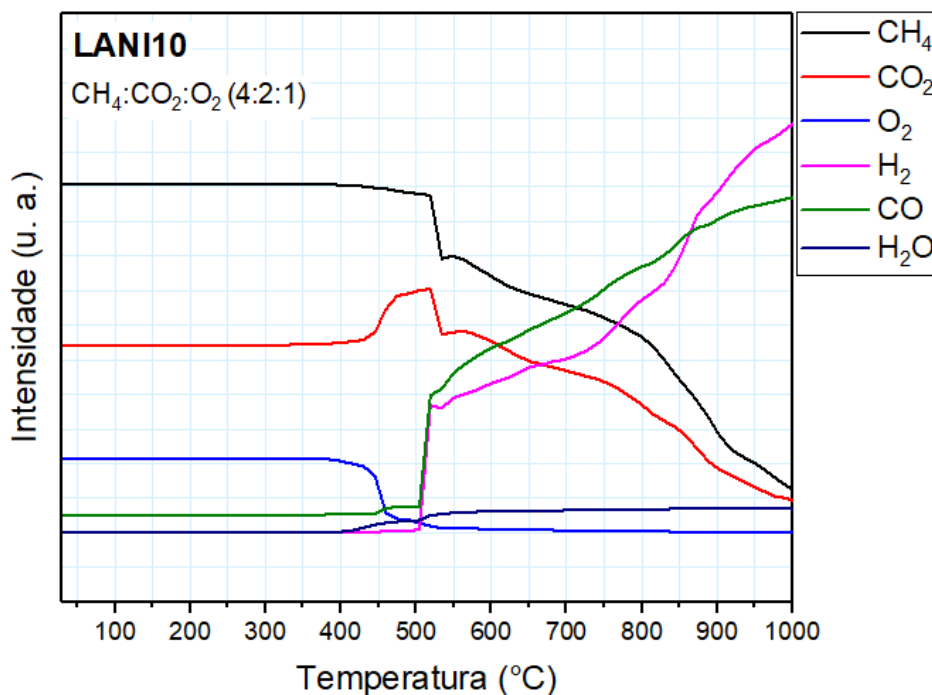
4.2.1 Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)

Nas subseções 4.2.1.1 – 4.2.1.4 são apresentados e discutidos os perfis de TPSR na RMCO dos catalisadores LANI10 e LANB05, utilizando-se proporções CH₄:CO₂:O₂ iguais a 4:2:1 e 4:2:1,5.

4.2.1.1 TPSR: sistema LANI10 com a proporção CH₄:CO₂:O₂ = 4:2:1

A Figura 26 apresenta o perfil de TPSR, sob atmosfera de CH₄:CO₂:O₂ (4:2:1), na presença do catalisador LANI10. Por meio do gráfico exibido, é possível observar que de 0 a 350 °C não ocorrem mudanças nas intensidades dos sinais referentes aos reagentes e aos possíveis produtos da RMCO. Em torno de 386 °C, observa-se o aumento simultâneo das intensidades dos sinais referentes às substâncias CO₂ e H₂O e diminuição dos sinais relacionados às substâncias CH₄ e O₂. A ocorrência associada desses eventos de diminuição e aumento de intensidades de sinais indica a ocorrência da reação de combustão completa do metano, conforme indicado pela Equação 8.

Figura 26 – Perfil de TPSR em presença do catalisador LANI10 – CH₄:CO₂:O₂ (4:2:1).



Nota-se, com tênue início na temperatura em torno de 450 °C e maior clareza na temperatura de 504 °C, a ocorrência, concomitante, do aumento dos sinais referentes aos gases H₂ e CO, o que representa a formação de gás de síntese.

Na temperatura de 519 °C, inicia a diminuição do sinal referente ao CO₂, isso indica que a reação de combustão total do metano deixa de ser preponderante e que o CO₂ está sendo consumido. Na mesma temperatura, ocorre a diminuição mais evidente do sinal relacionado ao CH₄. Essas observações são indicativas da ocorrência da RSM.

É possível inferir também que, a partir da temperatura 519 °C, todo O₂ introduzido ao meio reacional é imediatamente consumido, uma vez que a partir dessa temperatura a intensidade do sinal de O₂ é aproximadamente nula.

A água é um dos produtos da reação de combustão total do metano, mas, em torno de 519 °C, o sinal referente a essa substância atinge uma intensidade aproximadamente constante. Isso pode significar que, além de estar sendo formada, essa substância também está sendo consumida, o que pode estar relacionado à ocorrência da RVM.

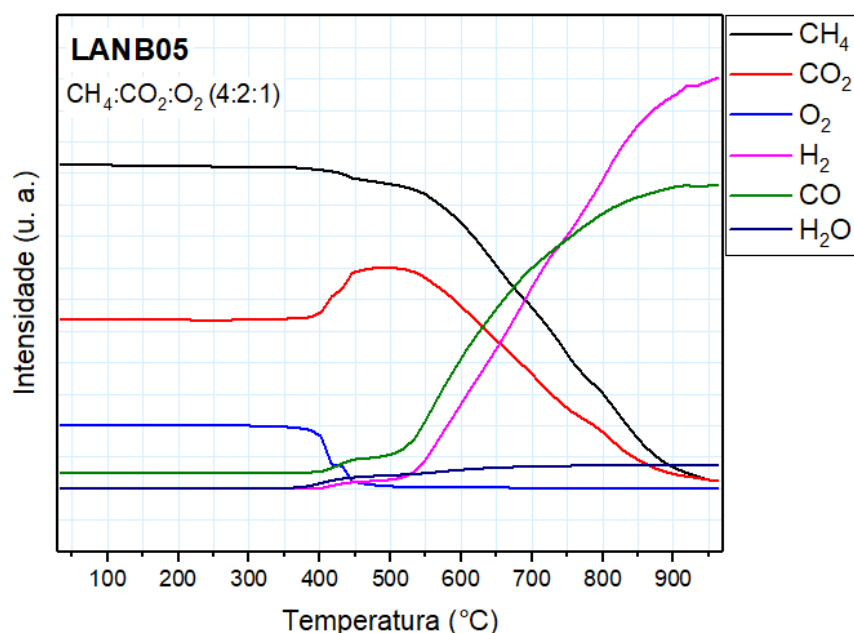
A partir dessas observações, é possível acreditar que o gás de síntese está sendo formado por via da reação do CH_4 com H_2O e CO_2 , isto é, por meio da RVM e da RSM.

4.2.1.2 TPSR: sistema LANB05 com a proporção $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 4:2:1$

A Figura 27 mostra o perfil de TPSR na RMCO ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 - 4:2:1$) em presença do catalisador LANB05. Por meio do gráfico mostrado, é possível observar que, semelhantemente ao sistema em presença do catalisador LANI10, de 0 a 350 °C não ocorrem mudanças nas intensidades dos sinais das substâncias monitoradas. A reação de combustão total do metano, evidenciada pelo aumento das intensidades dos sinais referentes às substâncias CO_2 e H_2O e diminuição dos sinais relacionados aos gases CH_4 e O_2 , também tem início na temperatura de 386 °C.

Há indícios de que o *syngas* começa a ser formado brandamente em torno de 400 °C, no entanto, a intensidade dos sinais aumenta mais visivelmente na temperatura de 504 °C. Os comportamentos dos sinais referentes às substâncias CH_4 , CO_2 , O_2 e H_2O , a partir de aproximadamente 519 °C, assemelham-se ao observado na Figura 27. E, assim, é possível inferir que o gás de síntese também está sendo formado a partir da RVM e da RSM.

Figura 27 – Perfil de TPSR em presença do catalisador LANB05 – $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ (4:2:1).

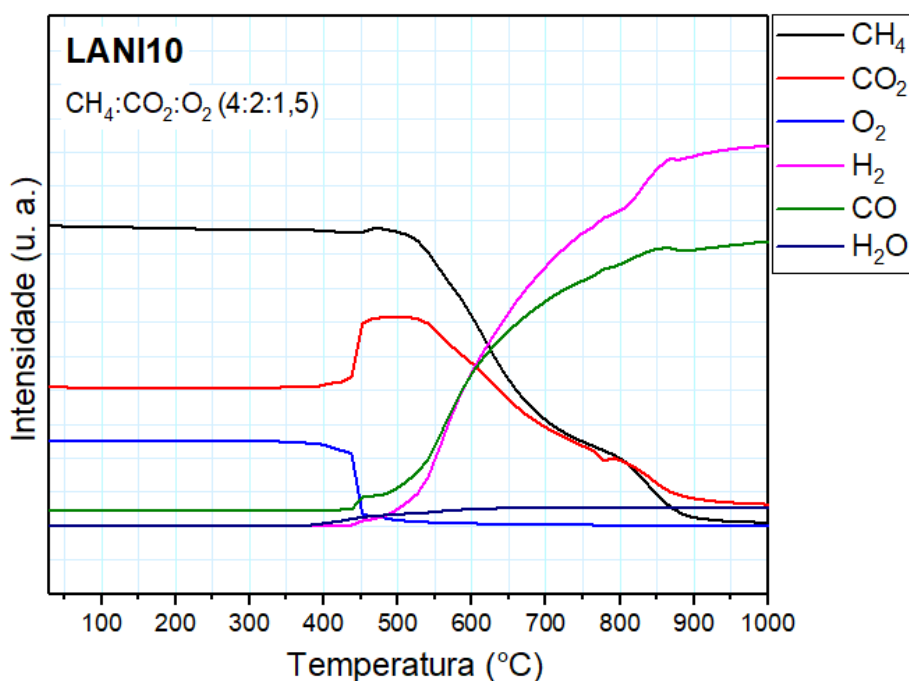


4.2.1.3 TPSR: sistema LANI10 com a proporção $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 4:2:1,5$

A Figura 28 apresenta o perfil de TPSR, sob atmosfera de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ (4:2:1,5), do catalisador LANI10. Diferentemente dos dois TPSR mostrados anteriormente, na temperatura de 350 °C já se observa o leve aumento dos sinais vinculados às substâncias CO_2 e H_2O e atenuação dos sinais associados às substâncias CH_4 e O_2 , essas mudanças se dão de forma mais aparente a partir da temperatura de 407 °C. Isso pode ser explicado pelo fato do O_2 , um dos reagentes da reação de combustão total do metano, estar presente em maior quantidade.

O aumento da intensidade dos sinais referentes à formação de gás de síntese tem início na temperatura de 437 °C. Semelhantemente aos TPSR das Figuras 26 e 27, os comportamentos dos sinais referentes às substâncias CH_4 , CO_2 , O_2 e H_2O sugerem que o *syngas* é formado a partir da RVM e da RSM.

Figura 28 – Perfil de TPSR em presença do catalisador LANI10 – $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ (4:2:1,5).

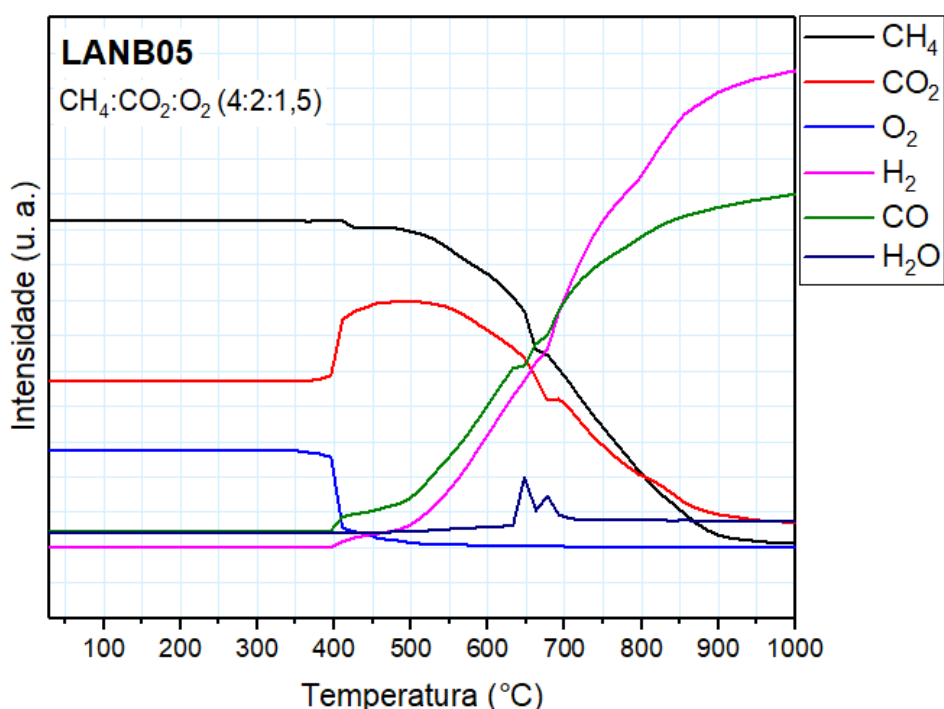


4.2.1.4 TPSR: sistema LANB05 com a proporção $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 4:2:1,5$

A Figura 29 exibe o perfil de TPSR na RMCO ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 4:2:1,5$) do catalisador LANB05. Semelhantemente ao sistema que não contém Nb, o avanço das curvas indica que a reação de combustão total do metano tem início em torno de 350 °C, variações mais bruscas nas intensidades dos sinais são observadas a partir de 381 °C.

Percebe-se, na temperatura de 396 °C, o aumento sincrônico das intensidades dos sinais referentes aos gases H_2 e CO , o que representa a formação de gás de síntese. A discussão feita para o perfil de TPSR exibido na Figura 26, com relação às substâncias CH_4 , CO_2 , O_2 e H_2O , é válido também para o TPSR em questão e, portanto, o gás de síntese deve também estar sendo produzido por meio da RSM e RVM.

Figura 29 – Perfil de TPSR na presença do catalisador LANB05 – $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 (4:2:1)$.



Diante do exposto, é possível concluir que os dois catalisadores mostram-se ativos na reforma do metano com CO_2 em presença das duas diferentes proporções de O_2 . A Tabela 8 apresenta um resumo das temperaturas iniciais da reação de

combustão total do metano e da formação de gás de síntese dos gráficos mostrados nas Figuras 26, 27, 28 e 29.

Tabela 8 – Temperaturas iniciais das reações de combustão total do metano e de formação do gás de síntese observadas nos gráficos de TPSR.

Catalisador	CH ₄ :CO ₂ :O ₂	T _{Combustão} (°C)	T _{Gás de síntese} (°C)
LANI10	4:2:1	386	450
LANB05	4:2:1	386	400
LANI10	4:2:1,5	350	437
LANB05	4:2:1,5	350	396

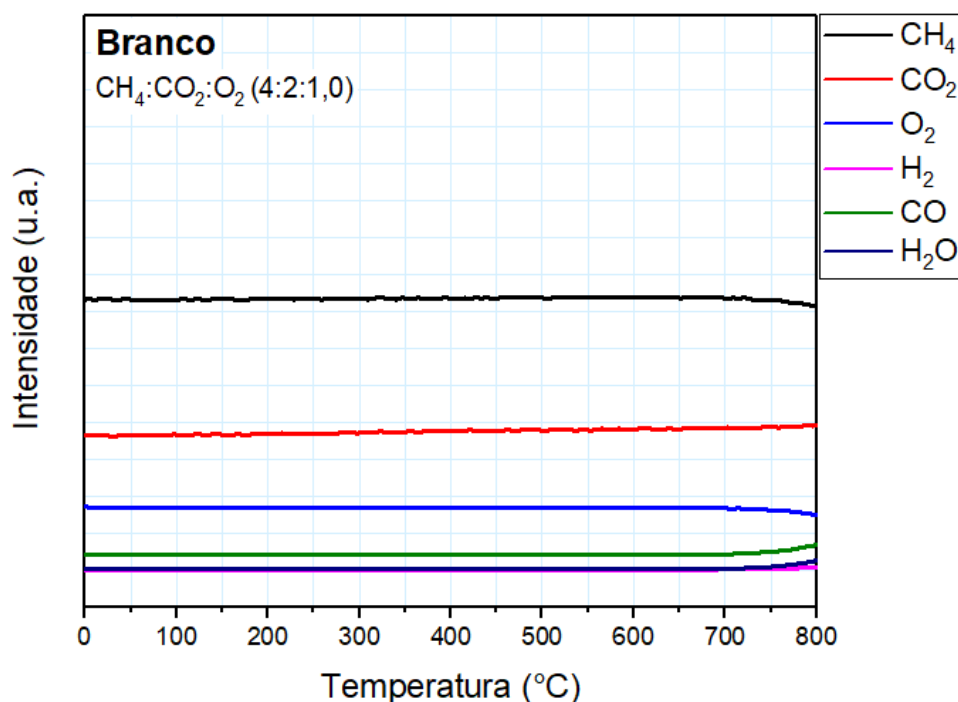
Por meio da Tabela 8, é possível observar que, em presença das duas diferentes proporções de O₂, o catalisador LANB05 promove o início da formação do gás de síntese a temperaturas mais baixas do que o catalisador LANI10, apesar do menor teor de Ni. Isso pode estar relacionado com o menor tamanho médio de cristal de níquel que esse material apresenta.

Com relação à alimentação de diferentes proporções de O₂, os dados resumidos na Tabela 8 evidenciam que a utilização da maior proporção de O₂ contribui para que a reação de combustão do metano ocorra em temperatura mais baixa. Além disso, nos sistemas onde a proporção de O₂ utilizada é 1,5, a formação de gás de síntese também ocorreu em temperaturas mais baixas.

4.2.1.5 TPSR na RMCO em ausência de catalisador

A Figura 30 apresenta o perfil de TPSR na RMCO obtido em ausência de catalisador. Por meio do gráfico é possível observar que até 700 °C não são observadas quaisquer variações nas intensidades dos sinais monitorados, o que indica que a essa temperatura não ocorrem reações em fase homogênea. Assim, a temperatura de 700 °C foi escolhida para realização dos testes catalíticos de longa duração.

Figura 30 – Perfil de TPSR na RMCO em ausência de catalisador.



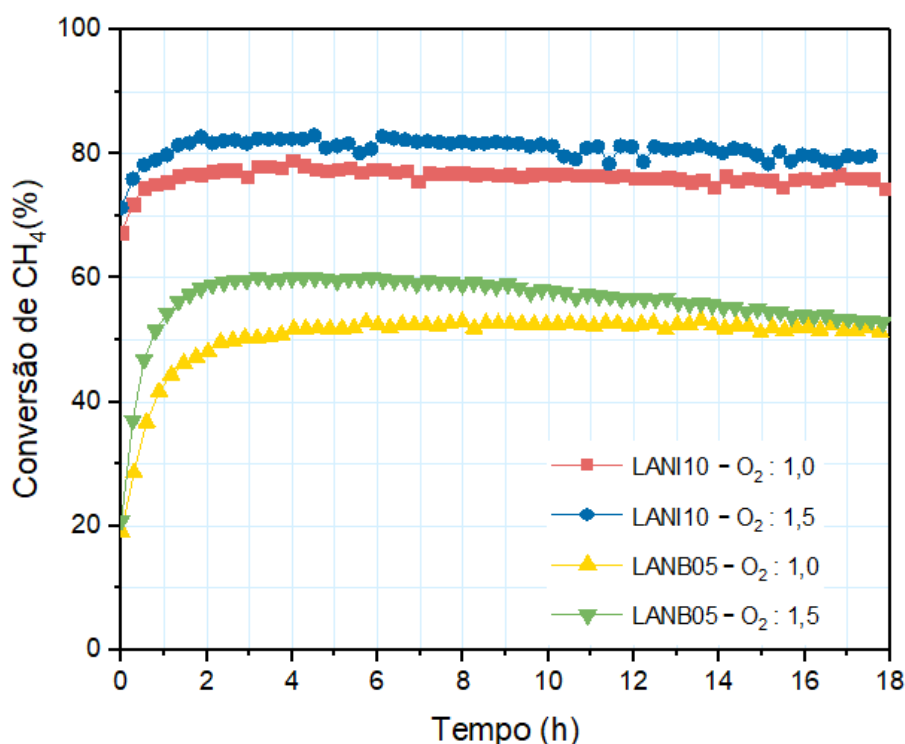
4.2.2 Teste Catalíticos de Longa Duração

4.2.2.1 Avaliação das conversões de CH₄ e CO₂

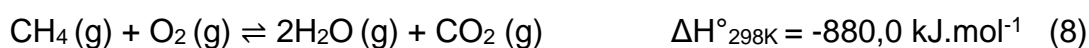
A Figura 31 apresenta os valores de conversão de CH₄, em função do tempo, dos sistemas catalíticos LANI10 e LANB05 aplicados na reforma do metano com CO₂ em presença de duas diferentes proporções de O₂ (1 e 1,5).

Em geral, nas condições avaliadas, os dois catalisadores se mostraram ativos na RMCO. O catalisador LANI10 apresenta conversão de CH₄ superior, com valores médios de 76,3 e 80,7 % para O₂:1 e O₂:1,5, respectivamente. Enquanto que o catalisador LANB05 apresenta valores médios de conversão de CH₄ iguais a 50,4 % (O₂:1) e 52,3 % (O₂:1,5). Além disso, ao se aplicar a proporção de O₂ igual a 1,5, observa-se, ao decorrer do teste catalítico, a desativação do catalisador LANB05.

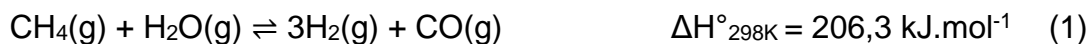
Figura 31 – Conversão de CH₄ dos catalisadores LANI10 e LANB05 na RMCO – CH₄:CO₂:O₂ (4:2:1 e 4:2:1,5).



Por meio do gráfico, é possível observar também que, para os dois catalisadores estudados, ao se alimentar o sistema com uma maior proporção de O₂, maiores conversões de CH₄ são obtidas. Isso pode ser atribuído ao fato de que a adição de maior proporção de O₂ favorece a ocorrência em maior extensão da combustão total do metano (8).



Assim, como já evidenciado pelos dados de TPSR, a adição de O₂ em maior proporção contribui para a ocorrência mais acentuada de uma reação na qual o CH₄ é consumido e além disso, H₂O e CO₂ são formados. A formação de H₂O no meio permite a ocorrência da RVM (1). Além disso, o CO₂ formado somado ao CO₂ adicionado ao sistema continuamente, promove a ocorrência da RSM (4).

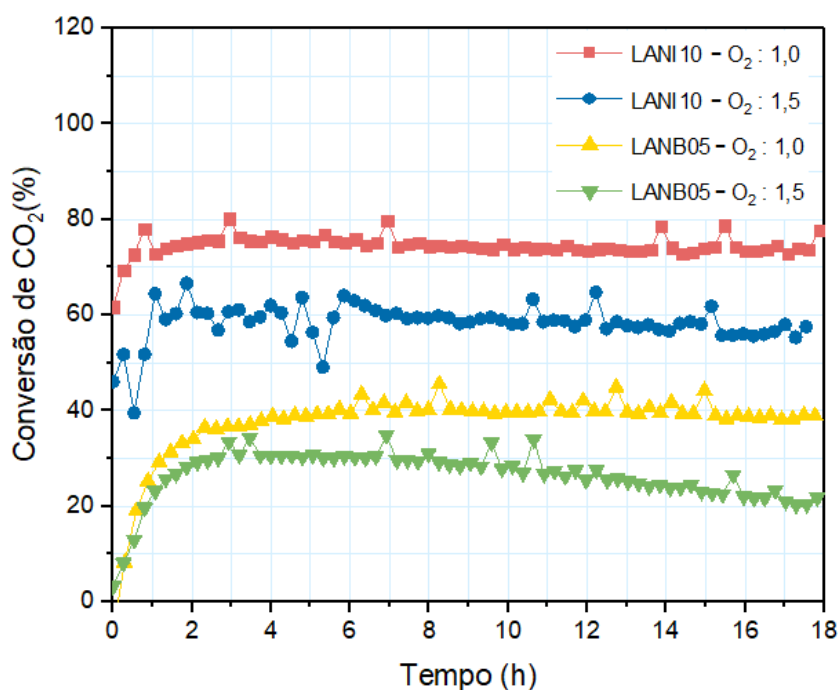


A Figura 32 apresenta os dados conversão de CO_2 em função do tempo. Ao se aplicar a proporção de O_2 igual a 1, os valores médios de conversão obtidos são: 74,5 % (LANI10) e 37,4 % (LANB05). Ao passo que, quando a proporção de O_2 igual a 1,5 é utilizada, os valores médios de conversão de CO_2 são: 58,3 % (LANI10) e 26,4 % (LANB05).

A análise comparativa das curvas permite afirmar que em presença da maior proporção de O_2 , os catalisadores apresentam menor conversão de CO_2 . Como já discutido, a presença de maior proporção de O_2 favorece a ocorrência em maior extensão de uma reação na qual o CO_2 é formado (Equação 8). Além disso, quanto mais favorecida a formação de H_2O , o consumo de CH_4 por meio da RVM ocorre de maneira mais acentuada, o que pode diminuir a extensão da RSM. Isso pode justificar porque a utilização de maiores quantidades de O_2 fornece menores valores de conversão de CO_2 .

O catalisador LANB05 apresenta, para uma mesma proporção dos reagentes da RMCO, conversão de CO_2 inferior à do catalisador LANI10.

Figura 32 – Conversão de CO₂ dos catalisadores LANI10 e LANB05 na RMCO – CH₄:CO₂:O₂ (4:2:1 e 4:2:1,5).



Em síntese, a conversão de CH₄ dos sistemas estudados segue a seguinte ordem decrescente: LANI10 (4:2:1,5) > LANI10 (4:2:1) > LANB05 (4:2:1,5) > LANB05 (4:2:1). Já com relação ao CO₂, a seguinte ordem decrescente de conversão foi obtida: LANI10 (4:2:1) > LANI10 (4:2:1,5) > LANB05 (4:2:1) > LANB05 (4:2:1,5).

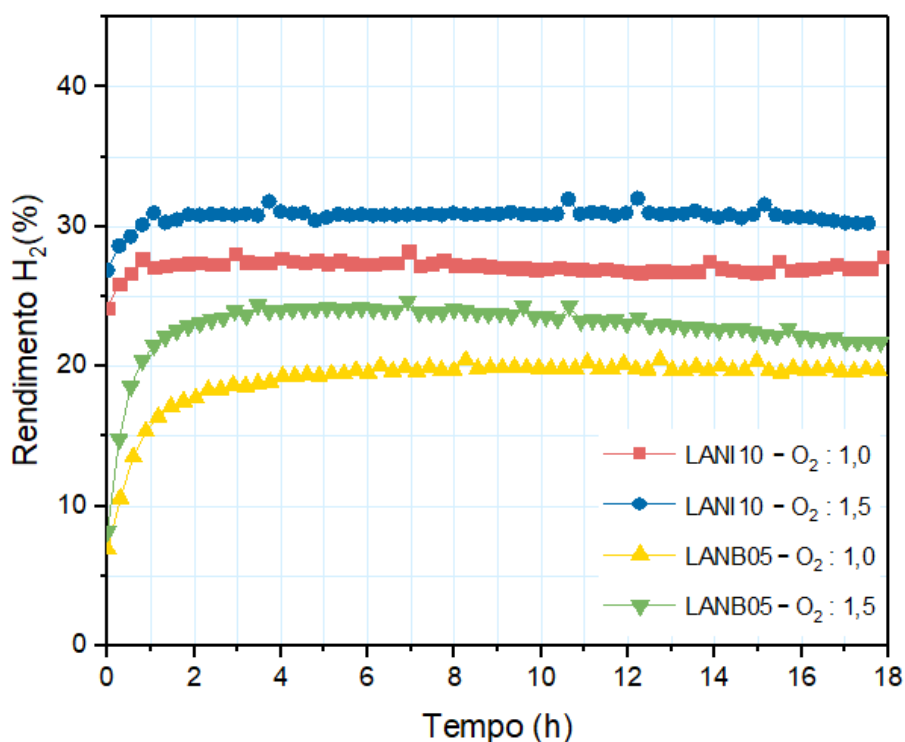
4.2.2.2 Avaliação dos rendimentos de H₂ e CO

A Figura 33 exibe os dados de rendimento a H₂ em função do tempo. Por meio do gráfico, é possível observar que, ao se aplicar a proporção na qual O₂ é igual a 1, o sistema LANB05 apresenta valor médio de rendimento a H₂ igual a 13,3 %, e para o catalisador LANI10 o valor médio é 26,0 %. À medida que, ao se aplicar a proporção na qual O₂ é igual a 1,5, os seguintes valores médios de rendimento de H₂ são encontrados: 14,9 % (LANB05) e 28,6 % (LANI10). Portanto, ao se comparar os dados dos dois diferentes sistemas, o sistema LANI10 apresenta maiores valores de rendimento de H₂.

Ademais, a alimentação de maior proporção de O₂, fornece maiores valores de rendimento a H₂. Com base nos resultados de TPSR, é possível afirmar que durante

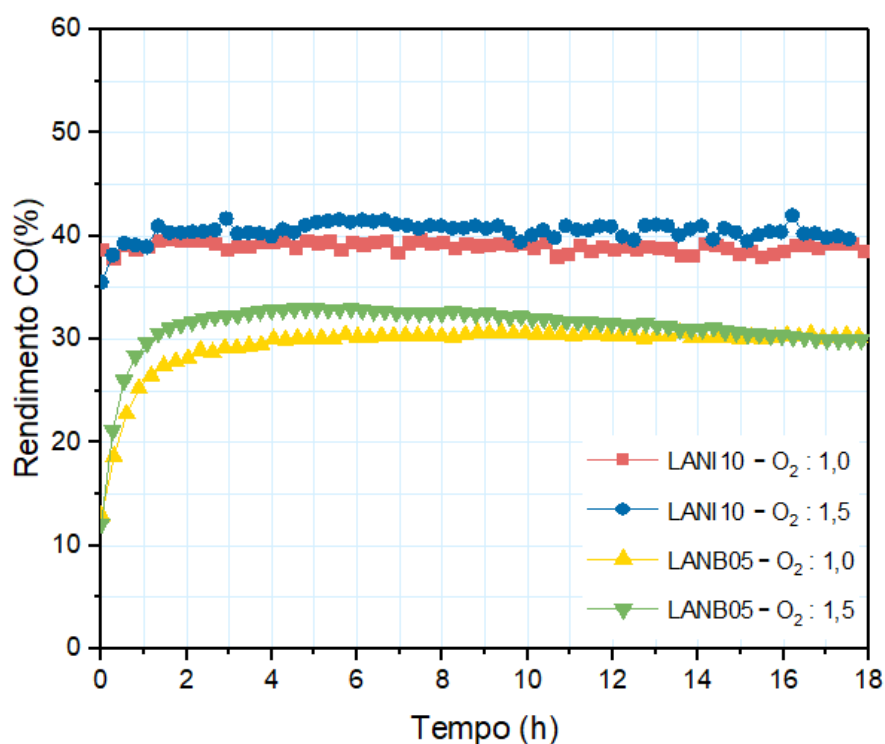
a RMCO o H_2 é formado principalmente pela RSM e RVM. Como já discutido, quanto maior a quantidade de O_2 presente no meio reacional, mais favorecida é a RVM e RSM. O que explica os maiores valores de rendimento a H_2 nas condições mencionadas.

Figura 33 – Rendimento de H_2 dos catalisadores LANI10 e LANB05 na RMCO – $CH_4:CO_2:O_2$ (4:2:1 e 4:2:1,5).



Os gráficos de rendimento de CO obtidos por meio dos testes catalíticos de longa duração estão expostos na Figura 34. É possível perceber também que o catalisador LANI10 fornece maiores valores de rendimento de CO. De modo que o catalisador LANI10 apresenta valores médios de 38,6 e 37,6 % para O_2 :1 e O_2 :1,5, respectivamente. Enquanto que o sistema LANB05 apresenta valores médios de rendimento de CO iguais a 21,5 e 21,0 % para O_2 :1 e O_2 :1,5, respectivamente.

Figura 34 – Rendimento de CO dos catalisadores LANI10 e LANB05 na RMCO – $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ (4:2:1 e 4:2:1,5).

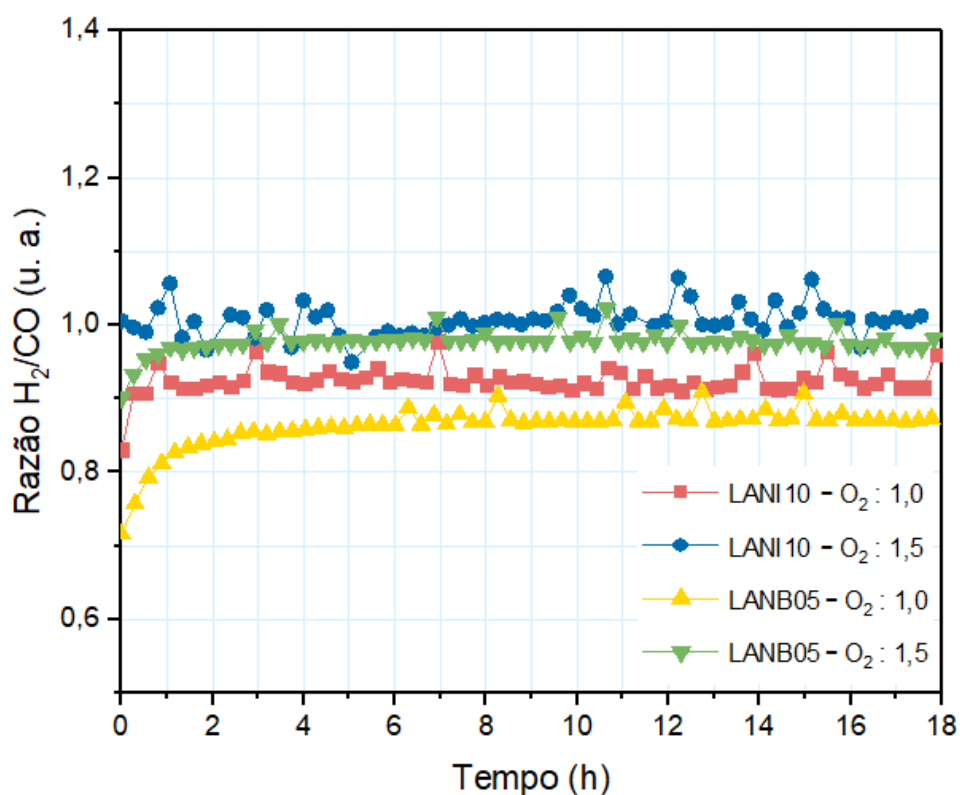


Em adição, ao comparar as duas diferentes proporções de O_2 para um mesmo catalisador, pode-se afirmar que os catalisadores exibem valores de rendimento de CO aproximadamente semelhantes.

4.2.2.3 Avaliação da Razão H_2/CO

Por meio da Figura 35, é possível observar que os valores obtidos de razão H_2/CO variam entre 0,7 e 1,0 e, portanto, são inferiores à razão H_2/CO estequiométrica da RMCO, que é igual a 1,3, indicando a ocorrência de reações paralelas.

Figura 35 – Razão H₂/CO dos catalisadores LANI10 e LANB05 na RMCO – CH₄:CO₂:O₂ (4:2:1 e 4:2:1,5).



Os resultados evidenciam que ao se utilizar a proporção CH₄:CO₂:O₂ igual a 4:2:1 menores valores de razão H₂/CO são obtidos. Isso pode ser atribuído à ocorrência em maior magnitude da reação inversa à reação de deslocamento gás-água (Equação 39). Essa afirmação mostra-se bastante pertinente pois os testes realizados com essa proporção forneceram resultados de menor rendimento de H₂ e maior conversão de CO₂.



4.3 CARACTERIZAÇÃO APÓS AVALIAÇÃO CATALÍTICA

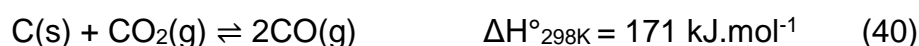
4.3.1 Oxidação à Temperatura Programada (TPO)

A Figura 36 apresenta os perfis de oxidação sob atmosfera de ar sintético dos materiais recuperados após testes catalíticos de longa duração. A Tabela 9 apresenta

os valores de área obtidos por meio das curvas de sinal de CO₂ em função da temperatura.

Por meio das curvas, é possível perceber que nos gráficos obtidos após os testes realizados ao se utilizar a proporção CH₄:CO₂:O₂ igual a 4:2:1,5 não são observados eventos de oxidação na faixa de temperatura investigada. Por outro lado, são observados eventos de oxidação na faixa de temperatura de 400 a 650 °C nas curvas de TPO obtidas após os testes realizados utilizando-se a proporção CH₄:CO₂:O₂ igual a 4:2:1.

Os dados presentes na tabela tornam mais evidente as diferenças nos perfis de oxidação dos sistemas avaliados. Por meio dos valores de área apresentados, é possível afirmar que a utilização da maior proporção de O₂ ocasiona em menores quantidades de coque depositado na superfície do catalisador. Isso pode estar relacionado ao favorecimento da ocorrência em maior extensão da reação inversa à reação de Boudouard (Equação 40). Uma vez que, como já discutido, quanto maior a proporção de O₂ aplicada, mais favorecida é a formação de CO₂ a partir da combustão completa do metano. O CO₂ formado reage com o carbono depositado na superfície do catalisador formando CO. Além disso, o coque formado pode estar reagindo com o oxigênio (presente em maior quantidade no meio reacional), conforme indicado pela Equação 41.



Ao comparar os dois diferentes sistemas catalíticos, na proporção de O₂ igual a 1, é possível afirmar que havia cerca de 176 vezes menos coque depositado sobre o catalisador contendo Nb quando comparado ao catalisador LANI10. Assim, mesmo apresentando menor conversão a CH₄ e CO₂, há indícios de que o catalisador LANB05 é mais resistente ao depósito de coque.

Figura 36 – Perfis de TPO dos materiais recuperados após teste catalítico.

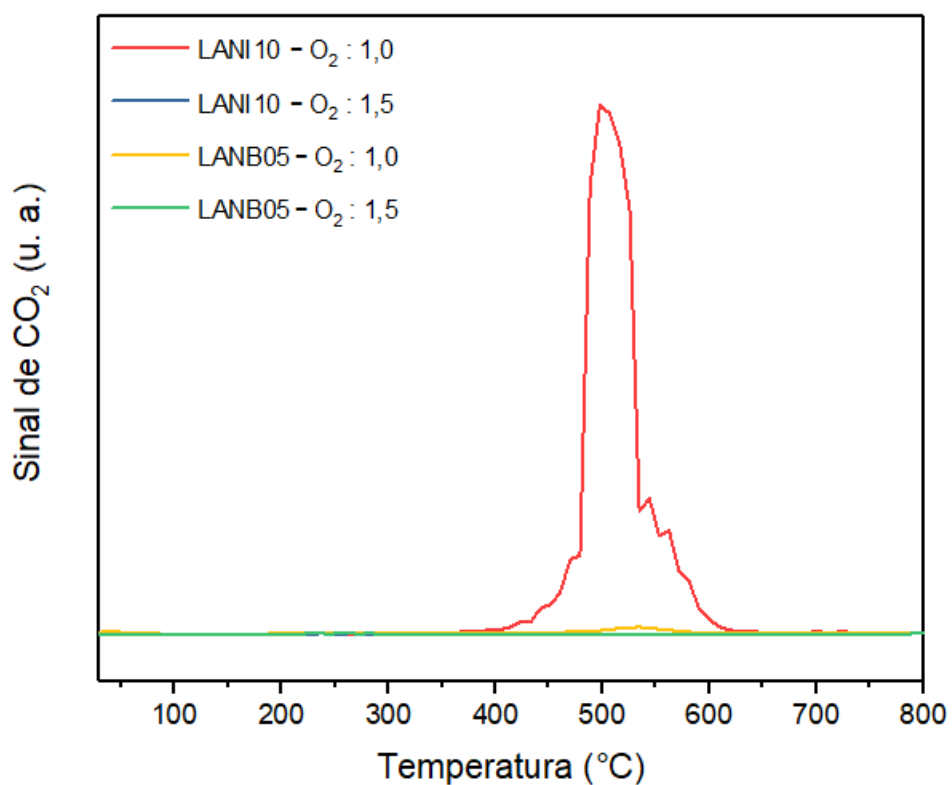


Tabela 9 – Dados de área do sinal de CO₂ em função da temperatura obtidos a partir oxidação dos materiais recuperados após testes catalíticos.

Catalisador	CH ₄ :CO ₂ :O ₂	Área
LANI10	4:2:1	3,2736x10 ⁻⁸
LANI10	4:2:1,5	8,3279x10 ⁻¹⁰
LANB05	4:2:1	1,8604x10 ⁻¹⁰
LANB05	4:2:1,5	***

Capítulo 5

5 CONCLUSÕES

Por meio dos resultados obtidos foi possível chegar a algumas conclusões importantes acerca da utilização de diferentes proporções dos reagentes da RMCO e a respeito do desempenho dos catalisadores propostos neste estudo.

Os resultados de análise de DRX evidenciaram que por meio do método citrato foi possível obter a perovskita LaNiO_3 com estrutura cristalina romboédrica (nesse sistema foi observado também segregação da fase NiO). Por outro lado, a perovskita $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ não pôde ser obtida pelo método de síntese aplicado pois, ao tentar realizar a substituição parcial do sítio B da perovskita LaNiO_3 , o Nb não ficou inserido na rede perovskita. Assim, uma mistura da perovskita LaNiO_3 com o óxido misto LaNbO_4 e a fase NiO segregada foi obtida.

Por meio dos resultados de TPR- H_2 e DRX (antes e após redução dos precursores), foi possível concluir que após redução dos sistemas sintetizados em atmosfera de H_2 , nas condições aplicadas, são obtidos os seguintes catalisadores: $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ a partir do precursor LaNiO_3 e $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-LaNbO}_4$ a partir do precursor $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$.

As avaliações catalíticas realizadas por meio de TPSR assinalaram que os dois catalisadores obtidos neste estudo são ativos na RMCO. Além disso, ao se aplicar a proporção de reagentes igual a 4:2:1,5 ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$), indícios da ocorrência da reação de combustão do metano, bem como das reações de formação de gás de síntese, tiveram início em temperaturas inferiores quando comparadas às temperaturas de início dessas reações quando aplicada a proporção 4:2:1 ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$). Os dados de TPSR mostraram também que para os sistemas catalíticos que contém Nb, em presença das duas diferentes proporções de O_2 , o gás de síntese começa a ser formado em temperaturas mais baixas.

A partir das análises de TPSR foi possível concluir ainda que o mecanismo da RMCO consiste inicialmente na ocorrência da reação de combustão total do metano para posterior ocorrência da formação de gás de síntese por meio da RVM e da RSM.

Ao avaliar a conversão de CH_4 dos sistemas estudados, a seguinte ordem decrescente foi obtida: LANI10 (4:2:1,5) > LANI10 (4:2:1) > LANB05 (4:2:1,5) > LANB05 (4:2:1). Já com relação ao CO_2 , a seguinte ordem decrescente de conversão

foi identificada: LANI10 (4:2:1) > LANI10 (4:2:1,5) > LANB05 (4:2:1) > LANB05 (4:2:1,5).

Com relação aos rendimentos de H₂ e CO, o sistema LANI10 fornece maior rendimento das duas substâncias. A alimentação de maior proporção de O₂ fornece maiores valores de rendimento de H₂. Ao passo que os catalisadores geram valores próximos de rendimento de CO em presença das duas diferentes quantidades de O₂ aplicadas.

Os valores de razão H₂/CO obtidos mostram que, ao se utilizar a proporção CH₄:CO₂:O₂ igual a 4:2:1, menores valores de razão H₂/CO são alcançados. O que pode ser atribuído à ocorrência em maior extensão da reação inversa à reação de deslocamento gás-água.

A caracterização após teste catalítico de longa duração, realizada por meio de TPO, evidenciou que a utilização da maior proporção de O₂ com relação aos outros reagentes foi determinante para deposição de menor quantidade de coque na superfície do catalisador. Além disso, ao se comparar os dois diferentes sistemas, na proporção dos reagentes da RMCO igual a 4:2:1, é possível concluir que na superfície do catalisador Ni/La₂O₃-LaNbO₄ houve deposição de 176 vezes menos coque que na superfície do catalisador Ni/La₂O₃.

Por fim, diante do exposto, respondendo aos questionamentos levantados na introdução deste trabalho, é possível afirmar que a adição de uma proporção de O₂ maior que a tipicamente aplicada contribuiu para que os catalisadores apresentassem maiores valores de conversão de CH₄ e rendimento de H₂, menores valores de conversão de CO₂, maiores valores de razão H₂/CO e menor propensão ao depósito de coque. Além disso, a substituição parcial do Nb por Ni na perovskita LaNiO₃ gerou um catalisador que, frente à RMCO, apresenta menores conversões de CH₄ e CO₂, menores rendimentos de H₂ e CO, mas que é menos propício à desativação por deposição de coque.

Capítulo 6

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Efetuar a síntese dos precursores catalíticos empregando-se diferentes quantidades de Nb, com o intuito de se avaliar melhor a influência da adição do Nb no desempenho dos catalisadores frente à RMCO.

Realizar avaliações catalíticas aplicando-se outras proporções de O₂ com relação aos reagentes da RMCO (CH₄:CO₂:O₂ = 4:2:0,5 e 4:2:2) para interpretar melhor a influência da alimentação de diferentes quantidades de O₂ aos sistemas avaliados.

Efetuar análises de quimissorção de H₂, para avaliar a área metálica e a dispersão da mesma nos materiais estudados e, assim, correlacionar essas informações com os resultados das avaliações catalíticas.

Avaliar a regenerabilidade dos catalisadores obtidos neste estudo, por meio de testes catalíticos de longa duração consecutivos, empregando-se ciclos de redução-oxidação dos materiais.

REFERÊNCIAS

- ABDULRASHEED, A. et al. A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 108, p. 175–193, 2019
- ALBERS, P. LENNON, D. PARKER, S. Catalysis. In: **Experimental Methods in the Physical Sciences**. Elsevier, 2017. cap. 5. pag. 279–348
- AL-DOGHACHI, F. A. J. et al. High Coke-Resistance Pt/Mg_{1-x}Ni_xO Catalyst for Dry Reforming of Methane. **PLOS One**. v. 11, p. 01–22, 2016.
- AL-FATESH, A. S. A. et al. Oxidative CO₂ reforming of CH₄ over Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 17, p. 479–483, 2011.
- _____. et al. Rh promoted and ZrO₂/Al₂O₃ supported Ni/Co based catalysts: High activity for CO₂ reforming, steam-CO₂ reforming and oxy-CO₂ reforming of CH₄. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 43, p. 12069–12080, 2018.
- AL-SAYARI, A. Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas. **The Open Catalysis Journal**. v. 6, p. 17–28, 2013.
- ALVAREZ, J. et al. Ni-Nb-Based Mixed Oxides Precursors for the Dry Reforming of Methane. **Topics in Catalysis**. v. 54, p. 170–178, 2011.
- ANGELI, S. D.; PILITSIS, F. G.; LEMONIDOU, A. A. Methane steam reforming at low temperature: Effect of light alkanes' presence on coke formation. **Catalysis Today**. v. 242, p. 119–128, 2015.
- APARICIO, P. F. et al. Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 202, p. 183–196, 2000.
- AREGBE, A. G. Natural Gas Flaring – Alternatives Solutions. **World Journal of Engineering and Technology**. v. 5, p. 139–153, 2017.
- ARORA, S.; PRASAD, R. An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. **RSC Advances**. v.6, p. 108668–108688, 2016.
- ASHCROFT, A. T. et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide. **Nature**. v. 352, p. 225–226, 1991.
- ASSIREY, E. Perovskite synthesis, Properties and their related biochemical and industrial application. **Saudi Pharmaceutical Journal**. v. 27, p. 817–819 2019
- BADR, O. PROBERT, S. D. O'CALLAGHAN, P. W. A greenhouse gas in the Earth's atmosphere. **Applied Energy**. vol. 41, p. 95–113, 1992.

BAHIAGÁS – Companhia de Gás da Bahia. **Gás Natural: Benefícios Ambientais no Estado da Bahia**. Salvador: Solisluna Design e Editora, 2005.

BELLONI, A. Hydrogen and Carbon Monoxide: Synthesis Gases. In:___ **Industrial Gases Processing**. 1 ed. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH, 2008. cap. 5.

BEURDEN, P. **On the Catalytic Aspects of Steam–Methane Reforming: A Literature Survey**, 2004. Disponível em: <<https://publicaties.ecn.nl/PdfFetch.aspx?nr=ECN-I—04-003>> Acesso em: 31 de outubro de 2019.

BP Statistical Review of World Energy. 68 ed. Londres: BP p.l.C, 2019.

BRINKER, C. J. SCHERER, G.W. **Sol-Gel Science: The Physycs and Chemistry of Sol-Gel Processing**. 1 ed. San Diego: Academic Press, INC, 1990

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

CHANG, H. F. et al. Autothermal reforming of methane for producing high–purity hydrogen in a Pd/Ag membrane reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 35, p. 12986–12992, 2010.

CHEREMISINOFF, N. P.; ROSENFELD, P. E. Industry and Products. In:___ **Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production: Best Practices in the Agrochemical Industry**. 1 ed. Chennai: William Andrew, 2010. v. 3, cap. 1, p. 01–10.

CHOUDHARY, V. MONDAL, K. CHOUDHARY, T. Oxy–CO₂ reforming of methane to syngas over CoO_x/MgO/SA–5205 catalyst. **Fuel**. v. 85, p. 2484–2488, 2006.

CHRONEOS, A. et al. Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 494, p. 190–195, 2010.

COSTA, D. S. et al. Study of nickel, lanthanum and niobium–based catalysts applied in the partial oxidation of methane. **Catalysis Today**, 2018. (No prelo).

COUSIN, P. ROSS, R. A. Preparation of mixed oxides: a review. **Materials Science and Engineering: A**. v. 130, p. 119–125, 1990.

DANKS, A. E. HALL, S. R. SCHNEPP, Z. The evolution of “sol–gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**. v. 3, p. 91–112, 2016.

DERAZ, N. M. Sintering process and catalysis. **International Journal of Nanomaterials, Nanotechnology and Nanomedicine**, 2018. (No prelo).

ERTL, G. KNOZINGER, H. WEITKAMP, J. **Preparation of Solid Catalysts**. 1 ed. Weinheim: WILEY-VCH, 1999.

FARZANEH-GORD, M. HASHEMI, S. SADI, M. Energy Destruction in Iran's Natural Gas Pipe Line Network. **Energy Exploration & Exploitation**. v. 25, p. 393–406, 2007.

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

FJELLVÅG, H. et al. Thermal analysis as an aid in the synthesis of non-stoichiometric perovskite type oxides. **Thermochimica Acta**. v. 1, p. 75–89, 1995.

FOO, S. Y. et al. Oxidative CO₂ Reforming of Methane on Alumina-Supported Co-Ni Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 49, p. 10450–10458, 2010.

FORZATTI, P. LIETTI, L. Catalyst deactivation. **Catalysis Today**. v. 52, p. 165–181, 1999.

FOWLIE, J. **Electronic and Structural Properties of LaNiO₃-Based Heterostructures**. 1 ed. New York: Springer International Publishing, 2019.

GEETHA, N. SENTHIL, S. PRAKASH, D. Synthesis and Characterization of LaMn_{1-x}Fe_xO₃ (x= 0, 0.1, 0.2) by Coprecipitation Route. **Journal of Physical Chemistry & Biophysics**. v. 08, p. 1–6, 2018.

GEITEL, M. **Das Wassergas und seine Verwendung in der Technik**. 3 ed. Berlin: Siemens, 1900.

GINSBURG, J. M. et al. Coke Formation on Nickel Catalyst Under Methane Dry Reforming Conditions: Thermodynamic and Kinetic Model. **Ind. Chem. Engg. Res**. v. 44, p. 4846–4854, 2005.

GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. **Die Naturwissenschaften**. v. 14, p. 477–485. 1926.

GOLDWASSER, M. R. et al. Perovskites as catalysts precursors: CO₂ reforming of CH₄ on Ln_{1-x}Ca_xRu_{0.8}Ni_{0.2}O₃ (Ln = La, Sm, Nd). **Applied Catalysis A: General**, v. 255, p. 45–57, 2003.

_____. Combined methane reforming in presence of CO₂ and O₂ over LaFe_{1-x}Co_xO₃ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors. **Catalysis Today**. v. 107 e 108, p. 106–113, 2005.

_____. Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 228, p. 325–331, 2005.

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

GUO, J. et al. Syngas production via combined oxy–CO₂ reforming of methane over Gd₂O₃–modified Ni/SiO₂ catalysts in a fluidized–bed reactor. **Fuel**. v. 87, p. 1348–1354, 2008.

HAN, J. W. et al. Highly Coke–Resistant Ni Nanoparticle Catalysts with Minimal Sintering in Dry Reforming of Methane. **ChemSusChem**. v. 7, p. 451–456, 2014.

HANSEN, J. NIELSEN, P. Methanol Synthesis. In: ERTL, G. et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2 ed. Weinheim: Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. cap.13, p. 2920–2949.

HIRATSUKA, R. S. SANTILLI, C. V. PULCINELLI, S. H. O processo Sol-Gel: Uma visão Físico-Química. **Química Nova**. v. 18, p. 171–180, 1995.

HOSSEINI, M. DINCER, I. OZBILEN, A. Expert Opinions on Natural Gas Vehicles Research Needs for Energy Policy Development. In: DINCER, I. COLPAN, C. KIZILKAN, O. **Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions**. 1 ed. San Diego: Academic Press, 2018. cap 3.1, p. 731–750.

HUSE, M. Neutron diffraction study of the monoclinic to tetragonal structural transition in LaNbO₄ and its relation to proton mobility. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 187, 27–34, 2012.

IIZUKA, T. TANAKA, Y. TANABE, K. Hydrogenation of carbon monoxide and carbon dioxide over supported rhodium catalysts. **Journal of Molecular Catalysis**. v. 17, p. 381–389, 1982.

Instituto Brasileiro de Mineração – IBRAM. **Informações e análises da economia mineral brasileira**. 7. ed. Belo Horizonte; 2012. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002806.pdf>> Acesso em 02 de dezembro de 2019.

KHO, E. T.; SCOTT, J.; AMAL, R. Ni/TiO₂ for low temperature steam reforming of methane. **Chemical Engineering Science**. v. 140, p. 161–170, 2016.

KUBICEK, M. BORK, A. H. RUPP, J. L. M. Perovskite oxides – a review on a versatile material class for solar–to–fuel conversion processes. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 5, p. 11983–12000.

LAPPAS, A. HERACLEOUS, E. Production of biofuels via Fischer–Tropsch synthesis: Biomass–to–liquids. In: LUQUE, A. **Handbook of Biofuels Production**. 2 ed. Elsevier, 2016. cap. 18, p. 549–593.

LI, B. QIAN, X. WANG, X. Oxidative CO₂ reforming of methane over stable and active nickel–based catalysts modified with organic agents. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, p. 8081–8092. 2015.

LI, B. XU, X. ZHANG, S. Synthesis gas production in the combined CO₂ reforming with partial oxidation of methane over Ce–promoted Ni/SiO₂ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 38, p. 890–900, 2013.

MONDAL, K. et al. Dry Reforming of Methane to Syngas: A Potential Alternative Process for Value Added Chemicals—A Techno—Economic Perspective. **Environ Sci Pollut Res**. v. 23, p. 22267–22273, 2016.

OEMAR, U. HIDAJAT, K. KAWI, S. Pd–Ni catalyst over spherical nanostructured Y_2O_3 support for oxy– CO_2 reforming of methane: Role of surface oxygen mobility. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, p. 12227–12238, 2015.

PEREÑÍGUEZ, R. et al. Synthesis and characterization of a $LaNiO_3$ perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 93, 346–353, 2010.

_____. $LaNiO_3$ as a precursor of Ni/La_2O_3 for CO_2 reforming of CH_4 : Effect of the presence of an amorphous NiO phase. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 123, p. 324–332, 2012.

PIETRI, E. et al. Perovskites as Catalysts Precursors for Methane Reforming: Ru Based Catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 136, p. 381–386, 2001.

RABA, A. M. BAUTISTA–RUÍZ, J. JOYA, M. R. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. **Materials Research**. v. 19, p. 1381–1387, 2016.

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

ROH, H. S.; JUN, K. W. Low Temperature Methane Steam Reforming for Hydrogen Production for Fuel Cells. **Bull. Korean Chem. Soc.** v. 30, p. 153–156, 2009.

ROSS, J. G. **The Philosophy of Reserve Estimation**. Dallas: Society of Petroleum Engineers, 1997.

ROSS, J. R. H. Production of Hydrogen and Syngas From Methane and Some Other Reactions of Methane. **Contemporary Catalysis**, 251–272, 2019.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R; SEHESTED, J; NORSKOV, J. Hydrogen and synthesis gas by steam– and CO_2 reforming. **Advanced Catalysis**. n. 47, p. 65–139, 2002.

RSC - Royal Society of Chemistry. **Niobium**. 2019. Disponível em: <<https://www.rsc.org/periodic-table/element/41/niobium>> Acesso em 12 de dezembro de 2019.

SIANG, T. J. et al. Catalytic partial oxidation of methane to syngas over perovskite catalysts. **E3S Web of Conferences**. v. 90, p. 01–07, 2019.

SOKOLOV, S. et al. Stable low–temperature dry reforming of methane over mesoporous La_2O_3 – ZrO_2 supported Ni catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 113, p. 19–30, 2012.

SONG, C.; PAN, W. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios. **Catalysis Today**. v. 98, p. 463–484, 2004.

SOUSA-AGUIAR, E. F. APPEL, L. G. MOTA, C. Natural gas chemical transformations: The path to refining in the future. **Catalysis Today**. v. 101, p. 3–7, 2005.

SPEIGHT, J.G. **Natural Gas: A Basic Handbook**. 1 ed. Houston: Gulf Publishing Company, 2007.

SU, T. T. Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 98, p. 449–455, 2009.

TALAIIE, N. et al. Synthesis and Application of Lanthanum Perovskite-Type Nanocatalyst with Zr for Carbon Dioxide Reforming of Methane. **Oriental Journal of Chemistry**. v. 32, p. 2723–2730, 2016.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**. v. 78, p. 65–77, 2003.

U. S. Geological Survey – USGS. **Mineral Commodity Summaries 2019**. 2019.

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

VISWANATHAN, B. Natural Gas. In:___ **Energy Sources**. 1 ed. Elsevier, 2017. cap. 3, p. 59–79.

WANG, D. et al. Reaction Mechanism and Role of the Support in the Partial Oxidation of Methane on Rh/Al₂O₃. **Journal of Catalysis**. v. 159, p. 418–426, 1996

WANG, Y. et al. Low-temperature catalytic CO₂ dry reforming of methane on Ni-based catalysts: A review. **Fuel Processing Technology**. v. 169, p. 199–206, 2018.

WU, H. et al. Ni-Based Catalysts for Low Temperature Methane Steam Reforming: Recent Results on Ni–Au and Comparison with Other Bi-Metallic Systems. **Catalysts**. v. 3, p. 563–583, 2013.

XU, Q. et al. Citrate method synthesis, characterization and mixed electronic–ionic conduction properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ perovskite-type complex oxides. **Scripta Materialia**. v. 50, p. 165–170, 2004.

YABE, T. et al. Low-temperature dry reforming of methane to produce syngas in an electric field over La-doped Ni/ZrO₂ catalysts. **Fuel Processing Technology**. v. 158, p. 96–103, 2017.

YIN, W. J. et al. Oxide perovskites, double perovskites and derivatives for electrocatalysis, photocatalysis, and photovoltaics. **Energy & Environmental Science**. 2018. (No prelo).

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