



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

FELIPE ROCHA ARAÚJO

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

**SALVADOR
FEVEREIRO DE 2024**



FELIPE ROCHA ARAÚJO

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

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Lílian Maria Tosta Simplício Rodrigues



TERMO DE APROVAÇÃO

FELIPE ROCHA ARAUJO

"ESTUDO DE PRECURSORES TIPO PEROVSKITAS $\text{LaNi}_{1-x}\text{FexO}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{FexO}_3$
NA OBTENÇÃO DE GAS DE SÍNTESE A PARTIR DA REFORMA SECA DO CH_4 EM
PRESENÇA DE O_2 "

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

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

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

Prof. Dr. Mauricio Brandão dos Santos _____
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente
gov.br
ROBERT NEWTON DA SILVA HENRIQUES MAGALHÃES
DATA: 23/02/2024 11:00:03-0000
verifique em: <https://verificador.gov.br>

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

Prof.ª Dr. Rosângela Regia Lima Vidal _____
Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 23 de fevereiro de 2024.



Emitido em 22/02/2024

FOLHA DE APROVAÇÃO PADRÃO Nº 1/2024 - IQUI (12.01.15)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado eletronicamente em 21/03/2024 09:33)
LILIAN MARIA TOSTA SIMPLICIO RODRIGUES
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQGLIQUUI (12.01.15.06)
Matricula: ###941#2

(Assinado eletronicamente em 07/03/2024 09:57)
MAURICIO BRANDAO DOS SANTOS
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQGLIQUUI (12.01.15.06)
Matricula: ###047#2

(Assinado eletronicamente em 07/03/2024 10:21)
ROSANGELA REGIA LIMA VIDAL
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DFQIQUUI (12.01.15.05)
Matricula: ###176#8

(Assinado eletronicamente em 07/03/2024 18:48)
SORAIA TEIXEIRA BRANDAO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQGLIQUUI (12.01.15.06)
Matricula: ###003#2

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufba.br/public/documentos/> informando seu número: 1, ano: 2024, tipo: FOLHA DE APROVAÇÃO PADRÃO, data de emissão: 07/03/2024 e o código de verificação: 3e53e374f5

FICHA CATALOGRÁFICA

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

A663 Araújo, Felipe Rocha

Estudo de precursores tipo perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ na obtenção de gás de síntese a partir da reforma seca do CH_4 em presença de O_2 / Felipe Rocha Araújo. – Salvador, 2024.

182 f.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Lílian Maria Tosta Simplício Rodrigues

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2024.

1. Metano. 2. Níquel. 3. Ferro. 4. Lantânio. I. Rodrigues, Lílian Maria Tosta Simplício. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 544

DEDICATÓRIA

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

O amor é paciente e bondoso.

O amor não é ciumento.

Não se gaba, não é orgulhoso,
não se comporta indecentemente,
não procura os seus próprios interesses,
não se irrita com facilidade.

Não leva em conta o dano.

Não se alegra com a injustiça,
mas se alegra com a verdade.

Suporta todas as coisas,
acredita em todas as coisas,
espera todas as coisas,
persevera em todas as coisas.

O amor nunca acaba.

(1 Coríntios 13:4-8)

AGRADECIMENTOS

A minha querida orientadora Prof^a. Dr^a. Lílian Tosta pela orientação, paciência, ensinamentos, confiança e amizade. Mesmo não me conhecendo antes, acreditou no meu potencial e capacidade em desenvolver esse trabalho ao longo dos últimos anos. Sou muito grato pela oportunidade de ter sido seu primeiro aluno de Mestrado, e agora primeiro aluno de Doutorado. Aprendi muito ao longo desses nove anos e sei que ainda tenho muito a aprender. A Thiago Anastácio e Mariana Cardoso, pela contribuição na parte experimental, companhia, amizade e todos os momentos divertidos que nós tivemos ao longo desses anos, sou muito grato pela ajuda de vocês dois. Agradeço a Lana Gabriela pela ajuda na parte experimental, companhia, confiança e amizade. Agradeço a Danilo pela parceria na parte experimental bem como pela amizade e incentivo. A todos os membros da Família GCP, por terem me acolhido tão bem ao longo desse tempo. Sou muito grato a Prof^a. Dr^a. Soraia Teixeira pela confiança, ensinamentos, por ter me recebido muito bem, mesmo sem me conhecer e pela disposição em ajudar no que fosse preciso. Agradeço muito pela ajuda de Milena que no início do mestrado me ajudou bastante. Agradeço a Ruan, Denilson, André, Fabiano, Talita, Akácia e Ícaro pela companhia, ajuda, ensinamentos e por todos os momentos divertidos e engraçados que tivemos ao longo dessa convivência. A Vilberto pelas análises realizadas, pela companhia e incentivo. A minha querida e estimada Prof^a. Dr^a. Genira Araújo da UNEB, por sua dedicação, respeito, ensinamentos, paciência, confiança, amizade e por ter desenvolvido em mim o desejo pela pesquisa. Aos meus colegas da UNEB, em especial Emammuelle pelo incentivo e amizade. Aos meus colegas do IFbaiano pela experiência profissional e incentivo. A Minha família, pelo amor, dedicação, compreensão e carinho. Ao meu Pai Kleber e minha Mãe Jeiva pela dedicação como pais e por todo incentivo e valorização ao estudo. A minha avó Janais por todo amor, carinho, dedicação, amizade e por todos os momentos felizes que passamos juntos em família. A minha irmã Maria Luiza pelo amor de irmão e amizade. Aos meus amigos, que sempre me incentivaram nesta caminhada. A Jeová Deus pela vida e por cuidar tão bem de mim e minha família.

“O futuro recompensa quem têm paciência com ele”

(Décio Bazin)

RESUMO

No presente trabalho perovskitas das séries $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0,0; 0,3; \text{ e } 1,0$) e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0,0; 0,3$) foram sintetizadas, caracterizadas e avaliadas na reforma seca do CH_4 em presença de O_2 (Oxi- CO_2). As perovskitas foram sintetizadas pelo método citrato e caracterizadas através das técnicas de TGA, DRX, DRXT, TPR- H_2 , TPR- CH_4 , TPSR e TPO. Os difratogramas das amostras apresentaram picos característicos das fases perovskita e mostraram que foram obtidos materiais com alta cristalinidade indicando que o método de síntese foi satisfatório. Perfis de TPR- H_2 mostraram que a substituição do Ni pelo Fe dificulta a redutibilidade das espécies, aumentando a temperatura dos eventos de redução, com formação da liga entre o Fe e Ni. Comportamento similar é encontrado na substituição do Co pelo Fe. As análises de TPSR indicaram que os materiais são ativos para a Oxi- CO_2 e que o mecanismo geral da reação ocorre em duas etapas: combustão total seguida de reforma do metano produzindo gás de síntese. Os testes catalíticos mostraram que os materiais apresentaram boa conversão e seletividade ao gás de síntese, obtendo-se razão H_2/CO de acordo com a estequiometria da reação. Foi verificado que todas amostras foram estáveis e ativas ao longo das 20h de reação. O método de ativação das amostras foi eficaz na obtenção da fase ativa como comprovam os resultados de DRXT bem como a atividade observada. Não foi observado na perovskita LaFeO_3 a formação da fase metálica do ferro (Fe^0) nas análises de TPR e DRXT, justificando sua baixa atividade, seletividade a gás de síntese e razão H_2/CO . As análises de TPO pós-TPSR e pós-teste catalítico, demonstraram uma diminuição na deposição de carbono ao se adicionar Fe nas perovskitas LaNiO_3 e LaCoO_3 , evidenciando que a substituição parcial do Ni por Fe ou Co por Fe contribuiu para formação de sistemas catalíticos mais estáveis e resistentes à deposição de carbono na superfície catalítica, no tempo de teste. As condições reacionais escolhidas no teste como temperatura e estequiometria da reação, favoreceu a diminuição da formação de coque, dando mais estabilidade para o catalisador durante a reação. Pode-se concluir que as amostras analisadas foram eficazes e promissoras na reação Oxi- CO_2 , com destaque para LaNiO_3 e LaCoO_3 .

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

ABSTRACT

In the present work, perovskites from the $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0.0; 0.3; \text{ and } 1.0$) and $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0.0; 0.3$) series were synthesized, characterized, and evaluated in the dry reforming of CH_4 in the presence of O_2 (Oxi- CO_2). The perovskites were synthesized using the citrate method and characterized through techniques such as TGA, XRD, SEM, TPR- H_2 , TPSR, and TPO. The diffraction patterns of the samples exhibited characteristic peaks of perovskite phases, indicating the production of highly crystalline materials and suggesting the success of the synthesis method. TPR- H_2 profiles demonstrated that the substitution of Ni by Fe hinders the reducibility of species, increasing the temperature of reduction events, along with the formation of an alloy between Fe and Ni. A similar behavior was observed in the substitution of Co by Fe. TPSR analyses indicated that the materials were active for Oxi- CO_2 , and the general reaction mechanism occurred in two stages: total combustion followed by methane reforming. Catalytic tests showed that the materials exhibited good conversion and selectivity to synthesis gas, obtaining an H_2/CO ratio in accordance with the reaction stoichiometry. It was verified that all samples remained stable and active throughout the 20-hour reaction. The sample activation method was effective in obtaining the active phase, as confirmed by XRD results and the observed activity. In the LaFeO_3 perovskite, the formation of metallic iron (Fe^0) was not observed in TPR and XRD analyses, justifying its low activity, selectivity to synthesis gas, and H_2/CO ratio. TPO analyses post-TPSR and post-catalytic tests demonstrated a reduction in carbon deposition when adding Fe to LaNiO_3 and LaCoO_3 perovskites, indicating that the partial substitution of Ni by Fe or Co by Fe contributed to the formation of more stable catalytic systems resistant to carbon deposition on the catalytic surface during the test period. The chosen reaction conditions, such as temperature and reaction stoichiometry, favored the reduction of coke formation, providing more stability to the catalyst during the reaction. It can be concluded that the analyzed samples were effective and promising in the Oxi- CO_2 reaction, with LaNiO_3 and LaCoO_3 standing out.

Keywords: Methane Reforming, Perovskite, Lanthanum, Cobalt, Nickel, Iron.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1. Energia de Gibbs em função da temperatura para as reações principais na Oxi-CO ₂ (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012).....	38
Figura 3.2. (a) conversão do CH ₄ , (b) conversão do CO ₂ , (C) rendimento a H ₂ , (d) rendimento a CO, (e) Razão H ₂ /CO, (f) rendimento de H ₂ O e (g) deposição de carbono na Oxi-CO ₂ em diferentes razões de O ₂ /CH ₄ a 1 atm, razão CO ₂ /CH ₄ igual a 1. (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012).....	39
Figura 3.3. Mecanismo proposto para a oxidação parcial (Adaptado de Nguyen e colaboradores (2014).....	48
Figura 3.4– Metais usados como fase ativa ou promotores x Número de Publicações. (Şener e colaboradores (2018).....	56
Figura 3.5– Suportes x Número de Publicações. (Şener e colaboradores (2018).56	
Figura 3.6. Estrutura ideal da perovskita ABO ₃ com o cátion A no centro da cela e B no centro do octaedro com íons oxigênios nos vértices (adaptado de PEÑA e FIERRO, 2001).....	58
Figura 3.7. Estrutura cúbica ideal de uma perovskita ABO ₃ (MALLOW, 1999).....	59
Figura 3.8. TPD-O ₂ das amostras reduzidas LaNiO ₃ e LaNi _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	61
Figura 4.1. Fluxograma de Síntese das perovskitas da série LaNi _{1-x} Fe _x O ₃	72
Figura 4.2. Fluxograma de Síntese das perovskitas da série LaCo _{1-x} Fe _x O ₃	73
Figura 4.3. Síntese das amostras pelo método citrato.....	74
Figura 4.4. Síntese das amostras pelo método citrato.....	74
Figura 4.5. Controladores de fluxo MKS, modelo 247 acoplado ao reator.....	79
Figura 4.6. Cromatógrafo a gás utilizado nos testes catalíticos.....	80
Figura 5.1. Análise Termogravimétrica da amostra LaNiO ₃	83
Figura 5.2. Análise Termogravimétrica das séries LaNi _{1-x} Fe _x O ₃	84
Figura 5.3. Perfis de DRX das amostras da série LaNi _{1-x} Fe _x O ₃	85
Figura 5.4. Perfis de DRX da série LaNi _{1-x} Fe _x O ₃ entre 30° e 35°.....	87
Figura 5.5. Perfis de DRX da série LaCo _{1-x} Fe _x O ₃	88
Figura 5.6. Perfis de DRX da série LaCo _{1-x} Fe _x O ₃ entre 30° e 35°.....	89
Figura 5.7. Perfis de TPR-H ₂ da série LaNi _{1-x} Fe _x O ₃	90
Figura 5.8. Perfis de TPR-H ₂ da série LaCo _{1-x} Fe _x O ₃	93
Figura 5.9. Difractogramas da amostra LaNiO ₃	95
Figura 5.10. Difractogramas da amostra LaFeO ₃	95
Figura 5.11. Difractogramas da amostra LaNi _{0,7} Fe _{0,3} O ₃	96

Figura 5.12. Reação Homogênea de Conversão do CH ₄ em função da temperatura. Fluxo de reagentes de 40mLmin ⁻¹ de CH ₄ , 20mLmin ⁻¹ de CO ₂ e 10mLmin ⁻¹ de O ₂	97
Figura 5.13 - Perfil de TPR-CH ₄ da perovskita LaNiO ₃ . Fluxo do reagente: 40mL.min ⁻¹ de CH ₄	98
Figura 5.14 - Perfil de TPR-CH ₄ da perovskita LaNiO ₃ . Fluxo do reagente: 40mL.min ⁻¹ de CH ₄	99
Figura 5.15. Perfil de TPSR da perovskita LaNiO ₃ . Fluxo de reagentes: 40mLmin ⁻¹ de CH ₄ , 20mLmin ⁻¹ de CO ₂ e 10mLmin ⁻¹ de O ₂	100
Figura 5.16 - Perfil de TPSR da perovskita LaNi _{0,7} Fe _{0,3} O ₃ . Fluxo de reagentes: 40mLmin ⁻¹ de CH ₄ , 20mLmin ⁻¹ de CO ₂ e 10mLmin ⁻¹ de O ₂	101
Figura 5.17 - Perfil de TPSR da perovskita LaFeO ₃ . Fluxo de reagentes: 40mLmin ⁻¹ de CH ₄ , 20mLmin ⁻¹ de CO ₂ e 10mLmin ⁻¹ de O ₂	101
Figura 5.18 - Perfil de TPSR da perovskita LaCoO ₃ . Fluxo de reagentes: 40mLmin ⁻¹ de CH ₄ , 20mLmin ⁻¹ de CO ₂ e 10mLmin ⁻¹ de O ₂	102
Figura 5.19 - Perfil de TPSR da perovskita LaCo _{0,7} Fe _{0,3} O ₃ . Fluxo de reagentes: 40mLmin ⁻¹ de CH ₄ , 20mLmin ⁻¹ de CO ₂ e 10mLmin ⁻¹ de O ₂	102
Figura 5.20. Perfil de TPSR da perovskita LaNiO ₃ . Fluxo de reagentes: 20mLmin ⁻¹ de CH ₄ , 20mLmin ⁻¹ de CO ₂ e 10mLmin ⁻¹ de O ₂	105
Figura 5.21. Conversão do CH ₄ das séries LaCo _{1-x} Fe _x O ₃ e LaNi _{1-x} Fe _x O ₃	107
Figura 5.22. Conversão do CO ₂ das séries LaCo _{1-x} Fe _x O ₃ e LaNi _{1-x} Fe _x O ₃	107
Figura 5.23. Seletividade a H ₂ das séries LaCo _{1-x} Fe _x O ₃ e LaNi _{1-x} Fe _x O ₃	112
Figura 5.24. Seletividade a CO das séries LaCo _{1-x} Fe _x O ₃ e LaNi _{1-x} Fe _x O ₃	113
Figura 5.25. Razão H ₂ /CO das séries LaCo _{1-x} Fe _x O ₃ e LaNi _{1-x} Fe _x O ₃	115
Figura 5.26. Perfil de TPO da amostra LaNiO ₃ pós TPSR.....	117
Figura 5.27. Sinal do CO ₂ no TPO da amostra LaNi _{1-x} Fe _x O ₃ pós TPSR.....	118
Figura 5.28. Sinal do CO ₂ no TPO da amostra LaNiO ₃ pós TPSR.....	118
Figura 5.29. Sinal do CO ₂ no TPO da série LaCo _{1-x} Fe _x O ₃ pós TPSR.....	119
Figura 5.30. Sinal do CO ₂ no TPO da série LaNi _{1-x} Fe _x O ₃ pós Teste Catalítico.....	122
Figura 5.31. Sinal do CO ₂ no TPO da série LaCo _{1-x} Fe _x O ₃ pós Teste Catalítico.....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Composição do gás natural (WEI, 2016).....	23
Tabela 3.1. Conversão (X) e Rendimento do produto (Y) para processos de reforma combinado com o $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{O}_2 = 1/1/0,5$ e diferentes temperaturas, à pressão atmosférica. (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012).....	42
Tabela 3.2. Conversão do reagente (X) e o rendimento do produto (Y) para diferentes proporções de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ a pressão atmosférica e 700°C . (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012).....	43
Tabela 3.3. Tamanho do cristalito e área superficial específica da perovskita $\text{SrFeO}_{2.85}$ em diferentes condições de preparação.(Adaptado de Majid e colaboradores, 2005)	68
Tabela 4.1. Reagentes utilizados nas sínteses dos precursores perovskitas.....	71
Tabela 5.1 – Área Integrada do sinal do CO_2 pós TPSR para as amostras LaNiO_3 , LaCoO_3 e $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$	120
Tabela 5.2 – Área Integrada do sinal do CO_2 pós teste catalítico para as amostras LaNiO_3 e LaCoO_3 ..	123

LISTAS DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG	Análise Termogravimétrica
DRX	Difração de Raios X
DRXT	Difração de Raios X com Variação de Temperatura
MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
TPD	Dessorção à Temperatura Programada
TPO	Oxidação à Temperatura Programada
TPR	Redução à Temperatura Programada
TPR – CH₄	Reação superficial a Temperatura Programada com Alimentação de CH ₄
TPSR	Reação Superficial a Temperatura Programada
(LPR)	Linde Pilot Reformer

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	28
3. REVISÃO DA LITERATURA	30
3.1 Reações de Reforma do metano.....	30
3.2 Termodinâmica da Oxi-CO₂	37
3.3 Mecanismo da Reação de Reforma Seca do CH₄ em Presença de O₂	44
3.4 CATALISADORES UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE	48
3.5 PEROVSKITA	57
3.5.1 Carcterísticas Gerais e Estruturais	57
3.5.2 Catalisadores Tipo Perovskita na Oxi-CO₂	64
3.5.3 Métodos de Preparação e Principais Rotas de Síntese	65
4. MATERIAIS E MÉTODOS	71
4.1 REAGENTES UTILIZADOS	71
4.2 PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS	72
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES	74
4.3.1 Análise Termogravimétrica (ATG)	75
4.3.2 Difração de Raios X (DRX).....	75
4.3.3 Redução à Temperatura Programada (TPR-H₂)	75
4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	76
4.4.1 Reação superficial a Temperatura Programada com Alimentação de CH₄ (TPR – CH₄)	76
4.4.2 Reação Superficial a Temperatura Programada com Alimentação de CH₄/CO₂/O₂ (TPSR).....	77

4.4.3 Testes Catalíticos	77
4.4.4 Oxidação à Temperatura Programada (TPO).....	78
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.1 Caracterização dos Precursores.....	82
5.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	82
5.1.2 Difração de Raios X (DRX).....	84
5.1.3 Redução à Temperatura Programada (TPR-H ₂)	88
5.1.4 DRX com Variação de Temperatura (DRXT)	93
5.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA	97
5.2.1 Reação Homogênea	97
5.2.2 Reação Superficial a Temperatura Programada com CH ₄ (TPR – CH ₄)	98
5.2.3 Reação superficial a Temperatura Programada.....	99
5.2.4. Testes Catalíticos de longa duração 20 h	106
5.3 Caracterizações Pós TPSR e Pós Teste Catalítico	116
5.3.1 Perfis de TPO Pós TPSR	116
5.3.2 Perfis de TPO Pós Teste Catalítico de 20h	121
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	125
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	129
8. REFERÊNCIAS	130

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a demanda constantemente crescente por energia é uma das principais preocupações sobre o crescimento econômico e o desenvolvimento social (SHAFAEI e IRANKHAH., 2023). A crescente preocupação com a dependência mundial do petróleo tem gerado interesse no uso de fontes alternativas de combustível (WANG *et al.*, 2004). Os combustíveis fósseis são um recurso finito e as demandas energéticas do mundo estão constantemente aumentando. Fontes alternativas de combustível não são mais opcionais para a humanidade, mais sim uma necessidade (ELSAYED *et al.*, 2015, YAN *et al.* 2018).

Reservas globais de petróleo, o combustível fóssil dominante e fonte primária de energia global, estão rapidamente se esgotando. Os altos preços do petróleo resultante do desequilíbrio na demanda de petróleo bruto e da oferta, a contaminação ambiental e as alterações climáticas têm contribuído para um aumento do interesse no desenvolvimento de fontes de energia alternativa e diversificação das respectivas fontes de obtenção (KOO *et al.*, 2014).

Outra preocupação dos pesquisadores e ambientalistas gira em torno das emissões de gases que têm causado aquecimento global, como o dióxido de carbono proveniente da queima de combustíveis fósseis e desmatamento (SANTOSA, 2015, YADAV e DAS, 2019). O dióxido de carbono (CO₂) é considerado um grande contribuinte para os efeitos gerais do aquecimento global (MEDEIROS *et al.*, 2023). Fontes antropogênicas, como produção de energia, transporte e atividade industrial, são responsáveis pela liberação de cerca de 33 Gt de CO₂ por ano, dos quais 85-90% provêm da queima de combustíveis fósseis. (MEDEIROS *et al.*, 2023).

Recentemente, muitos esforços estão sendo feitos para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, como metano, dióxido de carbono, óxido nítrico, gases fluorados e ozônio. Entre todas as emissões, as de CH₄ e CO₂ são consideradas a principal causa do aquecimento global por meio do consumo de combustíveis convencionais. Esses gases de efeito estufa têm um efeito adverso

nas mudanças climáticas, como enchentes, secas, tempestades, que afetam o ecossistema natural, terras agrícolas e a sociedade (YADAV e DAS, 2019). Devido às pesadas emissões de CH₄ e CO₂ provenientes de indústrias e do setor de transporte na atmosfera, o ecossistema está se deteriorando.

O aquecimento global poderia ser reduzido ao interromper a dependência de combustíveis fósseis e minimizar a liberação de gases de efeito estufa no ambiente (YADAV e DAS, 2019). Portanto, há urgência em controlar essas emissões e encontrar uma maneira de consumir CO₂ (ALIPOUR *et al.*, 2023).

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

As reservas de gás natural são maiores do que as reservas de petróleo, dessa forma, a sua utilização é favorável do ponto de vista econômico (BALLARINI *et al.*, 2012). O gás natural desempenha um papel estratégico crescente nos mercados globais de geração de energia e transporte de combustíveis (VELASCO *et al.*, 2015). Devido às suas grandes quantidades no mundo e ao seu alto valor calórico, o gás natural é amplamente utilizado na geração de energia e aplicações de aquecimento (SHAFAEI e IRANKHAH., 2023).

Durante as últimas décadas, a proporção de gás natural no consumo global como fonte de energia primária aumentou de 11% em 1960 para 22% em 2010 e, com a crescente demanda econômica, esse consumo continua a se expandir conforme o esperado. Segundo uma previsão da Agência Internacional de

Energia, a demanda para o gás natural está prevista para crescer de 3,4 tm^3 (trilhões de metros cúbicos) em 2011 para 5 tm^3 em 2035, com uma taxa anual de aumento de 1,6% (XIONG, 2015).

O metano (CH_4) é o principal constituinte de gás natural, no qual sua concentração fica entre 87- 96%, dependendo da fonte de obtenção do gás. Assim, a sua conversão em produtos com maior valor agregado, vai se tornar cada vez mais importante nas próximas décadas (RYI *et al.*, 2014; WEI, 2016, FAZLIKESHTÉ *et al.* 2023, SHAFÁEI e IRANKHAH., 2023). Além do metano, o gás natural contém traços de alcanos leves, tais como o etano, propano, n-butano, isobutano e pentanos. Pode também conter dióxido de carbono e nitrogênio como pode ser observado na Tabela 01. A composição total bem como o conteúdo do gás natural pode variar dependendo da fonte de obtenção (WEI, 2016).

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

O gás natural pode se tornar uma fonte importante para a obtenção de hidrogênio, pois o metano, principal componente do gás natural, pode ser convertido em hidrogênio através dos processos de reforma (DANTAS *et al.*, 2012; BALLARINI *et al.*, 2012; FREITAS, 2014), os quais são bem estabelecidos para a produção de gás de síntese e hidrogênio (GANGADHARAN *et al.*, 2012). A conversão do metano em gás de síntese (uma valiosa matéria-prima composta por uma mistura de monóxido de carbono CO e hidrogênio) tem atraído cada vez mais atenção nas últimas décadas para a produção de inúmeros produtos químicos e combustíveis (FAZLIKESHTÉ *et al.*, 2023).

Nos últimos anos, o hidrogênio tem atraído um grande interesse como combustível limpo para motores de combustão e células a combustível (SUTTHIUMPORN *et al.*, 2012). O hidrogênio é projetado como a fonte de energia alternativa mais atraente no cenário de esgotamento dos combustíveis fósseis

(CHEN e PRADHAN, 2016). O hidrogênio é utilizado em refinarias de petróleo, para produção de amônia, metanol, e pilhas de combustível (SIRIWARDANE *et al.*, 2015). Muitos estudos têm se concentrado no uso do hidrogênio como combustível para células a combustível, uma vez que o hidrogênio é altamente eficiente, não poluente e sustentável. No entanto, a quantidade de hidrogênio disponível na natureza é muito baixa para atender à grande demanda da indústria (YAN *et al.*, 2018).

A produção sustentável de hidrogênio, como um portador de energia limpa e um reagente importante em inúmeros processos químicos e metalúrgicos, poderia aliviar preocupações crescentes sobre o fornecimento mundial de energia, segurança, poluição do ar e emissões de gases de efeito estufa (LU *et al.*, 2018). O hidrogênio é uma das fontes de energia mais promissoras como alternativa devido a vantagens, como a redução das emissões de NOx e COx, com água sendo um subproduto após a queima (YADAV e DAS, 2019).

Dessa forma, o hidrogênio apresenta grande potencial para se tornar um vetor de energia no futuro próximo, especialmente pelas suas aplicações em veículos de célula de combustível. Isto é atribuído a sua alta densidade energética (CHEN e LIN, 2015; FEIO *et al.*, 2008, SIRIWARDANE, 2015). O hidrogênio combinado com oxigênio pode liberar energia, como no caso de células de combustível. Além disso, muitos processos químicos exigem hidrogênio, como a síntese de amônia, hidrodessulfurização e craqueamento de hidrocarbonetos pesados (ARAÚJO *et al.*, 2021).

O hidrogênio pode ser produzido através de rotas de processamento de combustíveis não fósseis, como a eletrólise da água, separação fotocatalítica da água, fotossíntese biológica e fermentação. No entanto, os métodos referidos não são competitivos para produção comercial (CHEN e LIN, 2015; FEIO *et al.*, 2008, SIRIWARDANE, 2015, YAN *et al.* 2018). O hidrogênio também pode ser produzido a partir da biomassa, gaseificação de carvão gás natural, etanol e reforma a vapor ou a seco do metano (YADAV e DAS, 2019).

No entanto, vários estudos técnicos e econômicos, demonstraram que, em comparação com esses processos, a reforma de combustíveis fósseis ainda é a opção mais competitiva em termos de custo, com a maior eficiência na produção de hidrogênio (WANG *et al.*, 2023).

Tabela 1.1- Composição do gás natural (WEI, 2016)

Componete	Análise típica (vol.%)	Alcance (vol.%)
Metano	94,9	87,0-96,0
Etano	2,5	1,8-5,1
Propano	0,2	0,1-1,5
Isobutano	0,03	0,01-0,3
n-Butano	0,03	0,01-0,3
Isobutano	0,01	Traço de 0,14
n-Petano	0,01	Traço de 0,14
Hexano	0,01	Traço de 0,06
Nitrogênio	1,6	1,3-5,6
Gás	0,7	0,1-1,0
Carbônico		
Oxigênio	0,02	0,01-0,1
Hidrogênio		Traço de 0,02

A produção de H₂ a partir do gás natural ocorre de forma indireta a partir do gás de síntese, sendo o mesmo uma mistura de gás contendo H₂ e CO. O gás de síntese é uma mistura utilizada na alimentação para a síntese de Fischer-Tropsch e de vários outros processos de carbonilação, hidrogenação e redução, podendo ter utilização industrial para a síntese de produtos químicos com alto valor agregado, tais como hidrocarbonetos, compostos oxigenados e policarbonatos, amônia, metanol, éter dimetílico e combustíveis sintéticos. A síntese de Fischer Tropsch é um processo químico para a produção de hidrocarbonetos líquidos como

gasolina e querosene a partir do gás de síntese (SOUZA e SCHMAL, 2003; ASENCIOS e ASSAF, 2013; VELASCO *et al.*, 2015; HADIANA e REZAEI, 2013; CHOUDHARY e MONDAL, 2006; CHEN e LIN., 2015; RYI *et al.*, 2014, KOO *et al.*, 2014; NEMATOLLAHI *et al.*, 2012, YADAV e DAS, 2019).

O gás de síntese pode ser produzido a partir de uma vasta variedade de matéria-prima, tais como carvão, coque de petróleo, biomassa e gás natural. As rotas de menor custo para a produção de gás de síntese, no entanto, são aquelas a partir do gás natural, pois são as mais avançadas do ponto de vista tecnológico (KATHIRASER *et al.*, 2015; GANGADHARAN *et al.*, 2012; BALLARINI *et al.*, 2012, JALALI *et al.*, 2020).

Gás de síntese é uma matéria-prima potencial para produzir álcoois com diferentes comprimentos de cadeia, combustíveis de hidrocarbonetos e geração de eletricidade. A reforma de hidrocarbonetos leves com CO₂ resulta em uma emissão líquida menor de gases de efeito estufa no meio ambiente. O Gás de síntese é uma matéria-prima potencial usada na geração de energia, produção de hidrogênio, produção de álcoois de cadeia inferior e superior e produção de combustíveis (ALIPOUR *et al.*, 2023).

De maneira geral, a conversão do metano e a seletividade das reações à hidrogênio ou gás de síntese, dependem de certas variáveis como a temperatura, pressão, proporção dos reagentes na alimentação e do catalisador utilizado (DANTAS *et al.*, 2012). Dependendo da rota utilizada para produção de gás de síntese, pode-se obter diferentes razões H₂/CO, o que é importante para a obtenção de diferentes produtos, com diferentes aplicações (GANGADHARAN *et al.*, 2012; SOUZA e SCHMAL., 2003, ALIPOUR *et al.*, 2023). A escolha do processo de reforma irá afetar a eficiência térmica da planta industrial, tamanho, localização, custo, a necessidade da utilização de oxigênio (ou instalações de oxigênio enriquecido), o tamanho físico dos equipamentos de movimentação do gás e composição do gás de síntese (GANGADHARAN *et al.*, 2012).

A produção de hidrogênio por meio da reforma de metano pode ser feita usando diferentes vias, de acordo com o tipo de reagente que conduz à formação

dos produtos. Os reagentes mais utilizados são H_2O , O_2 e CO_2 , enquanto os processos correspondentes são a reforma de metano com vapor, a oxidação parcial do metano e a reforma de metano a seco. Uma outra via é representada pela reforma de metano auto-térmica, onde uma combinação de vapor e O_2 (ou ar) é usada (CARAPELUCCI e GIORDANO, 2020).

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

Catalisadores a base de metais nobres (Ru, Re, Rh, Pd, Pt, Ir), bem como de metais não-nobres (Ni, Co, Cu, Mn e Fe), tem se mostrado ativos nas reações de reforma do metano para obtenção do gás de síntese (ASENCIOS e ASSAF, 2013; HADIANA e REZAEI, 2013, SHAFAEI e IRANKHAH., 2023, ALIPOUR *et al.*, 2023). Catalisadores contendo metais de transição tais como Ni, Co, e Fe têm sido amplamente pesquisados. Estes catalisadores são preferidos para serem utilizados quando comparados à metais nobres, pois são ativos, mais baratos e amplamente disponíveis (SUTTHIUMPORN *et al.*, 2012).

Catalisadores à base de Ni são extremamente atraentes devido ao seu baixo custo, sendo que grandes esforços têm sido feitos na melhoria da atividade catalítica e estabilidade térmica dos mesmos. Os catalisadores à base de Ni podem mostrar uma atividade similar aos catalisadores baseados em metais nobres (ASENCIOS e ASSAF, 2013; HADIANA e REZAEI, 2013; JI *et al.*, 2010; GOPAUL e DUTTA, 2015; MESHKANI *et al.*, 2014, YADAV e DAS, 2019).

O maior obstáculo para a utilização de catalisadores à base de níquel na reforma do metano é a rápida desativação devido à deposição de coque sobre a superfície catalítica e sinterização da fase ativa. Assim, o desenvolvimento de catalisadores de níquel ativos e resistentes à formação de coque é de fundamental

importância para os processos de reforma do metano (WANG *et al.*, 2013; SUTTHIUMPORN *et al.*, 2012).

Entre os óxidos utilizados como catalisadores na reforma do metano, os tipos perovskita tem demonstrado ser promissores nas reações de reforma do metano (PEÑA e FIERRO, 2001). Os óxidos de perovskita tem a fórmula geral ABO_3 (Sendo A um cátion de tamanho maior). Uma característica interessante na perovskita é a possibilidade de total ou parcial substituição dos cátions A e B, afetando diretamente a atividade catalítica devido a modificações do estado de oxidação bem como a formação de defeitos estruturais. Uma vez que as propriedades das perovskitas são dependentes dos respectivos cátions constituintes, estudar o efeito de tais mudanças é interessante para obtenção de catalisadores mais estáveis e ativos (JAHANGIRI *et al.*, 2013; SU, 2014; PEÑA e FIERRO, 2001).

Após a redução do óxidos tipo perovskita, partículas muito pequenas são obtidas, na ordem dos nanômetros, com dispersão elevada da fase metálica. Esta propriedade pode levar a suprimir a formação de coque e promover a atividade e estabilidade dos catalisadores (JAHANGIRI *et al.*, 2013). O método citrato favorece a formação de partículas pequenas de Ni^0 sobre perovskita (CHEN, 2009).

Perovskitas à base de La, Ni e Co apresentam alto potencial para reações de reforma do metano. A perovskita $LaNiO_3$ é ativa na reforma do metano (MALUF e ASSAF, 2011; LIMA *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2015). Perovskitas a base de La, Ni e Fe já foram estudadas em função do seu baixo custo quando comparado a metais nobres e sua resistência à formação de coque. Dessa forma a utilização de catalisadores à base de Ni e Fe são interessantes, pois há um ganho de atividade, por parte do Ni, e diminuição da formação de coque, por parte do Fe (OEMAR, 2012; CHEN, 2009).

Capítulo 2

2.OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Avaliar a atividade catalítica das séries $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ na reforma seca do CH_4 em presença de O_2

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar óxidos cristalinos com estrutura perovskita $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com os graus de substituição ($X= 0,0; 0,3$) e utilizando o método de complexação com citrato;
- Sintetizar óxidos cristalinos com estrutura perovskita $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com os graus de substituição ($X= 0,0; 0,3; 1,0$), utilizando o método de complexação com citrato;
- Caracterizar os precursores obtidos pelas técnicas TGA, DRX, DRXT, TPR- H_2 , TPR- CH_4 , TPSR e TPO;
- Avaliar o desempenho catalítico e seletividade dos precursores tipo perovskitas na reforma do CH_4 com CO_2 em presença de oxigênio, na conversão a gás de síntese (H_2 e CO);
- Avaliar a estabilidade e formação de espécies carbonáceas nas amostras LaNiO_3 , LaCoO_3 e LaFeO_3 ;
- Avaliar a estabilidade e formação de espécies carbonáceas nas amostras parcialmente substituídas $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$.

Capítulo 3

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Reações de Reforma do metano

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

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

Durante a última década, muitos pesquisadores têm se concentrado no estudo sobre a conversão de metano em gás de síntese pela reforma com CO₂ e oxidação parcial do metano (JING *et al.*, 2004; HE *et al.*, 2009; ASENCIOS e ASSAF, 2013; SUN *et al.*, 2011; BALLARINI *et al.*, 2012, ALIPOUR *et al.*, 2023). A oxidação parcial do metano é uma reação exotérmica e produz gás de síntese rico em hidrogênio como pode ser observado na Equação 1.



Na oxidação parcial do metano não catalítica, a produção de gás de síntese ocorre entre 1200 °C e 1500 °C, enquanto a utilização de catalisador diminui a temperatura necessária à produção de gás de síntese para cerca de 800-900 °C (SOUZA e SCHMAL, 2003). A reforma á vapor mostrada na Equação 2 é um processo que utiliza muita energia, em função da utilização de vapor superaquecido e uma relação molar H₂O/CH₄ ligeiramente mais alta que a estequiométrica utilizada para evitar a deposição de carbono. A temperatura de operação do reformador é de 800 a 900 °C com pressão moderada (cerca de 30 bar) (FEIO *et al.*, 2008, ARAÚJO *et al.*, 2021). A razão estequiométrica de H₂/CO na reação de reforma a vapor é 3 (JALALI *et al.*, 2020). Embora a reforma a vapor seja uma tecnologia madura para a produção de hidrogênio, um dos problemas

mais significativos é a alta emissão de CO₂, e também por ser uma reação altamente endotérmica conforme a equação 2 (WANG *et al.*, 2023).

Simultaneamente á reforma á vapor, existe a reação reversa de deslocamento gás-água (Water-Gás Shift), mostrada na Equação 3. Em temperaturas mais elevadas, a reação reversa pode acontecer de forma aumentar a seletividade a CO e favorecer a formação de água (GANGADHARAN *et al.*, 2012; BALLARINI *et al.*, 2012, JALALI *et al.*, 2020).

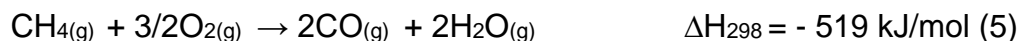


Dessa forma, a oxidação parcial do metano diminui a necessidade de grandes quantidades de vapor superaquecido, quando comparado a reforma a vapor. A oxidação parcial apresenta certas vantagens como razão H₂/CO igual a 2, o que permite que o gás de síntese seja utilizado na produção de metanol ou síntese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

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

A oxidação parcial do metano, é vista como uma tecnologia mais econômica para a produção de gás de síntese. Além disso, pode lidar com um grande volume de gás de alimentação com apenas uma pequena quantidade de catalisador. (FAZLIKESHTTE *et al.*, 2023) A combustão incompleta faz com que o metano não queimado seja liberado, causando um efeito estufa 20 vezes maior que o CO₂ A formação de NO pode ser reduzida pelo uso de combustão catalítica

para diminuir as temperaturas de combustão do metano (SHAFAEI e IRANKHAH, 2023).



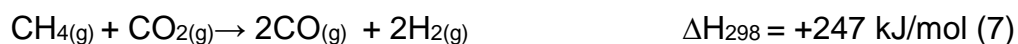
A oxidação parcial oferece alguns benefícios para a conversão de metano em gás de síntese, tais como altas taxas de conversão, alta seletividade e tempo de permanência curto (ASENCIOS e ASSAF, 2013). Porém, apresenta potenciais riscos devido à presença de pontos quentes no leito do catalisador que causam problemas para o reator, uma vez que é muito difícil de remover o calor do reator a uma taxa eficaz durante o processo, tornando sua manipulação perigosa, com risco de explosão (VELASCO *et al.*, 2015; JING *et al.*, 2004; HE *et al.*, 2009; ASENCIOS e ASSAF, 2013; HADIANA e REZAEI, 2013; SUN *et al.*, 2011; NEMATOLLAHI *et al.*, 2011; NEMATOLLAHI *et al.*, 2012; RYI *et al.*, 2014; KOO *et al.*, 2014, JALALI *et al.*, 2020).

Nesse contexto, a avaliação dos dados experimentais e a compreensão do mecanismo de reação pode ser dificultado, bem como controlar um sistema operando em escala industrial (SOUZA e SCHMAL, 2003; NEMATOLLAHI *et al.*, 2011).

Outra opção versátil para a reforma do CH_4 na obtenção de gás de síntese é a reforma do CH_4 com CO_2 mostrada na Equação 7, sendo a mesma estudada intensivamente devido à sua aplicação importante na indústria para a produção de gás de síntese. A utilização de gases nocivos ao meio ambiente, como CH_4 e CO_2 , permitiria reduzir o aquecimento global através de uma diminuição na concentração de ambos, pois são os principais gases de efeito estufa na atmosfera (GONZÁLEZ *et al.*, 2005; SAFARIAMIN *et al.*, 2009; SUTTHIUMPORN *et al.*, 2012; NEMATOLLAHI *et al.*, 2011; JAHANGIRI *et al.*, 2013; HADIANA e REZAEI, 2013; SOUZA e SCHMAL, 2003; ABDULRASHEED *et*

al., 2019 JALALI *et al.*, 2020). Um grande esforço tem sido feito para a utilização de CO₂ para a produção de combustíveis, bem como de produtos químicos de maior valor agregado. Durante a última década, tem havido uma crescente preocupação global com o aumento das emissões antropogênicas de CO₂ na atmosfera da Terra, onde estima-se ser 25,7 Gt de CO₂ por ano. Limitar as emissões de dióxido de carbono é atualmente um dos desafios mais ambiciosos na área da catálise. Espera-se que em médio para longo prazo, haja um movimento no sentido de desenvolver tecnologias de utilização de CO₂ para fins menos nocivos (FERREIRA *et al.*, 2000; SUTTHIUMPORN *et al.*, 2012; GANGADHARAN *et al.*, 2012; KATHIRASER *et al.*, 2015).

Assim, nos últimos anos, a reação entre CO₂ e CH₄, produzindo H₂ e CO tem atraído muitos pesquisadores por seu benefício tanto ao ambiente quanto à economia (WANG *et al.*, 2013; KATHIRASER *et al.*, 2015; CHEN e LIN, 2015; CHOUDHARY e MONDAL, 2006). Em resumo, o metano é o hidrocarboneto leve mais comum usado na reforma a seco devido à abundância de metano como gás natural. (ALIPOUR *et al.*, 2023)



A razão H₂/CO igual a 1 na reforma seca do metano é adequada para síntese de Fischer-Tropsch em hidrocarbonetos líquidos, derivados oxigenados e metanol (SOUZA e SCHMAL, 2003; DUPEYRAT *et al.*, 2005; SAFARIAMIN *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2013; HADIANA e REZAEI, 2013; NEMATOLLAHI *et al.*, 2011; JAHANGIRI *et al.*, 2013; KATHIRASER *et al.*, 2015; ELSAYED *et al.*, 2015; FEIO *et al.*, 2008; FREITAS, 2014; JING *et al.*, 2004; HE *et al.*, 2009; ASENCIOS e ASSAF, 2013 SUN *et al.*, 2011; CHOUDHARY e MONDAL, 2006; RYI *et al.*, 2014). Outra vantagem desta tecnologia é a utilização direta do gás natural com níveis elevados de CO₂, evitando a separação dos componentes do gás natural, simplificando o processo (WANG *et al.*, 2013). A relação H₂/CO igual a 1 é uma escolha melhor para o processo de síntese Fischer-Tropsch e resulta em diversos produtos valiosos, Como éter dimetílico, ácido acético, aldeídos, metanol e hidrocarbonetos insaturados (YADAV e DAS, 2019). Dependendo da temperatura

de operação utilizada e em função da reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS), essa proporção pode ser menor do que um (ALIPOUR *et al.*, 2023).

Em 2015, o grupo Linde revelou as primeiras plantas piloto para a reforma seca de metano. Foi um produto de esforço de pesquisa conjunto em parceria com a BASF e outros. O Linde Pilot Reformer (LPR) está localizado perto de Munique e usa dois catalisadores, um à base de níquel e outro à base de cobalto. O objetivo é testar o LPR para obter dados a longo prazo e em larga escala usando instalação piloto para investigar e otimizar diferentes abordagens que poderiam ser usadas para projetar uma planta comercial para o reforma seca de metano (ABDULRASHEED *et al.*, 2019). A reforma a seco de metano é uma reação amplamente estudada que possui importância tanto científica quanto industrial, sendo uma das rotas mais promissoras para a valorização de biogás devido aos benefícios econômicos e ambientais desse processo. Ela envolve o consumo de dois importantes gases de efeito estufa, o metano e o dióxido de carbono, conforme a Eq. 7 (BARAKA *et al.*, 2021).

No entanto, a principal desvantagem da reforma seca do metano é a desativação do catalisador devido à alta tendência a formação de coque. O carbono depositado é formado durante a reação à temperaturas elevadas através da decomposição do CH₄ como pode ser visto na Equação 8. Outra desvantagem da reforma seca é a alta demanda energética exigida, em função do caráter endotérmico da reação (JAHANGIRI *et al.*, 2013; FREITAS, 2014; HADIANA e REZAEI, 2013; SOUZA e SCHMAL, 2003; NEMATOLLAHI *et al.*, 2011).

Sob condições estequiométricas, a deposição de carbono ocorre pela reação de Boudouard (Equação 9):

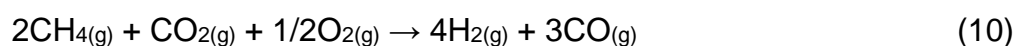


Assim, a reação da reforma seca é afetada por reações colaterais concorrentes, como a decomposição do metano Eq. 8 e a reação de Boudouard

(Equação 9), ambas promovendo a formação de carbono e deposição na superfície do catalisador. A alta temperatura necessária para obter alto rendimento de gás de síntese também é responsável pela sinterização sítio ativo e/ou do suporte (BARAKA *et al.*, 2021).

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

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



O balanço de energia com o acoplamento das duas reações é favorável pois, a oxidação parcial é um processo exotérmico, fornecendo energia para a reforma seca, um processo endotérmico, e melhorando assim o controle de temperatura do reator, minimizando a formação de pontos quentes e resultando em um processo mais eficiente em termos de energia (SOUZA e SCHMAL, 2003; ASENCIOS e ASSAF, 2013 HADIANA e REZAEI, 2013; NEMATOLLAHI *et al.*, 2011; JAHANGIRI *et al.*, 2013; CHOUDHARY e MONDAL, 2006; JING e ZHENG, 2006; TSYGANOK *et al.*, 2004; RYI *et al.*, 2014, CARAPELLUCCI e GIORDANO, 2020).

A combinação entre as duas reações pode efetivamente diminuir os requisitos energéticos da reação, sendo menor a demanda por energia externa (SUN *et al.*, 2011; JAHANGIRI *et al.*, 2013; JI *et al.*, 2010). Dessa forma, a transferência de calor entre a oxidação, processo exotérmico e a reforma, processo endotérmico, é responsável por melhorar o desempenho do sistema (SOUZA e SCHMAL, 2003; NEMATOLLAHI *et al.*, 2012).

Com a realização da combinação, é possível atingir uma termoneutralidade através da manipulação da relação CH₄/CO₂/O₂ na corrente de

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

Considerando a influência do O_2 na corrente de alimentação, foi relatado que a co-alimentação de O_2 melhorou a atividade catalítica dos catalisadores $Co-Ni/Al_2O_3$ promovidos por Co , bem como eliminou a quantidade de carbono depositado na reforma a seco. Também foi observado que a adição de O_2 na reação de reforma a seco poderia aumentar H_2/CO em direção a um, o que é desejável na reforma a seco. No entanto, uma quantidade moderada de O_2 poderia afetar positivamente o desempenho catalítico. (ALIPOUR *et al.*, 2023) Em resumo, é relatado que a reforma combinada (reforma a vapor, a seco e oxidação parcial) é um processo usado para diminuir a formação de coque e aumentar a vida útil dos catalisadores devido à presença de oxigênio e vapor. (ALIPOUR *et al.*, 2023)

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

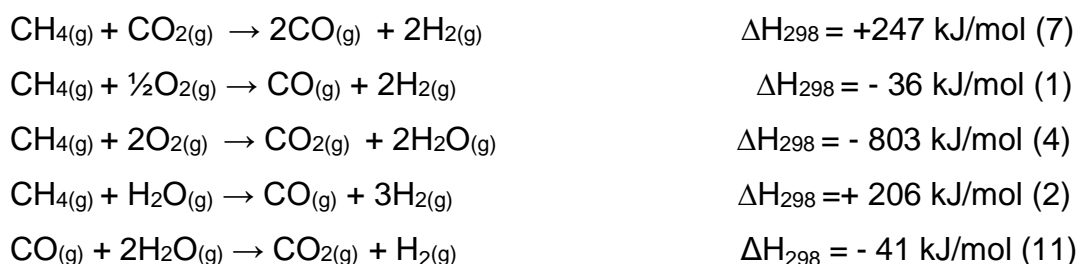
A combinação da oxidação parcial e da reforma seca do metano, conhecida também por Oxi- CO_2 , é uma das tecnologias mais promissoras para

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

3.2 Termodinâmica da Oxi-CO₂

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

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



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



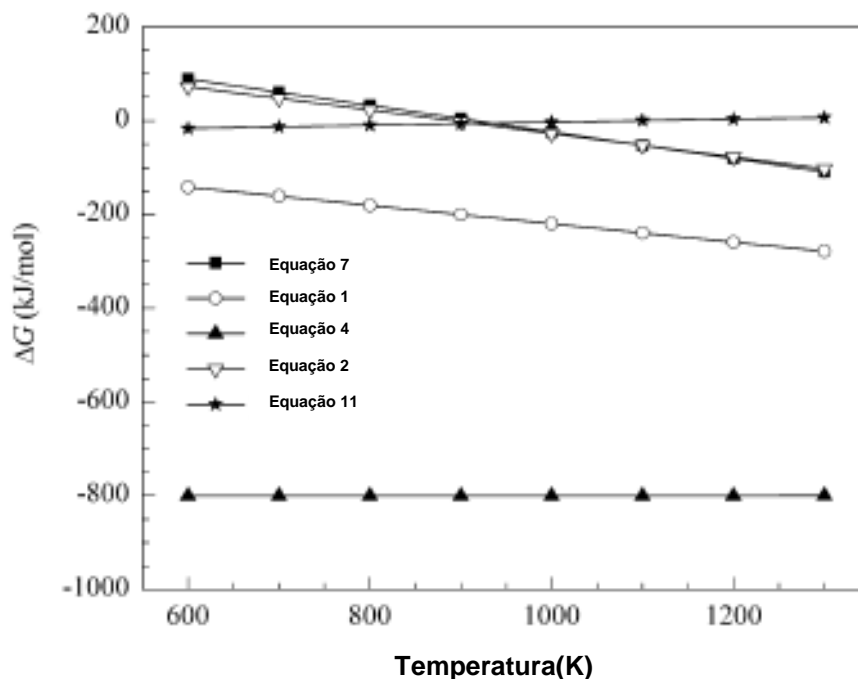


Figura 3.1. Energia de Gibbs em função da temperatura para as reações principais na Oxi-CO₂ (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012).

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

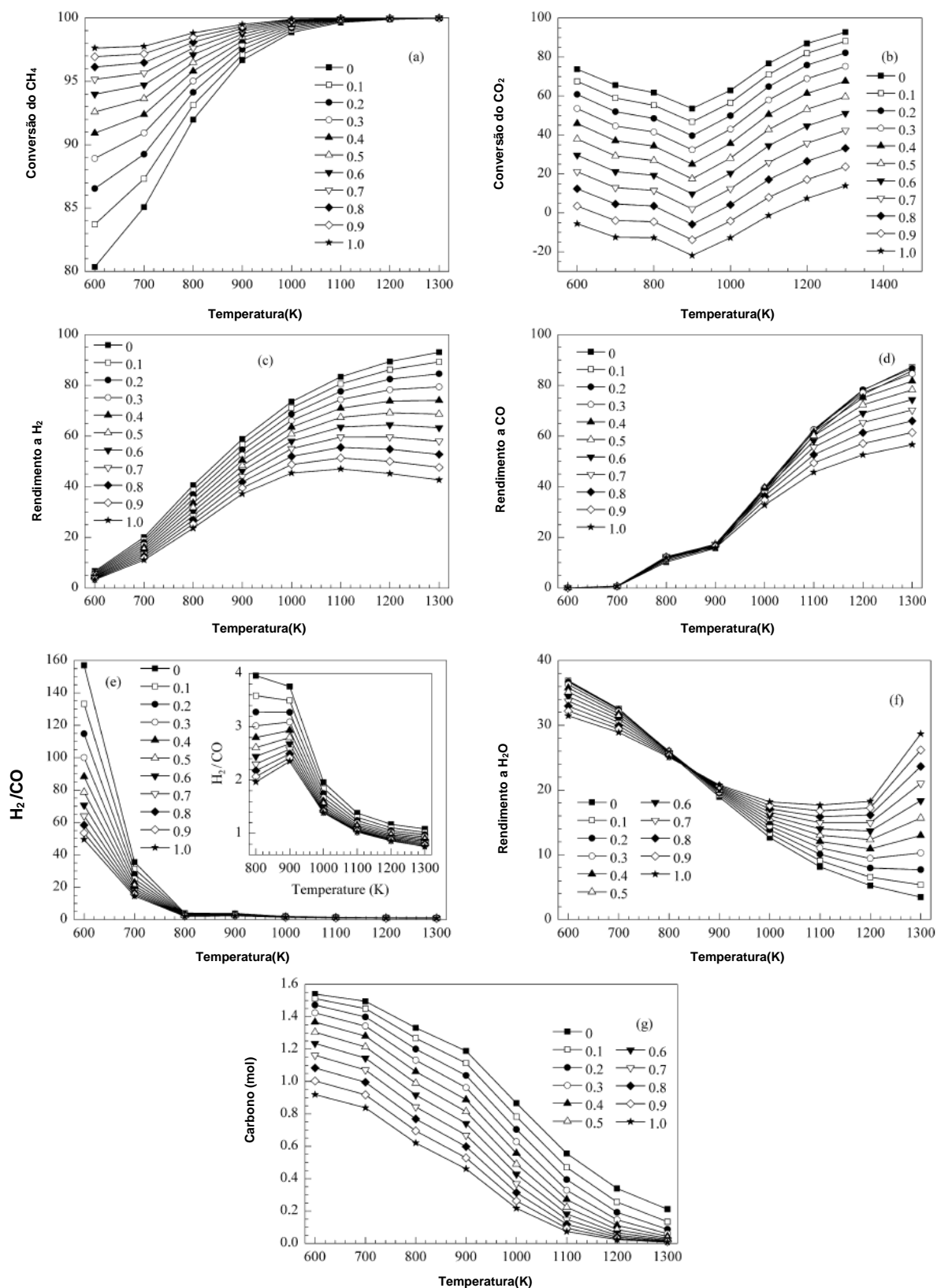


Figura 3.2. (a) conversão do CH_4 , (b) conversão do CO_2 , (c) rendimento a H_2 , (d) rendimento a CO , (e) Razão H_2/CO , (f) rendimento de H_2O e (g) deposição de carbono na Oxi- CO_2 em diferentes razões de O_2/CH_4 a 1 atm, razão CO_2/CH_4 igual a 1. (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012).

Como pode ser observado na Figura 3.2 em todas as razões O_2/CH_4 analisadas, a conversão do metano aumentou rapidamente com o aumento da temperatura até 1000K, enquanto a conversão subiu sem nenhuma variação. Isso indica que o oxigênio como agente oxidante teve um efeito positivo na conversão do metano na gama de temperatura estudada (NEMATOLLAHI *et al.*, 2012). Porém, as equações exotérmicas (1) e (4) podem diminuir a conversão do metano a temperaturas mais baixas (NEMATOLLAHI, *et al.*, 2012). Segundo Wang e colaboradores (2004) a adição de CO_2 resultou numa diminuição na conversão do metano, bem como no aumento na desativação do catalisador por formação de coque em comparação com a oxidação parcial metano. Essa observação está em concordância com a Equação 12, onde o CO_2 pode ser mais uma fonte na formação de coque.

Segundo Nematollahi e colaboradores (2012), a conversão do CO_2 diminuiu com o aumento da temperatura até 900K, sendo observado após essa temperatura um aumento da conversão do CO_2 . O rendimento a H_2 aumenta com o aumento da temperatura em baixas temperaturas, enquanto que em altas temperaturas, diminui com o aumento de temperatura (Figura 3.2c). Entre as temperaturas de 1000K a 1300K o rendimento a H_2 se mantém praticamente constante como observado na Figura 3.2c.

Arandiyan e colaboradores (2012) concluíram que a temperaturas menores de 700°C, reações secundárias favorecem o consumo de CO na Oxi- CO_2 . Wang e colaboradores (2004) concluíram que a adição de CO_2 ao sistema diminuiu a razão H_2/CO . Sendo assim, a presença de CO_2 pode ser utilizada para ajustar a relação de H_2/CO para o valor desejado.

As razões H_2/CO observadas na Figura 3.2e demonstram que em temperaturas mais baixas a razão era alta, em função da reação de deslocamento gás-água, sendo que em mais altas, a razão se aproxima da unidade. Em temperaturas superiores a 1200K, ao se elevar a razão O_2/CH_4 , observa-se um aumento do rendimento da H_2O como observado na Figura 3.2f. Wang e colaboradores (2004) observaram uma significativa formação de água com o aumento do teor de oxigênio. Carapellucci e Giordano (2020) observaram que a

formação de água em temperaturas mais elevadas é devido à reação de deslocamento gás-água na qual reduz a produção de H_2 , levando a uma razão H_2/CO inferior a 1 conforme a Equação 11.

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

As equações 12 e 14 são respectivamente, a hidrogenação do dióxido de carbono e a hidrogenação do monóxido de carbono. A Equação 8 é a decomposição do metano, sendo a reação mais provável para a formação de carbono a temperaturas mais elevadas, enquanto que as equações 9, 12 e 13 tendem a produzir mais coque.

Como a reforma a vapor é um processo fortemente endotérmico, requer uma alta temperatura de operação (700-900°C) para garantir uma conversão consistente de CH_4 em H_2 . Além disso, de acordo com o princípio de Le Chatelier, a reforma a vapor é favorecida por baixas pressões, pois a reação envolve o aumento do número de moléculas. Além do alto consumo de energia, outra questão é a formação de coque, devido à decomposição do CH_4 e à reação de Boudouard (Equação 9) (CARAPELLUCCI e GIORDANO, 2020).

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

Tabela 3.1-.Conversão (X) e Rendimento do produto (Y) para processos de reforma combinado com o $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{O}_2 = 1/1/0,5$ e diferentes temperaturas, à pressão atmosférica (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012)

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

Exp=Experimental; Eq= Equilíbrio

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

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

Wang e colaboradores (2004) observaram que ao utilizarem na alimentação a proporção $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2 = 4/2/1$, nenhuma reação significativa ocorre utilizando o catalisador Pt/Ce_{0,14}Zr_{0,86}O₂ a temperaturas inferiores a 773K. Nessa temperatura, a conversão do metano foi de (8%), mas a razão H₂/CO foi de 2,5 e

houve formação de água, indicando que a reação de combustão está ocorrendo. Wang e colaboradores (2004) tiveram conclusões semelhantes a Nematollahi e colaboradores (2012) no que diz respeito a diminuição da razão H_2/CO com o aumento da temperatura na Oxi- CO_2 . Para Wang e colaboradores (2004) a razão foi de 2,5, 2, 1,7 e 1,7 a 773K, 873K, 973K e 1073K respectivamente. Nematollahi e colaboradores (2011) afirmaram que a razão H_2/CO tem valores próximos da unidade em torno de 973K devido à influência da reforma seca e a reação reversa de deslocamento gás-água.

Em temperaturas elevadas, o hidrogênio e dióxido de carbono são consumidos na reação reversa gás-água. Assim, a temperatura deve ser escolhida de acordo com o que é considerado mais importante, a conversão do dióxido de carbono e H_2 para CO e água ou o controle da razão H_2/CO (PUOLAKKA *et al.*, 2006; MESHKANI *et al.*, 2014; SOUZA E SCHMAL, 2003).

A Tabela 3.2 mostra as conversões experimentais e no equilíbrio termodinâmico com diferentes concentrações de oxigênio na alimentação, mantendo-se os valores de CH_4 e CO_2 constantes.

Tabela 3.2 Conversão do reagente (X) e o rendimento do produto (Y) para diferentes proporções de $CH_4/CO_2/O_2$ a pressão atmosférica e 700°C. (Adaptado de Nematollahi e colaboradores, 2012)

$CH_4/CO_2/O_2$	X^{Exp}	X^{Eq}	X^{Exp}	X^{Eq}	Y^{Exp}	Y^{Eq}	Y^{Exp}	Y^{Eq}	H_2/CO^{Exp}	H_2/CO^{Eq}	Carbono (mol)
	CH_4 (%)	CH_4 (%)	CO_2 (%)	CO_2 (%)	H_2 (%)	H_2 (%)	CO (%)	CO (%)			
1/1/0	70.48	98.41	76.1	59.05	46.13	69.57	68.78	30.16	0.78	2.31	0.97
1/1/0.3	84.61	99.04	45.99	38.65	60.69	62.54	66.49	32.11	0.91	1.95	0.73
1/1/0.5	91.92	99.34	30.92	23.87	61.92	57.59	61.93	32.07	1.12	1.79	0.59
1/1/0.8	97.58	99.67	0.99	0.28	54.89	49.54	50.49	30.11	1.21	1.65	0.39
1/1/1	99.16	99.82	-	-16.2	49.48	43.6	41.32	27.57	1.3	1.58	0.28

Exp=Experimental; Eq= Equilíbrio

Conforme verificado na tabela 3.2, o aumento de oxigênio no sistema reacional, diminui a formação de espécies carbonáceas bem como aumenta a razão H_2/CO , comprovando a vantagem do processo combinado entre a oxidação parcial e reforma seca do metano. Além disso, a conversão do CO_2 no equilíbrio foi menor do que a conversão do CH_4 dentro toda a gama de temperatura pesquisada. Porém, para os valores obtidos experimentalmente, as conversões do CO_2 foram maiores do que as conversões de CH_4 . A dissociação de CO_2 , seguido

por CO e O pode ser mais preferível do que decomposição de CH₄ pelo catalisador utilizado por Nematollahi e colaboradores (2012).

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

Wang e colaboradores (2004) alteraram a proporção da alimentação CH₄/CO₂/O₂ de 4:2:1 para 3:1:1 resultando em um aumento da conversão do metano e um aumento da razão H₂/CO, porém não foi observada uma alteração significativa na taxa de desativação durante as primeiras dez horas de reação utilizando catalisadores contendo cério.

Souza e Schmal (2003) concluíram que a adição de O₂ à alimentação do sistema, aumenta a conversão do metano, principalmente a baixas temperaturas, quando a combustão do metano é favorecida, porém, diminui a seletividade a H₂. Resultados semelhantes foram obtidos por Nematollahi e colaboradores (2012).

3.3 Mecanismo da Reação de Reforma Seca do CH₄ em Presença de O₂.

Muitas propostas de mecanismos têm sido feitas para reações que envolvam a reforma do metano. É necessário a determinação das etapas que ocorrem até a formação do gás síntese (mecanismo), de forma a entender como ocorre a ativação dos reagentes (CH₄, CO₂ e O₂) no catalisador.

Souza e Schmal (2003) avaliaram os catalisadores Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ e Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃ na Oxi-CO₂. Para todos os catalisadores, observou-se a formação de CO₂ e H₂O com temperaturas acima de 650°C, o que indica claramente a combustão total do CH₄. Com o aumento da temperatura, a seletividade a gás de síntese aumentou, devido à reforma seca e vapor do metano.

Como o sistema reacional na Oxi-CO₂ é similar ao da oxidação parcial, por conter como reagentes CH₄ e O₂ bem como a formação significativa de CO₂ pela reação de combustão total do metano. Assim, propostas de mecanismos para oxidação parcial, podem ser adequadas para o entendimento do mecanismo da Oxi-CO₂.

De maneira geral, dois mecanismos têm sido propostos na literatura para explicar a formação de gás de síntese por meio da oxidação parcial do metano: (i) o mecanismo indireto, com combustão seguida de reforma, e (ii) o mecanismo direto de oxidação parcial, com formação direta de H₂ e CO. Em contraste com o mecanismo direto, a via indireta, postula que o metano é primeiro totalmente oxidado a CO₂ e H₂O (reação fortemente exotérmica) e depois reformado, reagindo com o CO₂ para produzir CO e H₂ por reações endotérmicas. Dessa forma, o calor liberado na combustão do metano é usado para desencadear as reações endotérmicas (MELCHIORIA *et al.*, 2014; CHEN e LIN., 2015; WANG *et al.*, 2004).

A presença de sítios ativos facilita a dissociação dos reagentes para produzir espécies que subsequentemente se combinam para gerar o produto desejado (ABDULRASHEED *et al.*, 2019). Um dos mecanismos propostos na literatura está em considerar a adsorção de CO₂ sobre o suporte, com a formação de espécies de carbonáceas na superfície e uma subsequente dissociação de CO₂. Zhang e colaboradores (1996) demonstraram que o catalisador Ni/La₂O₃ fornece uma via de reação na interface Ni-La₂O₃. Foi sugerido que a desidrogenação do CH₄ ocorre em sítios metálicos de níquel, sendo o CO₂ adsorvido no suporte de La₂O₃ ou sobre as espécies LaO_x, que estão próximas ao níquel metálico sob a forma de La₂O₂CO₃ e espécies de formiato (CHOO).

Biiter e colaboradores (1998) propuseram um mecanismo bifuncional onde o CO₂ e CH₄ reagem através de dois locais diferentes no catalisador Pt/ZrO₂. A principal via para a redução do CO₂ ocorre através da formação inicial de espécies de carbonáceas próximas da fronteira metal-suporte. O carbono no metal se reduz a espécies de formiato por formação de CO. Finalmente, o formiato se decompõe rapidamente em CO e um grupo hidroxila na superfície do suporte. Os grupos hidroxila se combinam para formar água ou podem reagir com o metano

para a formação de CO e hidrogênio (reforma a vapor). A influência do suporte na atividade do catalisador envolve a adsorção e subsequente ativação do CO₂. O suporte desempenha um papel como um reservatório para os grupos hidroxila na superfície, e a formação e decomposição posterior de espécies CH_xO.

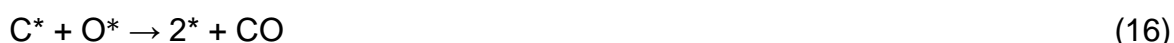
Um mecanismo bifuncional também é proposto Schmal e colaboradores (2007) envolvendo duas etapas no catalisador Rh/La₂O₃. Inicialmente, ocorre a decomposição do CH₄ em partículas do metal e ativação do CO₂ sobre o suporte. O CH₄ se decompõe em cristais de níquel para produzir H₂ e carbono adsorvido que reage com espécies carbonáceas na interface metal-suporte para liberar CO e ao mesmo tempo limpar a superfície metálica.

Araújo e colaboradores (2021) concluíram que o mecanismo mais aceito para a reforma autotérmica em catalisadores de níquel é um mecanismo indireto em duas etapas. Na primeira etapa, a combustão do metano produz H₂O e CO₂. Na segunda etapa, o metano residual reage com água (reação de reforma a vapor) ou com CO₂ (reação de reforma a seco) para produzir H₂ e CO. O níquel metálico é responsável pela segunda etapa, e a perda de atividade geralmente está associada à diminuição do número de sítios de níquel disponíveis. Essa diminuição pode ser causada por deposição de coque, mudanças estruturais irreversíveis ou envenenamento (ARAÚJO *et al.*, 2021).

Abdulrasheed e colaboradores (2019) propuseram que a reforma seca do metano ocorre por meio de uma abordagem de locais ativos bifuncionais, de modo que os locais ativos para CO₂ são em suportes ácidos/básicos, enquanto os metais são locais ativos para a dissociação do CH₄. A ativação de CH₄ em metal ativo e CO₂ ativado em suporte levemente ácido (Al₂O₃) ou básico (CeO₂, La₂O₃) é uma típica via bifuncional de reações de reforma do metano. Catalisadores com um suporte inerte, como sílica, seguem uma via monofuncional, onde tanto o CO₂ quanto o CH₄ ocorrem na superfície do metal ativo.

Nguyen e colaboradores (2014) propuseram um mecanismo para a perovskita LaNiO₃ na oxidação parcial do metano. Este modelo assume a presença de três ciclos catalíticos: Inicialmente a oxidação total do metano

gerando simultaneamente dois ciclos catalíticos acoplados, a reforma a vapor e seca do metano. A reação de oxidação total do CH₄ pode ocorrer sobre o La₂O₃, como mostra a Figura 3, com produção de CO₂ e H₂O, que por sua vez são consumidos pelas reações de reforma. Ambos CO₂ e H₂O são dissociados na fase metálica(*) dando origem a CO, H₂ e oxigênio ativo(O*) de acordo com as Equações 17 e 18 respectivamente. A decomposição do CH₄ ocorre sobre os sítios metálicos de níquel como mostra a Equação 14 após essa etapa, ocorre a formação do hidrogênio como observado na equação 15. A oxidação total do metano começa por ativação CH₄ (adsorção química) gerando as espécies CH₃O e OH na superfície do suporte La₂O₃. Essas espécies geradas são consumidas durante a reação de oxidação total. A fim de recuperar as espécies de oxigênio da superfície do óxido La₂O₃, o oxigênio da alimentação se dissocia em vacâncias de oxigênio. A reforma seca e a vapor ocorrem sobre o níquel metálico (Ni⁰). As espécies de oxigênio ativo, ou seja, O*, são provenientes de dissociação CO₂ da reforma seca (Equação 17), bem como da dissociação da H₂O (Equação 18) na reforma a vapor. As espécies de carbono ativo (C*), originadas da dissociação do metano, consomem O* sem distinguir a sua origem, para a formação de CO como observado na equação 16.



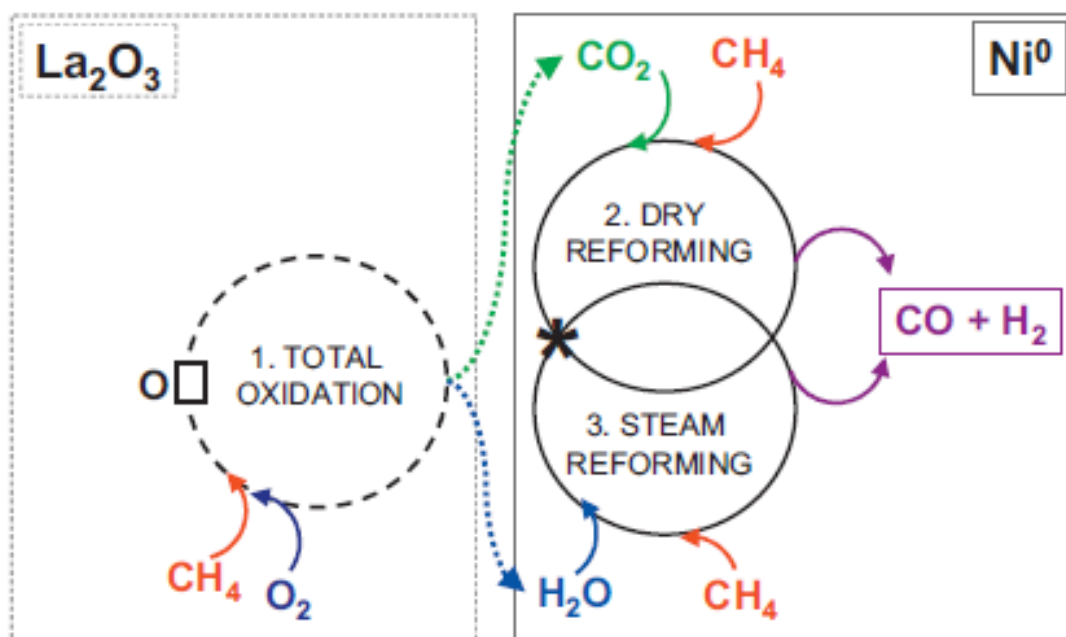


Figura 3.3 – Mecanismo proposto para a oxidação parcial (Adaptado de Nguyen e colaboradores (2014)).

Assim, o mecanismo para a Oxi-CO₂ pode ser descrito da seguinte forma, inicialmente a combustão do metano assistida da reforma catalítica sobre o catalisador bifuncional, que tem 2 tipos de sítios: (i) as espécies de oxigênio superficiais de La₂O₃ sobre a qual ocorre a oxidação total do respectivo hidrocarboneto gerando CO₂ e H₂O, e (ii) na superfície do Ni⁰, que é o local ativo para a adsorção dissociativa de ambos CO₂ e H₂O, conduzindo à formação de O* e CO como observado na Equação 17, e a formação do H₂ e O* como observado na Equação 18 (NGUYEN *et al.*, 2014).

3.4 CATALISADORES UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

É um fato estabelecido na literatura que a interação positiva entre o metal ativo e o suporte desempenha um papel crucial no aumento da atividade catalítica e na redução da desativação do catalisador via formação de coque e aglomeração do metal ativo, especialmente em altas temperaturas (ABDULRASHEED *et al.*, 2019). Fatores como a temperatura do reator, a relação oxigênio/metano, a quantidade de carga de catalisador e algumas características

do catalisador como área de superficial específica e tamanho de cristal, são importantes na combustão de metano, e a distribuição uniforme do catalisador afeta a combustão do metano. Íons de metais de transição são os centros de ativação do oxigênio gasoso por meio da mudança de estado de valência. A capacidade de ativação do oxigênio é influenciada pela estrutura cristalina do óxido de metal. Além disso, catalisadores como óxidos de metal de transição simples podem ser empregados com alta atividade catalítica. (SHAFAEI e IRANKHAH., 2023)

As propriedades de acidez e basicidade da estrutura global do catalisador são contribuídas pelo suporte, metal ativo ou agente promotor. A acidez do catalisador pode inibir a quimissorção dissociativa do CO_2 na superfície do catalisador devido ao acúmulo de depósitos de carbono, tornando-o inativo. A concentração desses resíduos de carbono inativos bloqueia os sítios do catalisador responsáveis pela adsorção e ativação do CO_2 , levando a uma perda rápida de atividade do catalisador (PHAN *et al.*, 2018).

No entanto, a basicidade do catalisador foi constatada como fator que melhora a adsorção do CO_2 , o que facilita a gaseificação do carbono depositado, prevenindo qualquer possibilidade de crescimento e grafitação. O CO_2 quimissorvido é ativado no suporte do catalisador na presença de Ni circundante e outras partículas de metal ativo para formar espécies intermediárias de carbonato que, ao entrar em contato com moléculas de CH_4 , resultam na formação de CO (BUDIMAN *et al.*, 2012, QUINDIMIL *et al.* 2018, ABDULRASHEED *et al.*, 2019). A atração de moléculas de CO_2 é impulsionada pela natureza básica do catalisador, aumentando assim a cobertura superficial de CO_2 e a redução na deposição de carbono através da reação de Boudouard (Equação 9).

Após quase 100 anos de investigação sobre a oxidação parcial catalítica do metano em gás de síntese, foram testadas várias formulações de catalisadores (FAZLIKESHTI *et al.*, 2023). Os catalisadores ativos para a oxidação parcial são muito semelhantes aos metais suportados utilizados na reforma a vapor. A reação ocorre em temperaturas elevadas, o que requer catalisadores com boa estabilidade térmica. Além disso, a resistência contra a deposição de carbono é

também um desafio para os catalisadores na oxidação parcial (MELCHIORIA *et al.*, 2014). Catalisadores baseados em metais nobres (Ru, Re, Rh, Pd, Pt, Ir), bem como de metais não-nobre (Ni, Mn, Co, Fe), tem se mostrado ativos na transformação de metano em gás de síntese (ASENCIOS e ASSAF, 2013; HADIANA e REZAEI, 2013; JAHANGIRI *et al.*, 2013, FAZLIKESHTE *et al* 2023, (BARAKA *et al.*, 2021)

Entre os metais do grupo da platina (incluindo Rh, Ru, Ir, Pt e Pd) têm a maior atividade na reforma do metano e são mais comumente usados como promotores para catalisadores à base de Ni. Seu desempenho catalítico decorre das subcamadas d-parcialmente preenchidos elétrons podem ser facilmente adicionados ou removidos dessas orbitais, resultando em uma interação ideal entre a superfície metálica e o adsorbato em fase gasosa. Um menor grau de preenchimento da banda d leva à adsorção muito forte tanto dos reagentes quanto dos produtos de reação na superfície metálica, o que bloqueia facilmente a superfície catalítica ativa. Por outro lado, com um grau mais alto de preenchimento, a superfície metálica não interage de forma suficientemente forte com os reagentes, o que é o caso tanto de Ag quanto de Au. Isso resulta em uma atividade catalítica relativamente baixa, mas uma superfície metálica mais estável e limpa, motivo pelo qual Ag e Au são geralmente reconhecidos por sua propriedade resistente à formação de coque. Atualmente, não há literatura disponível sobre o uso de Os como catalisador de reforma do metano, possivelmente devido à sua tendência a formar um óxido volátil e tóxico (WANG *et al.*,2023).

Elementos com uma estrutura eletrônica similar ao carbono incluem penta e tetravalentes, como Sn, Sb, As, Ge, Pb, Ag, etc. A adição desses metais foi prevista para ter um efeito resistente ao coque, porque, assim como na formação do carbeto de níquel (interação entre elétrons 2p do carbono e elétrons 3d do Ni), a reação entre esses metais com o Ni poderia potencialmente reduzir a chance de interação Ni-C. Alguns dos candidatos mencionados foram testados por Trimm e colaboradores (1999), e sua capacidade resistente ao coque seguiu a ordem de As> Ag> Sb> Sn> Pb (WANG *et al* 2023).

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

O níquel é o metal mais amplamente utilizado atualmente, sendo observado que catalisadores contendo Ni têm elevada atividade em reações de reforma do metano. Catalisadores de Ni, são mais adequados para aplicações industriais em produção em larga escala devido ao baixo custo (REZAEI *et al.* 2018). Porém, um dos problemas associados a catalisadores contendo níquel é a sinterização das partículas de Ni em função da reação exotérmica da oxidação parcial do metano, levando a formação de coque e desativação do catalisador por formação de NiAl_2O_4 (aluminato de níquel), especialmente quando o Ni é suportado em Al_2O_3 . No entanto, o níquel é mais barato quando comparado a metais nobres, o que é uma vantagem para os processos de produção de gás de síntese em larga escala (FIGEN e BAYKARA., 2015; VELASCO *et al.*, 2015, REZAEI *et al.*, 2018). O maior obstáculo para a industrialização da reforma seca e oxidação parcial do metano utilizando catalisadores à base de níquel, é a rápida desativação devido à deposição de coque sobre os sítios ativos e sinterização da fase ativa. Por conseguinte, é necessário desenvolver novos catalisadores de níquel ativos e com boa estabilidade com o objetivo de prevenir a formação de coque (WANG *et al.*, 2013; SUTTHIUMPORN *et al.*, 2012).

Estudos com catalisadores de níquel na literatura indicam diminuição da formação de coque e aumento da atividade após a adição de Co, Cr, Sn, Mg, Ca, Ce, Gd, Y, Zr, Sr e Ba, e até mesmo pequenas quantidades de metais nobres na formulação dos catalisadores (ASENCIOS e ASSAF, 2013; VELASCO *et al.*, 2015). A adição de Cobalto pode resultar na redução na taxa de formação de

carbono, no entanto catalisadores Cobalto podem ser fortemente afetados por fatores tais como a natureza do suporte e temperatura de calcinação (FIGEN e BAYKARA., 2015).

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

Jing e Zheng (2006) relataram que Pt/ZrO₂ é um catalisador ativo e estável durante oxidação parcial combinada com a reforma seca do metano em um reator de leito fixo. Pontos quentes no leito do catalisador foram reduzidos de forma significativa. Meshkani e colaboradores (2014) estudaram o efeito da velocidade espacial na Oxi-CO₂ utilizando o catalisador 10% de Ni/MgO a temperatura de 700°C, onde comprovou que a medida que a velocidade espacial (GHSV) aumenta, a conversão do CH₄ e do CO₂ diminui. Porém, a redução do CO₂ foi mais significativa, indicando maior contribuição da reforma seca na reação. Nematollahi e colaboradores (2011) avaliaram o efeito da velocidade espacial sobre o desempenho catalítico na Oxi-CO₂ em diferentes catalisadores contendo metais nobres. Os resultados obtidos mostraram que, para todos os catalisadores, ao aumentar a velocidade espacial, houve uma diminuição na conversão do CH₄.

Meshkani e colaboradores (2014) avaliaram a estabilidade catalisador Ni/MgO contendo 5% de níquel na Oxi-CO₂. Foi observado durante 50 horas de reação, que os resultados obtidos mostraram uma elevada estabilidade para este catalisador. A influência da razão de alimentação sobre a conversão de CH₄ e razão H₂/CO foram diferentes a 700°C. Os resultados mostraram que, alterando a relação CH₄/CO₂/O₂ a partir de 1:1:0,1 a 1:1:1, a razão H₂/CO bem como a conversão de CH₄ aumenta o que pode ser atribuído ao fato de que, ao aumentar a concentração de oxigênio, a contribuição da oxidação parcial aumenta, aumentando a formação de H₂.

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

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

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

Catalisadores à base de Pt suportado em Al₂O₃ dopado com Na, K e Mg foram estudados por Ballarini e colaboradores (2012) ambos na reforma seca e oxidação parcial do metano como uma etapa preliminar para o desenvolvimento de catalisadores para o processo combinado (Oxi-CO₂). As amostras estudadas, apresentavam diferentes teores de Pt (0,1; 0,5 e 0,02% em peso), com o objetivo de avaliar a redução do impacto econômico pela utilização do metal nobre e observar o papel do suporte nas propriedades fisico-químicas e atividade catalítica (BALLARINI *et al.*, 2012). Estudos utilizando um suporte de CoO/MgO/SA-5205, sugeriram que a conversão do CH₄ e seletividade a H₂ foram de 95% e 97%,

respectivamente, e a relação H_2/CO nos gases de saída foi de 1,8 (CHEN e LIN, 2015).

A forte interação entre o metal e o suporte possibilita a dispersão do metal ativo para manter seu tamanho uniformemente pequeno em altas temperaturas. Quanto mais forte a interação metal-suporte, maior a temperatura necessária para o metal se liberar e se combinar com a partícula de metal vizinha, inibindo assim a aglomeração. Uma interação mais fraca entre o metal ativo e o suporte inerte torna-o mais estável do que suportes ácidos/básicos para catalisadores bimetálicos. (ABDULRASHEED *et al.*, 2019).

A forma reduzida dos promotores redox também melhorou a atividade dos catalisadores Ni facilitando a redução de N^{2+} para Ni^0 , aumentando a intensidade de sítios básicos e auxiliando na criação de sítios ativos em baixa temperatura (WANG *et al.*, 2018). Esse fenômeno também foi observado quando átomos de Ni no sítio B das perovskitas são parcialmente substituídos por metais com propriedades redox. A partir do trabalho de Valderrama e colaboradores (2018), a substituição mínima de Ni no óxido de perovskita $LaNiO_3$ amplia a temperatura de redução do N^{2+} para Ni^0 , levando à formação de partículas de Ni mais dispersas, levando a uma atividade mais alta e resistência ao coque.

Além do níquel, outros metais de transição, como Co, Cu e Fe, têm sido usados como catalisadores em processos de reforma (reforma seca e a vapor de hidrocarbonetos e glicerol). Shen e colaboradores (2020) testaram uma série de catalisadores monometálicos Co/ CeO_2 e bimetálicos Co-M/ CeO_2 (M-Ni, Al e Cu) para estudar o efeito do teor de Co e diferentes promotores. A combinação de Ni-Co foi escolhida em vez de Al-Co porque exibiu maior conversão de CH_4 (76,1%), seletividade de H_2 (58,5%) e rendimento de H_2 (44,5%) (WANG *et al.* 2023).

Hu e colaboradores (2021) utilizaram calcita modificada com Ni e Fe como transportador de oxigênio e concluíram que uma relação Fe/Ni de 0,67 era ótima para a reação, enquanto concentrações mais elevadas de Fe levavam à sinterização. O material apresentou bom desempenho catalítico com a mais alta

conversão de CH_4 de 98,9% e alta estabilidade durante o processo de reação a longo prazo. Garai e colaboradores (2020) testaram ferrita de Ni suportada em ZrO_2 e CeO_2 , que mostrou alta seletividade para H_2 e CO, bem como alta conversão de CH_4 (93%, 98% e 99%, respectivamente). Não foi observada deposição de carbono no material usado, devido à capacidade dos óxidos de ferro (FeO_x) de remover o carbono via um ciclo redox de superfície para produzir Fe e CO_2 . Djaidja e colaboradores (2015) relataram que, embora a adição de Fe tenha diminuído ligeiramente a conversão de CH_4 do catalisador (Ni-Mg)Al de 93% para 91%, tanto o H_2 quanto o CO foram melhorados, e a formação de carbono foi significativamente suprimida. (WANG *et al.*, 2023)

O cobalto também é considerado um metal promissor para catalisador na reforma do metano devido à sua boa atividade para a reação de deslocamento gás-água, que auxilia na mudança do equilíbrio para uma produção de H_2 mais elevada. No entanto, um problema relacionado ao uso de Co é sua tendência à oxidação quando a temperatura e a pressão parcial de vapor d'água estão na faixa usada para a reforma a vapor do metano (WOLF *et al.*, 2021).

A liga com Ni e Co é uma solução potencial para esse problema, preservando as vantagens de ambos os elementos. Uma série de catalisadores bimetálicos Ni-Co/ ZrO_2 com diferentes cargas de Co foram testados e comparados com catalisadores monometálicos de Ni e Co por Harshini e colaboradores (2010). Seus resultados sugeriram que uma relação Ni/Co de 1:1 era ideal para limitar tanto a oxidação do Co quanto a formação de carbono causada pelo Ni. O material também exibiu estabilidade a longo prazo, com uma conversão constante de CH_4 de 81,8% dentro de 50 horas, sem formação de carbono na superfície.

You e colaboradores (2014) testaram uma série de catalisadores Ni-Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e descobriram que a uma temperatura de 800°C, os catalisadores modificados com Co exibiram a mesma atividade de reforma que os não modificados, com resistência a formação de coque (WANG *et al.* 2023).

Embora o Co seja menos propenso à formação de coque em comparação com o Ni, a interação entre o Co e o suporte de óxido metálico é forte,

levando à formação de óxidos de cobalto com redução limitada (JI *et al.*, 2000). Adicionando uma pequena quantidade de metal nobre, a redução da temperatura dos compostos de transição baseados em metal pode ser amplamente melhorada devido ao efeito de "hydrogen spill over" (WANG *et al* 2023). O processo de "spill over" de hidrogênio na superfície de Ni é um processo no qual as moléculas de H₂ se dissociam na superfície do metal nobre em espécies de H e difundem no Ni através do suporte do catalisador (WANG *et al* 2023).



Figura 3.4– Metais usados como fase ativa ou promotores x Número de Publicações. (Şener e colaboradores (2018)).

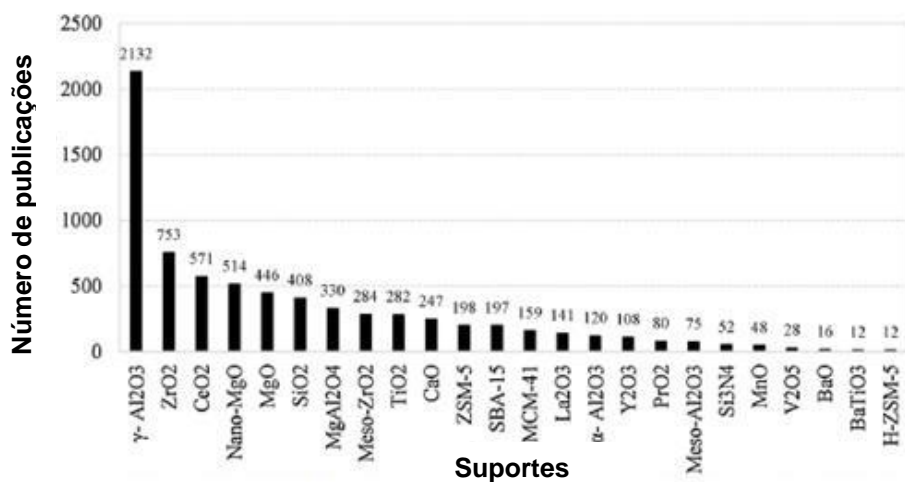


Figura 3.5– Suportes x Número de Publicações. (Şener e colaboradores (2018)).

Tomando como referência a revisão da literatura realizada por Şener e colaboradores (2018) e como verificado nas Figuras 3.4 e 3.5, onde 5521 artigos envolvendo a reforma seca do metano investigados, a maior parte dos catalisadores, quase 77 %, utilizados na reforma seca do metano tinha como fase ativa o níquel. O cobalto também é bem utilizado, comprovando sua viabilidade como alternativa para reações de reforma do metano. Pode-se afirmar que o níquel ainda é a principal alternativa para reações de reforma do metano. Como o sistema catalítico da reforma seca apresenta similaridades com a Oxi-CO₂, o níquel pode ser encarado como promissor em ser utilizado na Oxi-CO₂. Segundo Şener e colaboradores (2018) é verificado um número considerável de catalisadores utilizados na reforma seca do metano que apresentam como suporte óxido de lantânio.

Portanto, o levantamento realizado sinaliza a utilização de catalisadores contendo níquel, cobalto e lantânio para reações de reforma do metano como promissora pelo baixo custo e alta atividade catalítica por parte do níquel e maior resistência na formação de espécies carbonáceas por parte do cobalto.

3.5 PEROVSKITA

3.5.1 Características gerais e estruturais.

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

A perovskita é qualquer material com o mesmo tipo de estrutura cristalina do óxido de titânio e cálcio (CaTiO₃), conhecido como a estrutura de perovskita. A estrutura de perovskita é uma forma mineral altamente versátil, de grande importância na natureza e tecnologia. Materiais de perovskitas encontram

várias aplicações industriais e são usados como sensores e eletrodos catalíticos em certos tipos de células de combustível. (CHEN e PRADHAN,2016) O nome Perovskita é originado pelo nome do mineralogista russo, o conde Lev Alekseevich von Perovski (1792- 1856), que avaliou as propriedades do mineral titanato de cálcio, descoberto nos Montes Urais da Rússia por Gustav Rose em 1839 (GEORGE e PATEL, 2011).

Óxidos tipo perovskita apresentam a estrutura ABO_3 , onde A é o cátion maior e B é o cátion menor. Nesta estrutura, o cátion B é 6 vezes coordenado, enquanto o cátion A é de 12 vezes coordenado por ânions de oxigênio como pode ser observado nas Figuras 3.6 e 3.7 (PEÑA e FIERRO, 2001). Na estrutura ideal, onde os átomos estão tocando um ao outro, a distância B-O é igual a $a/2$ (a é o parâmetro de unidade celular cúbico), enquanto que o A-O é a distância $(a/\sqrt{2})$ e a relação entre os raios iônicos na estrutura perovskita é observado na Equação 19:

$$(r_A+r_O) = \sqrt{2(r_B + r_O)}. \quad (19)$$

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

$$t = (r_A+r_O)/\sqrt{2(r_B + r_O)}. \quad (20)$$

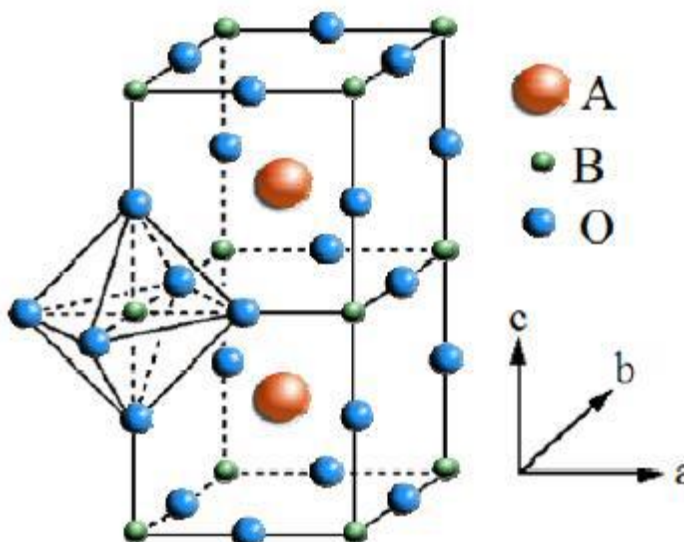


Figura 3.6 - Estrutura ideal da perovskita ABO_3 com o cátion A no centro da cela e B no centro do octaedro com íons oxigênios nos vértices (adaptado de PEÑA e FIERRO, 2001).

A Equação 20 é aplicável à temperatura ambiente para os raios iônicos empíricos. Embora para uma perovskita ideal é com t igual a 1, esta estrutura também é encontrada para valores de t menores ($0,75 < t < 1,0$). A perovskita cúbica ideal é obtida em alguns casos para valores de t próximos de 1 e em altas temperaturas (PEÑA e FIERRO, 2001).

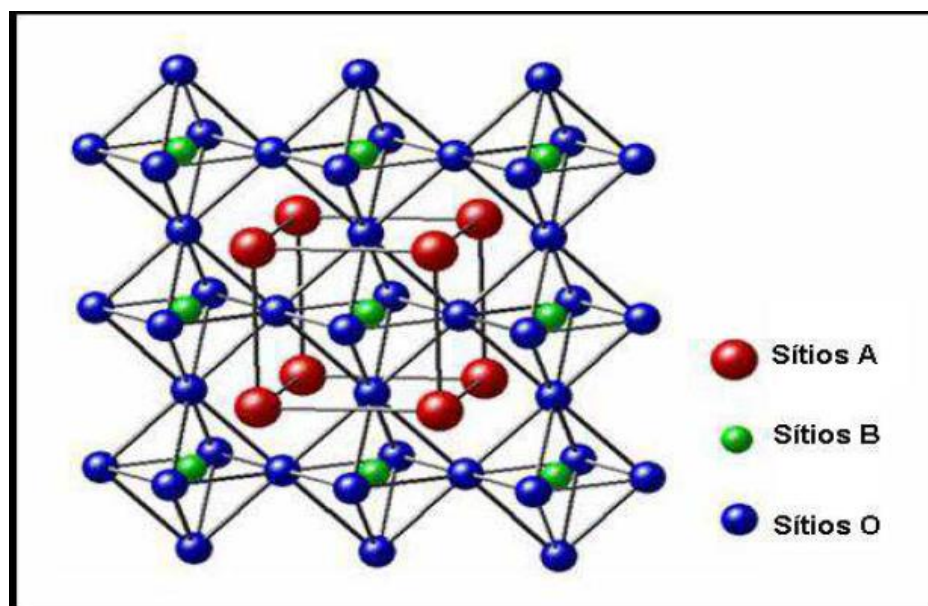


Figura 3.7 - Estrutura cúbica ideal de uma perovskita ABO_3 (MARROW, 2007).

O composto natural $CaTiO_3$ foi originalmente pensado para ser cúbico, mas sua verdadeira estrutura mais tarde foi demonstrada ser ortorrômbica com o valor de t igual a 0,8. A estrutura perovskita simples pode ser adequadamente modificada através da incorporação dos dois tipos de íons A e B com diferentes tamanhos e cargas (PEÑA e FIERRO, 2001).

Além dos requisitos dos raios iônicos, outra condição a ser cumprida é eletroneutralidade, onde a soma das cargas de A e B é igual à carga total do oxigênio. Isso é obtido por meio da apropriada distribuição de cargas entre os sítios A e B como $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$, ou $A^{3+}B^{3+}O_3$. Em adição a isto, a substituição

parcial dos cátions A e B pode ser realizada, obtendo-se assim uma multiplicidade de compostos, preservando a estrutura perovskita. Todavia, as deficiências de cátions nos sítios A e B ou de ânions de oxigênio são frequentes, o que resulta em perovskitas defeituosas (PEÑA e FIERRO, 2001).

A ampla diversidade de propriedades que estes compostos exibem é derivada do fato de 90% dos elementos metálicos naturais da tabela periódica são conhecidos por serem estáveis na estrutura tipo perovskita e também da possibilidade de sintetizar perovskitas por parcial substituição dos cátions das posições A e B, dando origem a compostos substituídos com a fórmula de $A_{1-x}A'_x B_{1-x}B'_x O_3$. A substituição parcial no sítio A pode afetar fortemente a atividade catalítica devido à estabilização dos estados de oxidação incomuns no sítio B bem como a formação simultânea de defeitos estruturais. A estabilidade térmica dos óxidos tipo perovskita é determinada pelos cátions na posição A, sendo está reduzida com a diminuição do raio iônico na posição A (PEÑA e FIERRO, 2001).

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

Os óxidos do tipo perovskita com estrutura ABO_3 têm atraído grande interesse em muitas áreas da química do estado sólido, incluindo a catálise. Esses óxidos complexos podem ser adequadamente modificados pela substituição parcial dos locais A e/ou B, o que pode afetar significativamente a atividade catalítica devido à estabilização de estados de oxidação incomuns do componente B, bem como a formação de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio. Do ponto de vista da catálise, os óxidos do tipo perovskita permitem a geração de

catalisadores com metais ativos finamente dispersos em uma matriz produzida in situ a partir de um precursor de óxido. A alta dispersão de metais de perovskitas é uma alternativa para o usual catalisador suportado por metal na oxidação parcial de CH_4 (ROSENO *et al* 2016).

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

Oemar e colaboradores (2013) realizaram estudos de TPD- O_2 nas amostras reduzidas LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ a fim de ver a temperatura à qual o oxigênio da estrutura pode ser observado, como mostra a Figura 3.8.

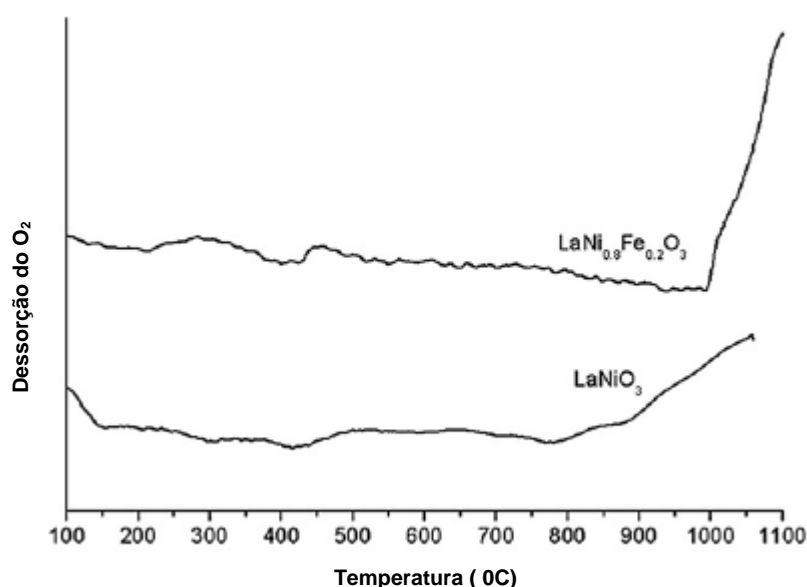


Figura 3.8 – TPD- O_2 das amostras reduzidas LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$.

O TPD- O_2 na Figura 3.8 mostra a dessorção do oxigênio a partir de 800°C para a amostra LaNiO_3 e em 1000°C para $\text{LaNi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$. Assim, dependendo da temperatura de reação utilizada, o oxigênio da estrutura irá afetar a atividade catalítica.

Estudos realizados no início dos anos 70 abriram a possibilidade de utilizar óxidos tipo perovskita para a oxidação de hidrocarbonetos. A combustão do metano utilizando estes óxidos tem sido amplamente investigada particularmente nos últimos anos, e estes materiais tem se mostrado promissores para esta aplicação, devido à sua boa estabilidade térmica e alta atividade catalítica (PEÑA e FIERRO, 2001). Devido ao seu custo relativamente mais baixo e alta resistência térmica, os óxidos perovskitas estruturados têm se mostrado especialmente atraentes como precursores para catalisadores na reforma seca do metano (ABDULRASHEED *et al.*, 2019).

As perovskitas tipo (ABO_3) são consideradas precursores catalíticos alternativos interessantes para oxidação parcial e reforma seca do metano uma vez que estes são os óxidos capazes de nas respectivas condições reacionais, formar partículas metálicas bem dispersas, aumentando a formação de hidrogênio e reduzindo a formação de coque. As perovskitas possuem estrutura cúbica e fórmula geral ABO_3 , onde os elementos lantanídeos como Pr, La, Ce, podem ocupar o sítio A e os elementos de transição como Ni, Pt, Rh podem ocupar o sítio B. Eles são usados como catalisadores na reforma a seco devido à sua alta capacidade de armazenamento de oxigênio. Essa propriedade leva a uma maior adsorção de oxigênio e menor deposição de carbono (ALIPOUR *et al.*, 2023).

Essencialmente, existem três tipos de estudos de pesquisa que usam perovskitas como catalisadores para a reforma do metano. O mais comum é usar perovskitas redutíveis como precursores catalíticos. Após a redução da perovskita ABO_3 , a estrutura em forma de óxido B^0/A_xO_y pode ser obtida, obtendo-se a fase ativa mais dispersa no suporte, o que ocasiona maior atividade catalítica e diminuição da formação de coque (PEÑA e FIERRO, 2001). Na redução, alguns átomos dos metais ativos homogeneamente dispersos migram para a superfície a partir da rede cristalina. Assim, obtém-se uma fase de metal altamente dispersa com formação mínima de coque, interação metal-suporte aumentada e catalisador termicamente estável (ABDULRASHEED *et al.*, 2019).

Outras pesquisas usam perovskitas irreduzíveis como catalisadores, com a cation B catalisando a reação de dentro da estrutura da perovskita. Por fim,

alguns trabalhos utilizam perovskitas como suportes irreduzíveis, o que pode melhorar as propriedades do catalisador ao permitir uma maior capacidade de transferência de oxigênio em comparação com catalisadores comuns. A maioria dos estudos anteriores sobre suportes de perovskitas envolve a adição de níquel durante a síntese da perovskita, enquanto a indústria geralmente utiliza a impregnação de níquel nos suportes (ARAÚJO *et al.*, 2021).

Entre os numerosos materiais perovskitas disponíveis, LaNiO_3 e compostos semelhantes receberam atenção considerável devido à sua notável estabilidade e atividade durante reações severas. A alta dispersão de metais ativos é esperada em óxidos de perovskitas, mesmo quando submetidos a reações redox em altas temperaturas. A forte resistência à formação de coque e à sinterização é atribuída à colocação da fase de metal ativo dentro da rede de perovskitas. Isso ajuda a elevar a temperatura de redução mais próxima da temperatura na reforma seca do metano (ABDULRASHEED *et al.*, 2019).

Yang e colaboradores (2015) investigaram a influência da substituição parcial de La por Ca no sítio A ou Sr e Ni por Fe no sítio B. O catalisador $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ teve um desempenho e estabilidade superiores aos dos catalisadores de perovskitas não substituídos e outros preparados. A adição de promotores melhorou consideravelmente a basicidade do catalisador, facilitando a adsorção, ativação e dessorção de CO_2 na superfície do catalisador. Isso é responsável pelo aumento da conversão nos catalisadores promovidos (ABDULRASHEED *et al.*, 2019).

Khine e colaboradores (2013) estudaram os Óxidos LaCrO_3 e LaFeO_3 dopados com metais alcalino-terrosos (Ba, Ca, Mg e Sr) foram preparados e estudados quanto à influência do oxigênio atômico na oxidação parcial de metano para gás de síntese. Os metais utilizados na posição A como metais alcalino-terrosos geralmente aumentam a mobilidade de íons de oxigênio da rede e, assim, diminui a temperatura para a produção de hidrogênio e CO quando comparado com os óxidos LaCrO_3 e LaFeO_3 não dopados. Pouca mudança estrutural ocorreu durante a oxidação parcial de metano no caso de LaCrO_3 , e o material pode ser regenerado pela oxidação em O_2/Ar a $950\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto o LaFeO_3 mostrou

mudanças estruturais negligenciáveis durante a reação de oxidação catalítica do metano. Os resultados indicam a estabilidade das perovskitas durante os ciclos de reação repetidos de geração-regeneração, e os óxidos LaFeO_3 apresentam melhor desempenho do que a série $\text{LaAl}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$.

Lima e colaboradores (2006) utilizaram precursores de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, constataram que a adição de Fe aumenta a estabilidade, mas diminui a atividade catalítica dos catalisadores. Da mesma forma, Tomishige e colaboradores relataram alta resistência à formação de coque e, portanto, maior estabilidade do Fe-Ni. Sutthiumpom e colaboradores relataram que, entre os catalisadores bimetálicos Ni-M (M-B, Co, Cr, Cu ou Fe) testados, o Ni-Fe apresentou a maior atividade após 10 horas de operação, enquanto uma diminuição na atividade catalítica foi observada para o Ni-Co devido à formação severa de coque.

Chen e colaboradores (2009) verificaram que a LaFeO_3 com estrutura de perovskita possui alta estabilidade na Reforma a Vapor de Etanol. Pode-se concluir que o LaFeO_3 pode gerar vacâncias de oxigênio, que podem ajudar a eliminar o carbono depositado.

3.5.2 Catalisadores Tipo Perovskita na Oxi- CO_2 .

Choudhary e Mondal (2006) estudaram a perovskita NdCoO_3 na Oxi- CO_2 , analisando parâmetros como temperatura, velocidade espacial, razão H_2/CO e razão O_2/CH_4 na alimentação. Foi comprovado que a Oxi- CO_2 é menos exotérmica ou mais endotérmica em temperaturas mais elevadas, sendo que o aumento da velocidade espacial diminui a conversão do CH_4 , e a adição de oxigênio diminui a formação de coque e aumenta o caráter exotérmico do processo. Choudhary e Mondal (2006) concluíram que a perovskita NdCoO_3 é um catalisador altamente promissor na Oxi- CO_2 , bem como resistente a formação de coque.

George e Patel (2011) sintetizaram perovskitas contendo lantânio e cobalto pelos métodos sol-gel e co-precipitação e aplicaram na Oxi- CO_2 . As

mesmas mostraram-se estáveis frente à deposição de espécies carbonáceas, visto que não foi detectada nenhuma espécie de carbono.

Jahangiri e colaboradores (2013) sintetizaram pelo método sol-gel perovskitas da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e aplicaram na Oxi- CO_2 . O catalisador LaNiO_3 apresentou a maior atividade em todas as temperaturas de reação avaliadas, em comparação com os catalisadores contendo Fe. A adição de ferro, na estrutura LaNiO_3 , reduziu a formação de espécies carbonáceas.

3.5.3 Métodos de preparação e principais rotas de síntese.

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

Foi relatado que as perovskitas preparadas via impregnação tinham menor área superficial em comparação com aqueles sintetizados com sol-gel, devido ao bloqueio dos poros do suporte por partículas de metal via rota de impregnação. Como resultado, foram observadas maiores conversões em catalisadores preparados por meio da técnica sol-gel na reforma a seco de biogás (ALIPOUR *et al.*, 2023, SHARIFI *et al.*, 2014). Resultados semelhantes foram confirmados por Hassani e colaboradores (2016) para catalisadores preparados com o método sol-gel, nos quais o Ni estava altamente disperso no suporte com forte interação metal-suporte, exibindo ótimo desempenho catalítico em comparação com catalisadores impregnados na reforma seca do metano.

O processo sol-gel proporciona uma alternativa atraente e eficaz para sintetizar materiais com melhor controle do tamanho de partícula e morfologia. Variações do método sol-gel foram empregados com sucesso para preparar vários óxidos tipo perovskita, incluindo LaCoO_3 , LaFeO_3 , $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{1-z}\text{Sr}_2\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-x}$ (MAJID *et al.*, 2005). A perovskita

LaFeO₃ foi sintetizada pelos métodos co-precipitação e sol-gel, onde pode ser observado nesse estudo que a perovskita sintetizada pelo método sol-gel produz fase cristalina única relativamente pura da LaFeO₃ com boas propriedades texturais (ZHU *et al.*, 2010). Rida e colaboradores (2012) sintetizaram a perovskita LaNiO₃ pelo método de sol-gel. Esta técnica permitiu a preparação de materiais cristalinos, com um excelente controle da estequiometria e composição homogênea com boa área superficial após tratamento térmico.

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

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

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

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

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

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

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

O ácido cítrico contém na sua estrutura grupos carboxílicos, sendo que a glicina bem como o ácido etilenodiaminotetra-acético (EDTA) contém tantos grupos carboxílicos como amina. Liu e colaboradores (2002) utilizaram ácido cítrico, glicina e EDTA como quelantes para a síntese das perovskitas $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05$, $M = \text{Yb}, \text{Y}, \text{In}, \text{Ga}, \text{La}$). A quantidade de quelante necessária diminui na seguinte ordem: método ácido cítrico > método glicina > método EDTA. A utilização de glicina conduz a uma pirólise rápida do precursor e a formação rápida da estrutura perovskita cúbica em comparação com a utilização do EDTA e do ácido cítrico como quelante. Além disso, pode ser comprovado que o ácido cítrico é um quelante mais eficaz do que o EDTA e glicina a uma temperatura inferior a 1000°C .

Majid e colaboradores (2005) utilizaram ácido cítrico assistido do Método Pechini, produzindo a perovskita $\text{SrFeO}_{2,85}$ com alta qualidade, baixo

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

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

Temperatura de calcinação (C°)	Tempo de calcinação (horas)	Tamanho do cristalito (nm)	Área superficial específica (m²/g)
600	<20	28,8	23,6
	20<50	35,1	19,6
	>50	59,6	9,8
700	2	40,3	13,9
	10	56,1	11,4
	20	93,3	7,3
800	1	72,5	12,2
	5	186	7,3
900	0.5	157	7,8
	1	197	4,0
	2	261	0,9

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

Sun e colaboradores (2011) utilizaram o método de co-precipitação e impregnação por via úmida para preparar o catalisador Ni-Mg-ZrO₂ e investigar a performance catalítica na Oxi-CO₂. O catalisador Ni-Mg-ZrO₂ co-precipitado apresentou melhor desempenho do que o catalisador impregnado Ni-Mg-ZrO₂. A alta estabilidade térmica, as propriedades básicas do catalisador e a interação forte metal-suporte contribuíram para a elevada atividade e estabilidade do catalisador Ni-Mg-ZrO₂.

Ha e colaboradores (2019) impregnaram o promotor La₂O₃ e o ácido cítrico (CA), em Ni/MgO-Al₂O₃ para aplicar na reforma seco do metano e avaliar sua atividade catalítica. A redução do catalisador ilustrou que a adição do ácido cítrico deslocou as temperaturas de redução para temperaturas mais altas, enquanto o catalisador promovido por La reduziu a temperaturas mais baixas em comparação com um catalisador não promovido. Isso mostra que o CA poderia fornecer uma forte interação entre o metal e o suporte. Além disso, os catalisadores Ni (CA)/Mg-Al₂O₃ e Ni-La (CA)/Mg-Al₂O₃ tiveram melhor atividade catalítica do que os catalisadores não promovidos e promovidos por La, e esses dois catalisadores também foram resistentes à formação de coque.

Diante do levantamento bibliográfico realizado, pode-se concluir que os óxidos tipo perovskitas (ABO₃) são promissores para reações de reforma do metano, nas respectivas condições reacionais adequadas, para obtenção de gás de síntese. Foi verificado poucos trabalhos relatados na literatura referente ao estudo de perovskitas na Oxi-CO₂ contendo Ni, Co e Fe, porém as referências encontradas relacionados a tais sistemas catalíticos demonstram que os mesmos são promissores para serem aplicados na Oxi-CO₂ na obtenção de hidrogênio e gás de síntese.

Capítulo 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES UTILIZADOS

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

Tabela 4.1 - Reagentes utilizados nas sínteses dos precursores perovskitas.

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

4.2. PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS

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

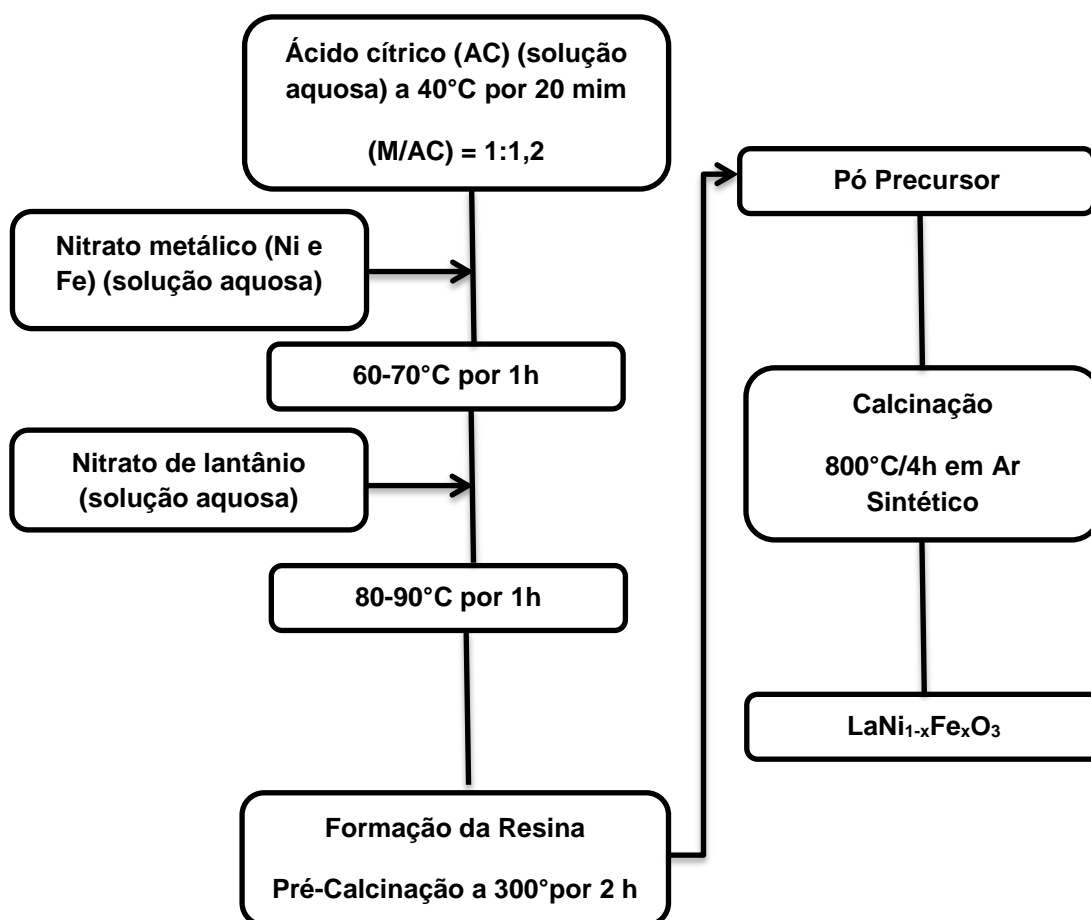


Figura 4.1 - Fluxograma de Síntese das perovskitas da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

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

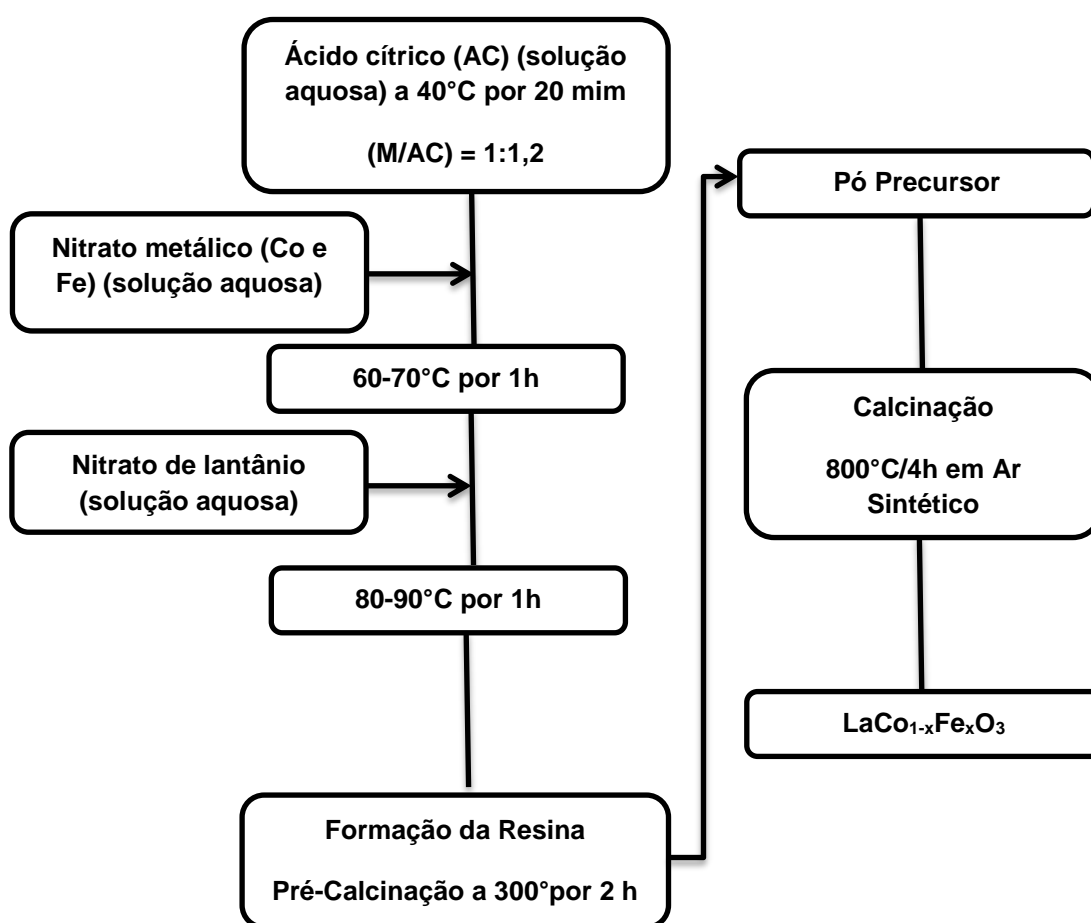


Figura 4.2-Fluxograma de Síntese das perovskitas da série $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

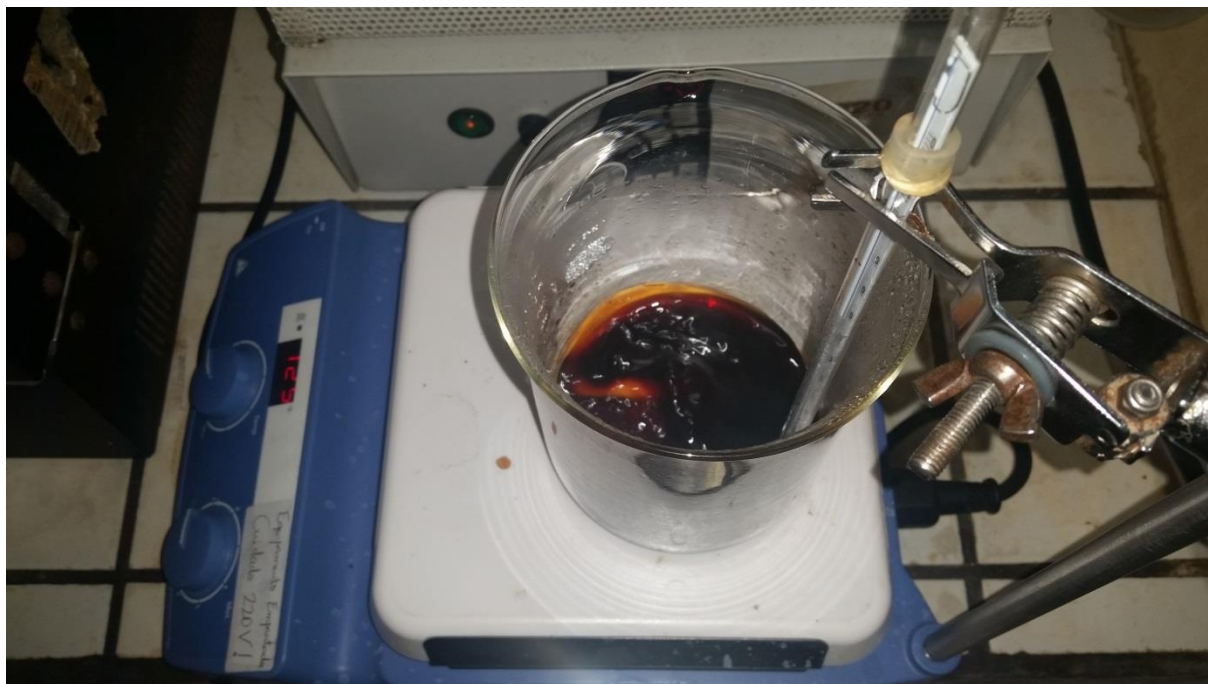


Figura 4.3 -Síntese das amostras pelo método citrato.

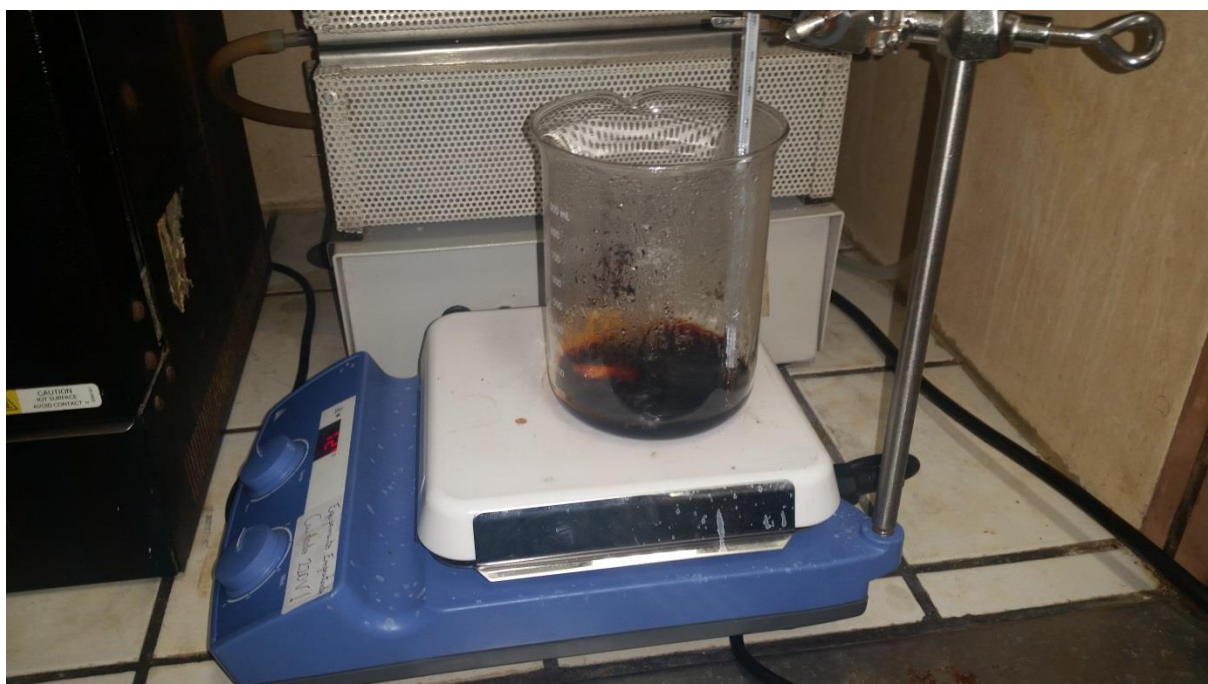


Figura 4.4 -Síntese das amostras pelo método citrato.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES

As propriedades dos precursores foram estudadas por diferentes métodos, tais como: Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios X (DRX), Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (TPR-H₂), Reação

Superficial a Temperatura Programada com Alimentação de CH₄ (TPR – CH₄), DRX com Variação de Temperatura (DRXT), Reação Superficial a Temperatura Programada com Alimentação de CH₄/CO₂/O₂ (TPSR), Teste Catalítico de longa duração (20h) e Oxidação à Temperatura Programada (TPO).

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

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

4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi empregada com o objetivo de determinar as fases cristalinas que compõem os precursores. As análises foram realizadas em um difratômetro de raios-X Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação K_α do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), pertencente ao Instituto de Química (UFBA). A partir das amostras em pó, após calcinação, foram obtidos difratogramas num intervalo de $2\theta = 1^\circ$ a 80° , com velocidade de varredura de 2° min^{-1} . Também foram realizadas análises de DRX com variação de Temperatura (DRXT), sendo a atmosfera da análise controlada com a mesma mistura e fluxo utilizado nos experimentos de TPR.

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

A redutibilidade das espécies presentes nas amostras foi acompanhada através da redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H₂). Essas

análises foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas com detector quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200, pertencente ao GCP (grupo de Catálise e Polímeros), do Instituto de Química da UFBA. Em um reator de quartzo em forma de U com 1,3 cm de diâmetro, foram colocados 20 mg das amostras puras. As análises foram realizadas sob fluxo de 30 mL min⁻¹ da mistura H₂/He (5% H₂ em mol) a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ de 30°C à 1000°C, onde o sinal de H₂ (m/z = 2) foi acompanhado.

4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

4.4.1 Reação Superficial a Temperatura Programada com Alimentação de CH₄ (TPR – CH₄)

As análises de reação superficial à temperatura programada foram realizadas para se obter uma idéia da atividade dos catalisadores e das melhores condições para o teste catalítico. As análises foram conduzidas na mesma unidade utilizada para fazer TPR-H₂, em um reator de quartzo em forma de U, sendo aproximadamente 20mg de amostra diluído em 80mg de quartzo.

Inicialmente a amostra passou por um pré-tratamento, que consistiu em aquecimento até 1000°C a uma taxa de 10°C min⁻¹, sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ da mistura H₂/He (5% H₂ em mol), permanecendo por 30 min em 1000°C. Posteriormente o sistema foi resfriado nas mesmas condições até 30°C. Em seguida o sistema foi mantido sob aquecimento até 1000°C, a uma taxa de 10°C min⁻¹, sob uma condição de fluxo: 40 mL.min⁻¹ de CH₄, permanecendo por 1min em 1000°C. Os gases da mistura reacional foram alimentados ao reator por meio de controladores de fluxo MKS, modelo 247 observado na Figura 4.5.

Um espectrômetro de massas quadrupolar, Balzers QMS-200 conectado na saída do reator, foi utilizado para detecção dos gases. Os seguintes fragmentos de massa foram utilizados para acompanhar as concentrações de reagentes e produtos: m/z = 2 (H₂), m/z = 16 (CH₄), m/z = 18 (H₂O).

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

As análises de reação superficial à temperatura programada foram realizadas para se obter uma idéia da atividade dos catalisadores e das melhores condições para o teste catalítico. As análises foram conduzidas na mesma unidade utilizada para fazer TPR-H₂, em um reator de quartzo em forma de U, sendo aproximadamente 20mg de amostra diluído em 80mg de quartzo.

Inicialmente a amostra passou por um pré-tratamento, que consistiu em aquecimento até 1000°C a uma taxa de 10°C min⁻¹, sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ da mistura H₂/He (5% H₂ em mol), permanecendo por 30 min em 1000°C. Posteriormente o sistema foi resfriado nas mesmas condições até 30° C. Em seguida o sistema foi mantido sob aquecimento até 1000°C, a uma taxa de 10°C min⁻¹, sob duas condições de fluxos: 40 mL.min⁻¹ de CH₄, 20 mLmin⁻¹ de CO₂ e 10 mLmin⁻¹ de O₂ e 20 mL.min⁻¹ de CH₄, 20 mLmin⁻¹ de CO₂ e 10 mLmin⁻¹ de O₂, permanecendo por 1min em 1000°C. Os gases da mistura reacional foram alimentados ao reator por meio de controladores de fluxo MKS, modelo 247 observado na Figura 4.5.

Um espectrômetro de massas quadrupolar, Balzers QMS-200 conectado na saída do reator, foi utilizado para detecção dos gases. Os seguintes fragmentos de massa foram utilizados para acompanhar as concentrações de reagentes e produtos: m/z = 2 (H₂), m/z = 16 (CH₄), m/z = 18 (H₂O), m/z = 28 (CO), m/z = 32 (O₂) e m/z = 44 (CO₂).

4.4.3 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos de longa duração foram realizados utilizando 20 mg de amostra diluído em 80 mg de quartzo em pó. Antes do teste catalítico, as amostras foram aquecidos em atmosfera redutora H₂/He (10% H₂ em mol) com fluxo de 30 mL/min, a uma taxa de 10°C/min da temperatura ambiente até 800°C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. A reação foi conduzida a 800°C por 20 h, sob a condição fluxo de 40 mL.min⁻¹ de CH₄, 20 mL.min⁻¹ de CO₂ e 10 mL.min⁻¹

¹ de O₂, sendo o fluxo total de 70 mL.min⁻¹. Os gases na saída do reator foram detectados utilizando-se um cromatógrafo a gás equipado com um detector de condutividade térmica observado na Figura 4.6. As conversões de metano (Equação 21) e CO₂ (Equação 22), bem como as seletividades a H₂ (Equação 23) e CO (Equação 24) foram calculadas como descrito a seguir:

➤ Conversão do metano

$$X = n\text{CH}_4(\text{entrada}) - n\text{CH}_4(\text{saída}) / n\text{CH}_4(\text{entrada}) \quad (21)$$

➤ Conversão do CO₂

$$X = n\text{CO}_2(\text{entrada}) - n\text{CO}_2(\text{saída}) / n\text{CH}_4(\text{entrada}) \quad (22)$$

➤ Seletividade a H₂

$$S = n\text{H}_2 / n\text{CH}_4(\text{convertido}) \quad (23)$$

➤ Seletividade a CO

$$S = n\text{CO} / n\text{CH}_4(\text{entrada}) + n\text{CO}_2(\text{entrada}) \quad (24)$$

4.4.4 Oxidação à Temperatura Programada (TPO)

A oxidação à temperatura programada com alimentação de O₂ (TPO) foi realizada para avaliar a deposição de espécies carbonáceas (qualificar/quantificar) nos catalisadores após análise de TPSR e pós-teste catalítico de 20h. O coque depositado foi medido indiretamente pela quantidade de CO₂ formada. As amostras pós TPSR e pós teste catalítico foram submetidas a aquecimento sob fluxo de 30 mL min⁻¹ da mistura O₂/He (5% O₂ em mol), ambas a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ de 30°C à 1000°C.

As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas com detector quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200 – Instituto de Química (UFBA), através do qual a quantidade de CO₂, CO e O₂ foi monitorada na saída do reator, a partir dos fragmentos de massa m/z = 28 (CO), m/z = 32 (O₂) e m/z = 44 (CO₂).



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



Figura 4.6 - Cromatógrafo a gás utilizado nos testes catalíticos.

Capítulo 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

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

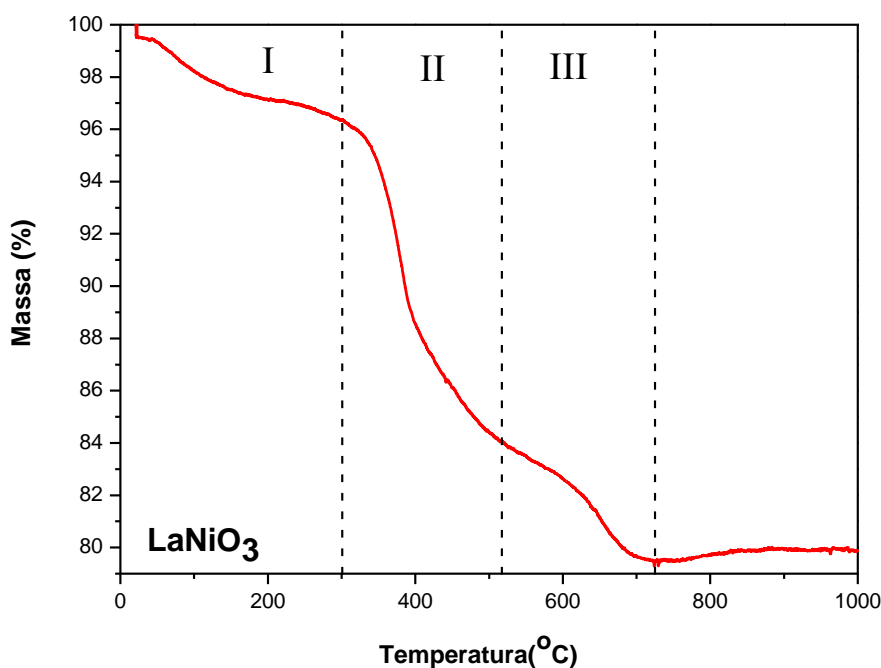


Figura 5.1 - Análise Termogravimétrica da amostra LaNiO_3 sob fluxo de ar sintético de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a uma taxa de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A região I entre 20°C e 300°C ocorre perda de água adsorvida e eliminação de compostos orgânicos voláteis. A região II representa uma perda de aproximadamente 13% em massa, ocorrendo entre 300°C e 500°C está relacionada com a decomposição do citrato dos complexos formados e formação do La_2O_3 de forma desordenada (RIDA *et al.*, 2012, ROSENO *et al.*, 2016). A região III também está relacionada à eliminação dos íons nitratos e citratos ainda

presentes na superfície do sólido, ou de substâncias originadas a partir da decomposição dos mesmos, como carbonatos e NO_x (RIDA *et al.*, 2012; SHABBIR *et al.*, 2006). A região III representa uma perda de massa de 6% entre 520°C e 720°C, onde os processos envolvidos mais prováveis são a decomposição de carbonatos dos respectivos metais para produzir o óxido final, sendo liberados produtos gasosos como observado na Equação 25. Pode-se inferir que a perovskita LaNiO_3 será formada após a decomposição dos precursores (RIDA *et al.*, 2012; SHABBIR *et al.*, 2006).

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

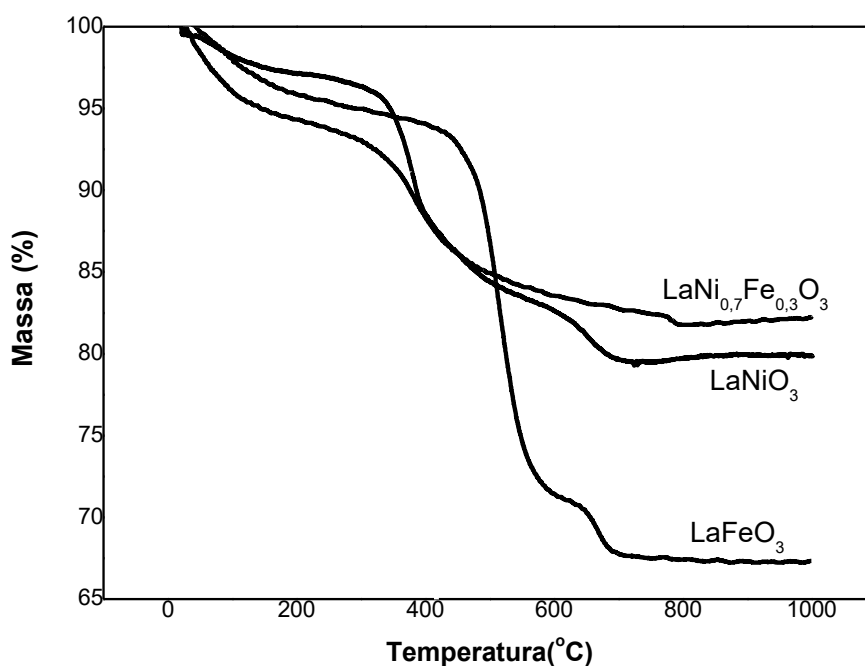
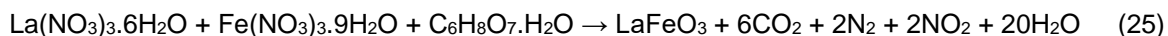


Figura 5.2 - Análise Termogravimétrica das séries $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sob fluxo de ar sintético de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a uma taxa de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Segundo Shabbir e colaboradores (2006) a perda de massa observada para a amostra LaFeO_3 está associada a Equação 25 abaixo:



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

5.1.2 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX dos óxidos da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foram realizadas com o objetivo de analisar as fases cristalinas obtidas na calcinação. Na Figura 5.3, pode-se observar os difratogramas da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

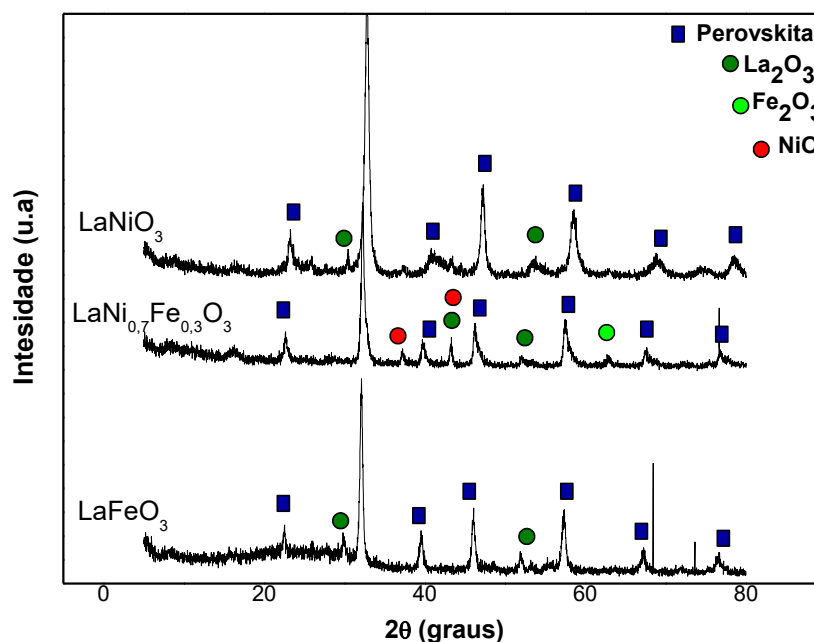


Figura 5.3. Perfis de DRX das amostras da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

As análises de DRX confirmaram a formação da estrutura perovskita com picos característicos, nítidos e bem definidos. A amostra LaNiO_3 , apresentou

o perfil característico da fase romboédrica, enquanto LaFeO_3 , demonstrou o perfil da fase ortorrômbica. No difratograma da amostra LaNiO_3 , pode-se confirmar a formação da fase perovskita LaNiO_3 com simetria romboédrica, através da presença dos seguintes picos de difração $2\theta = 23,2^\circ; 32,8^\circ; 40,1^\circ; 47,3^\circ; 58,7^\circ; 68,6^\circ$ e $78,5^\circ$ relacionados aos planos (012), (104), (202), (024), (300), (220) e (220) (JCPDS: 83-1355). Para a amostra LaFeO_3 , foi identificado os picos de difração em $2\theta = 22,2^\circ; 32,1^\circ; 39,6^\circ; 46,1^\circ; 58,7^\circ; 67,1^\circ$ e $76,5^\circ$ relacionados aos planos (001), (121), (220), (202), (123), (242) e (031) (JCPDS 15-0148) (GALLEGO *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2012). Foi observado a formação da fase segregada La_2O_3 para as amostras LaFeO_3 e LaNiO_3 em $29,9^\circ, 51,9^\circ$ e $30,6^\circ, 53,6^\circ$ respectivamente aos planos (011) e (133). Não foi identificado pela análise de DRX a existência da fase segregada NiO na amostra LaNiO_3 .

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

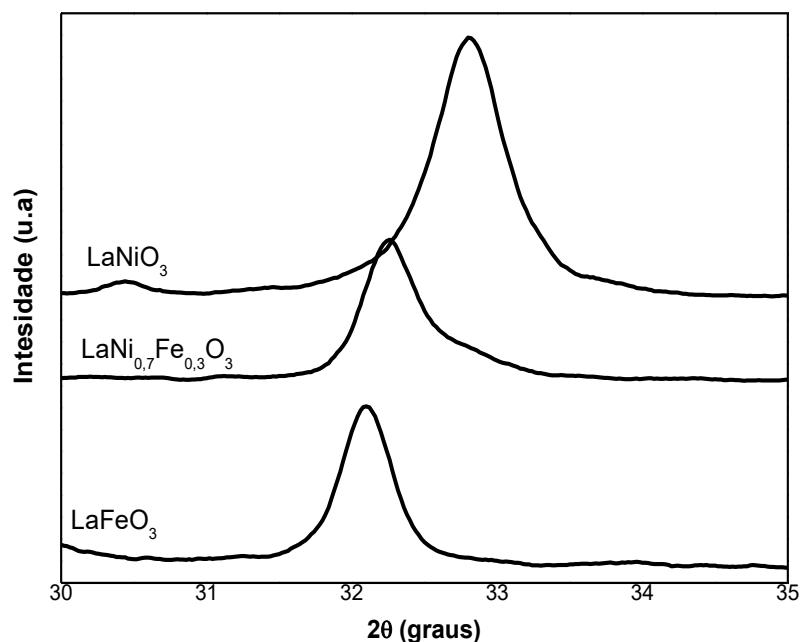


Figura 5.4. Perfis de DRX da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ entre 30° e 35° .

Quanto maior o grau de substituição, mas a estrutura se aproxima da LaFeO_3 . Observa-se também que o pico de maior intensidade, característico da estrutura perovskita, é deslocado para ângulos mais baixos quando o níquel é substituído por ferro. Esse comportamento pode ser observado na Figura 5.4, que mostra os difratogramas das amostras no intervalo de 30° a 35° . Essa mudança demonstra ser regular, sendo uma tendência semelhante foi relatada por Pecchi e colaboradores (2008). O deslocamento do pico principal de difração para ângulos mais baixos com o aumento do teor de ferro resulta na redução da distância interplanar, ou seja, o volume da célula unitária aumenta devido a menor presença de Ni^{3+} . Dessa forma, existe uma dependência linear com os parâmetros de rede com o grau de substituição do níquel pelo ferro (PECCHI *et al.*, 2008; OEMAR, 2013; ARANDIYAN *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2009).

Na Figura 5.5, pode-se observar os difratogramas da série $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. As análises de DRX da série $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ confirmaram a formação da estrutura perovskita com picos relativamente nítidos e bem definidos.

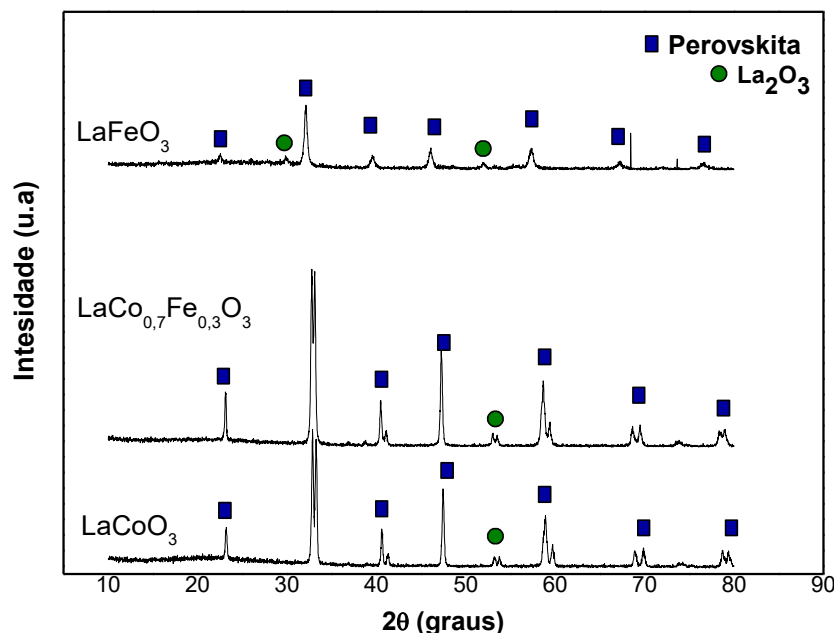


Figura 5.5. Perfis de DRX das amostras da série $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Foi observado a formação da fase segregada La_2O_3 para as amostras LaCoO_3 e $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ em $53,6^\circ$, porém os picos observados são de baixa intensidade, não alterando o perfil da estrutura perovskita formada, comprovando a eficácia do método de síntese bem como a temperatura de calcinação utilizada foi eficaz na obtenção da estrutura perovskita. Os picos muito intensos do difratograma caracterizam uma estrutura altamente cristalina. Embora a decomposição do citrato seja uma reação exotérmica e favoreça o processo de segregação, a calcinação foi importante para impedir a segregação de fases (ROSENO *et al.*, 2016). A amostra LaCoO_3 (JCPDS-ICDD 48-0123) apresentou simetria romboédrica e fase homogênea, onde foi detectado através dos picos de difração $2\theta = 22,7^\circ; 32,3^\circ; 40,1^\circ; 46,9^\circ; 52,7^\circ; 53,3^\circ; 58,5^\circ; 59,2^\circ; 68,6^\circ; 69,5^\circ$ e $78,9^\circ$, referentes aos planos (110); (110); (222); (220); (121); (231); (130); (332); (220); (242) e (140) (JCPDS: 86-1665). Observou-se para as amostras LaCoO_3 e $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, a ocorrência de dupletos e intermediário tipo espinélio, indicando a existência de uma estrutura mais complexa. Esse comportamento pode ser observado nos difratogramas da série $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ na Figura 5.6, no intervalo de 30° a 35° . Essa tendência semelhante foi relatada por Roseno e colaboradores (2016).

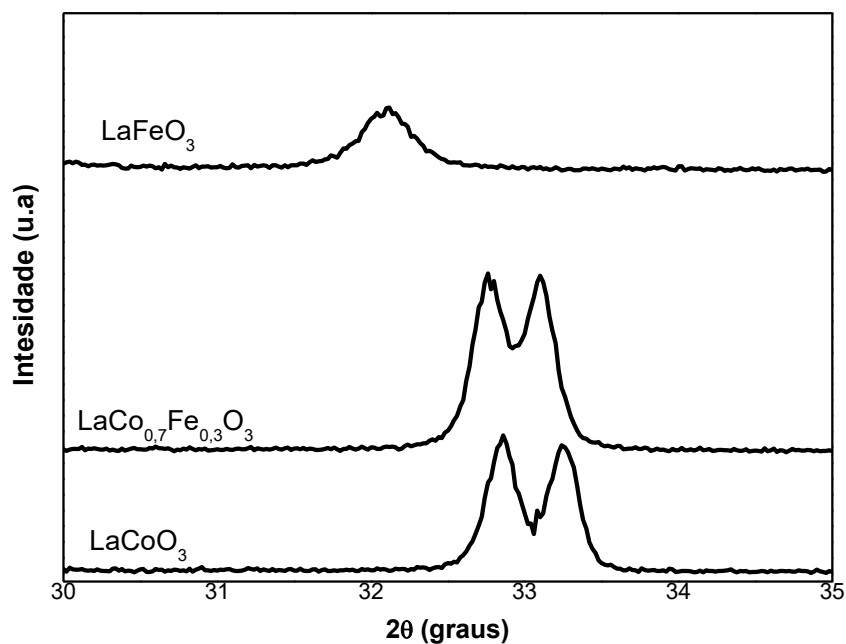


Figura 5.6. Perfis de DRX da série $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ entre 30° e 35° .

A adição de Fe na amostra LaCoO_3 causa modificação dos parâmetros de rede (a, b, c) da amostra $\text{LaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$. Esses resultados evidenciam uma expansão estrutural da célula unitária, o que é consistente com a incorporação de Fe na rede do LaCoO_3 devido ao maior raio iônico de Fe (0,64 Å) em comparação com Co (0,61 Å) (ROSENO *et al.*, 2016).

5.1.3 Redução à Temperatura Programada (TPR- H_2)

Os perfis de TPR amostras da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ são observados na Figura 5.7 como um função da temperatura sob a forma de consumo de H_2 .

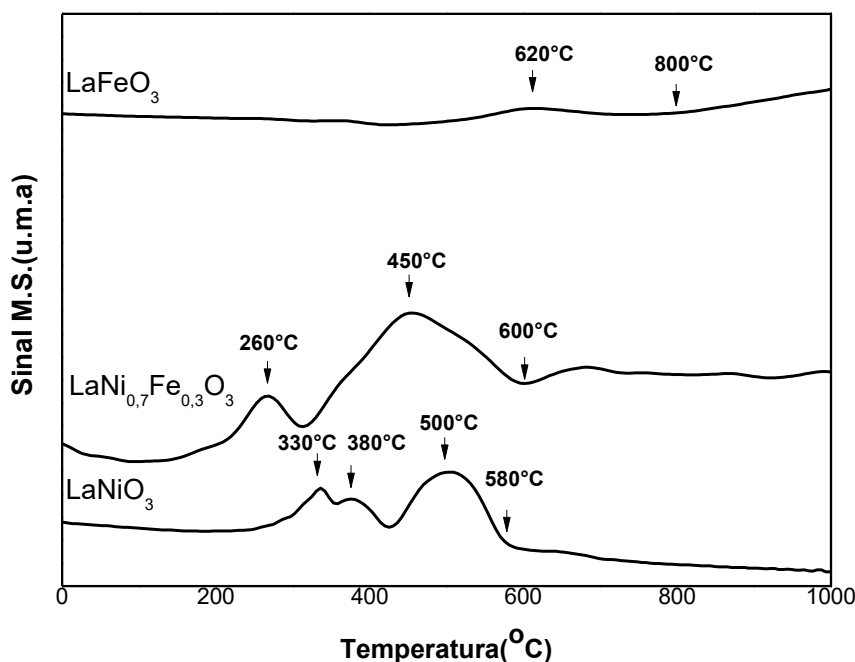
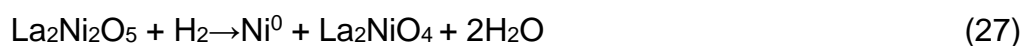


Figura 5.7. Perfis de TPR-H₂ da série LaNi_{1-x}Fe_xO₃.

Para a amostra LaNiO₃, a redução ocorre em três etapas, com alterações da estrutura perovskita: (i) redução de Ni³⁺ para Ni²⁺ (La₂Ni₂O₅ é formado como produto intermediário) (ii) redução do Ni²⁺ para Ni⁰, onde La₂NiO₄ é formado como um intermediário, (iii) a redução completa de Ni²⁺ para Ni⁰. Pode ser observado na Figura 5.8, três picos de redução bem definidos. O primeiro pico em 330°C é referente à redução do Ni³⁺ para Ni²⁺, sendo o terceiro pico em 500°C é referente a redução completa do Ni²⁺ para Ni⁰, sendo que as espécies de níquel reduzidas em ambos os picos são referentes a estrutura perovskita. O segundo pico em 380°C é referente a redução do Ni²⁺ para Ni⁰, onde a espécie de níquel é pertencente a fase segregada óxido de níquel (NiO) (GALLEGO *et al.*, 2013; MALUF e ASSAF, 2011; LIMA *et al.*, 2012; CUI *et al.*, 2009, ABDULRASHEED *et al.*, 2019)

As respectivas etapas i, ii e iii são observadas nas equações 26, 27 e 28 são observadas abaixo:



Este resultado indica que a estrutura de perovskita LaNiO_3 , após redução com hidrogênio a 800°C , é destruída para formar partículas de níquel metálico (Ni^0) suportado em La_2O_3 . Essa observação está de acordo com resultados relatados na literatura (JAHANGIRI *et al.*, 2013; LIMA *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2015; ARANDIYAN *et al.*, 2012; PECCHI *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2009; GALLEGO *et al.*, 2013; MALUF e ASSAF, 2011).

A perovskita LaFeO_3 apresenta menor redutibilidade quando comparado a amostra LaNiO_3 . A redução ocorre em dois estágios: Inicialmente o Fe^{3+} para Fe^{2+} , evento atribuído ao pico observado em 620°C . Em seguida ocorre redução do Fe^{2+} para Fe^0 após 800°C (ARANDIYAN *et al.*, 2012; GALLEGO *et al.*, 2013; GONZÁLEZ *et al.*, 2005). Portanto, a amostra LaFeO_3 não pode ser totalmente reduzida abaixo de 800°C , indicando que a força de ligação Fe-O é alta o suficiente para o ferro presente na amostra não ser reduzido completamente a ferro metálico (Fe^0), sendo a existência de ferro metálico na amostra LaFeO_3 excluída pelos resultados obtidos neste trabalho (PECCHI *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2009; ARANDIYAN *et al.*, 2012; GALLEGO *et al.*, 2013, ROSENO *et al.*, 2016).

A destruição da perovskita LaFeO_3 sugere a formação de La_2O_3 e Fe_2O_3 , que é o precursor da formação de ferro metálico Fe, de acordo com a literatura, tomando como referência as equações 29 á 31 abaixo:



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

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

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

Alipour e colaboradores (2023) relataram que o catalisador Ni-Fe/ Al_2O_3 teve melhor desempenho em comparação com outros catalisadores bimetálicos estudados devido à formação da liga Ni-Fe durante a redução. Com a diminuição do teor de Ni, o sinal referente ao H_2 também diminui, demonstrando que a redutibilidade da amostra é diretamente afetada pelo teor de Ni, devido à maior redutibilidade de Ni em comparação com Fe (FERREIRA *et al.*, 2000; JAHANGIRI, 2013).

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

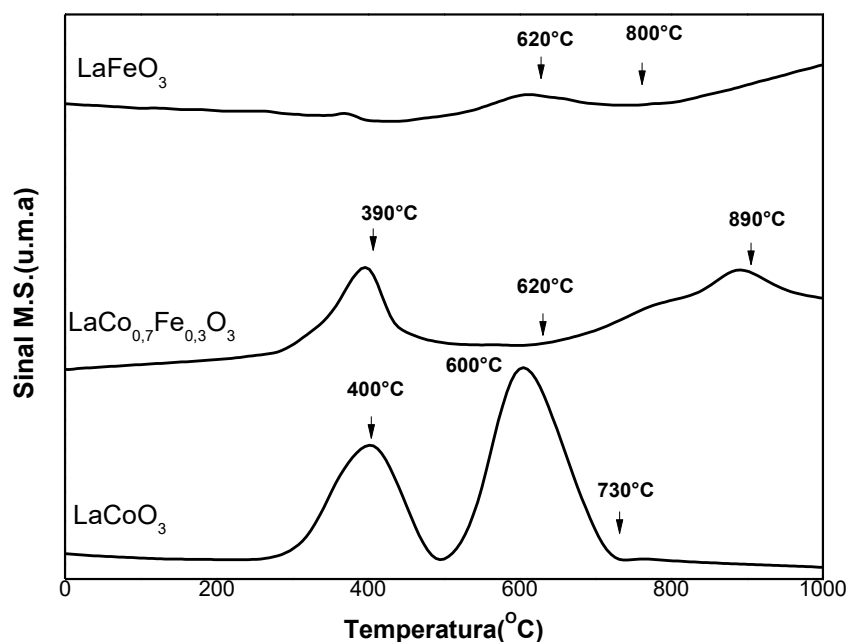
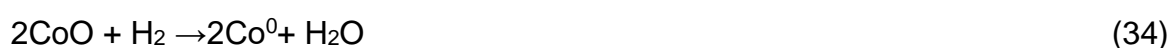


Figura 5.8. Perfis de TPR-H₂ da série LaCo_{1-x}Fe_xO₃.

O perfil de TPR-H₂ do precursor perovskita LaCoO₃, também apresenta dois picos de redução. O primeiro pico, em torno de 400°C, que pode ser atribuído à redução de Co³⁺ para Co²⁺, no entanto de acordo com a literatura, a formação do Cobalto metálico (Co⁰) não pode ser descartada. Nesta primeira etapa de redução a estrutura perovskita ainda existe parcialmente (ROSENO *et al.*, 2016). A segunda região é semelhante, no entanto, a intensidade desses picos é significativamente maior, sugerindo a redução de espécies de cobalto com forte interação com o suporte. O pico com máximo próximo a 600 °C pode ser atribuído à redução do Co²⁺ para Co⁰. Assim, pode-se concluir que após a temperatura de 730°C a perovskita LaCoO₃ é destruída para a formação das espécies Co⁰ e La₂O₃, organizadas na forma Co⁰/La₂O₃. Com base nesses resultados, pode-se assumir os seguintes processos de redução: (i) primeiro a decomposição da estrutura LaCoO₃ e (ii) a redução das espécies de cobalto, de acordo com as Equações 32 à 34:



Para a amostra $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, pode-se observar dois picos distintos. Segundo Roseno e Colaboradores (2016) o primeiro pico em $390\text{ }^\circ\text{C}$ está relacionado a redução das espécies Fe^{4+} a Fe^{3+} e Co^{3+} para Co^{2+} . O segundo pico em $890\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser atribuído a redução parcial do Fe^{3+} a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ e a redução Co^{2+} para Co^0 . A adição de ferro na amostra aumenta a temperatura de formação do segundo pico, sendo o mesmo deslocado para temperaturas mais elevadas. Essa mudança para temperaturas mais elevadas ocorre pela formação de uma liga metálica entre o Fe-Co, sendo a presença do cobalto favorável para redução do ferro. Sendo assim, a presença do cobalto facilita a redução das espécies de ferro, porém o ferro presente na amostra só é totalmente reduzido em temperaturas acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. A perovskita LaFeO_3 apresenta menor redutibilidade quando comparado a amostra LaCoO_3 .

5.1.4 DRX com Variação de Temperatura (DRXT)

Para avaliar a estabilidade das amostras e investigar a mudança ou formação de novas fases, foi realizado o DRX com variação de temperatura utilizando atmosfera redutora (30ml/min de H_2 5%/He). O critério para escolha das temperaturas de análise foi baseado nos perfis de TPR das respectivas amostras, observando as temperaturas de maior consumo de hidrogênio.

Para a amostra LaNiO_3 apresentada na Figura 5.9 o padrão de difração para as temperaturas $530\text{ }^\circ\text{C}$ e $670\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou ser próximo do óxido de lantânio (La_2O_3) puro em $26,2^\circ$; $29,9^\circ$; $39,5^\circ$; $46,1^\circ$; $51,8^\circ$; $55,4^\circ$ e $75,1^\circ$ referentes aos planos (100), (011), (012), (110), (010), (112) e (122), sendo que em $530\text{ }^\circ\text{C}$ e $670\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser observado níquel metálico no perfil de DRX em $44,5^\circ$ e $78,1^\circ$ referente aos planos (111) e (220).

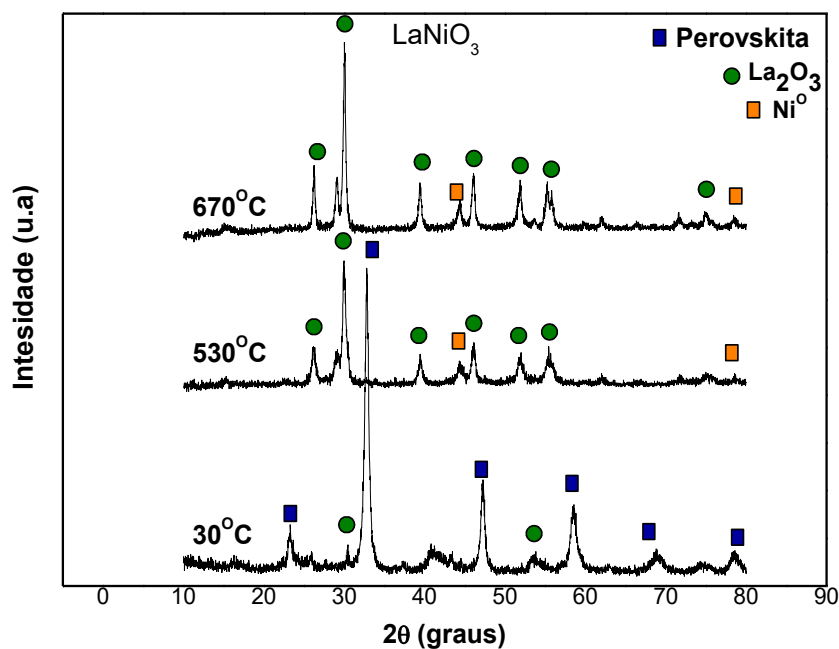


Figura 5.9. Difratogramas da amostra LaNiO₃.

Conforme a análise da Figura 5.9, é possível afirmar que a estrutura perovskita foi destruída para formar níquel metálico suportado em La₂O₃, sendo a transformação LaNiO₃ para Ni⁰/La₂O₃ ocorreu nas temperaturas de 530°C e 670°C. Essa observação está de acordo com a literatura (CUI *et al.*, 2009; MANFRO *et al.*, 2010; LIMA *et al.*, 2012). Estes resultados estão de acordo com TPR da amostra, evidenciando que o níquel é totalmente redutível até 800°C, como observado nos resultados de TPR. Os difratogramas mostram que NiO foi completamente reduzido a Ni⁰ (JCPDS 4-850), com picos de difracção em $2\theta = 44,5^\circ$, e $51,8^\circ$, correspondente a (111) e (200) planos, respectivamente. Assim, a ativação da amostra com redução a temperatura de 800°C proporciona a obtenção da fase ativa, como pode ser observado pelos resultados na Figura 5.9 (CUI *et al.*, 2009; MANFRO *et al.*, 2010; LIMA *et al.*, 2012).

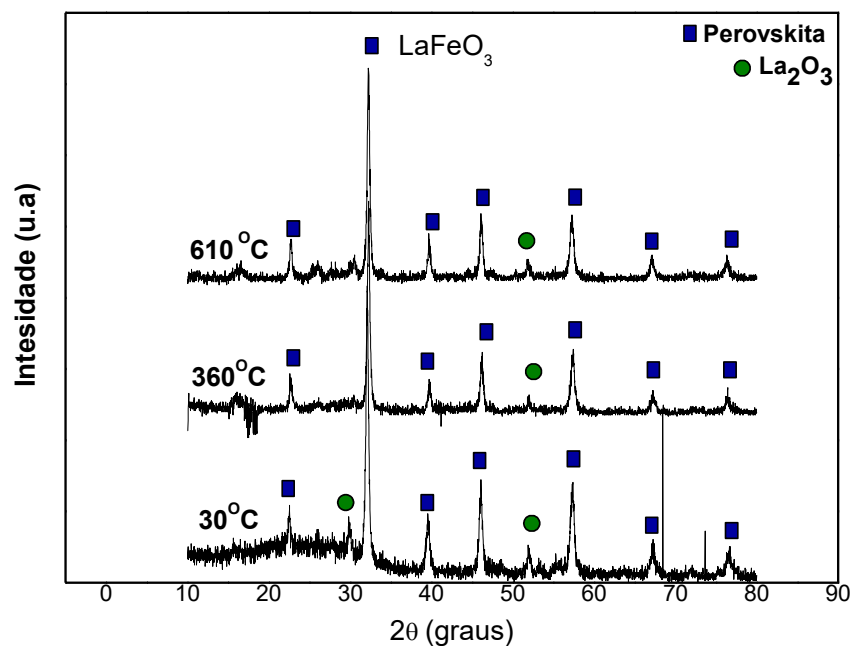


Figura 5.10. Difratomogramas da amostra LaFeO₃.

A amostra LaFeO₃ foram reduzidas nas temperaturas de 510°C, 760°C e 360°C, 610°C respectivamente, sendo que ambas as amostras após a redução em diferentes temperaturas, apresentaram padrões de difração semelhantes com a amostra não reduzida como observado na Figura 5.10. Não foi possível identificar fases metálicas de níquel ou ferro, mostrando que a temperatura de redução de 1000°C utilizada como máxima no TPR bem como a temperatura de 800°C para reduzir as amostras antes do teste catalítico não é suficiente para redução completa das amostras. Como resultado, esse catalisador provavelmente terá baixa atividade, uma vez que nenhuma fase metálica foi observada para nas respectivas condições reacionais (LIMA *et al.*, 2012).

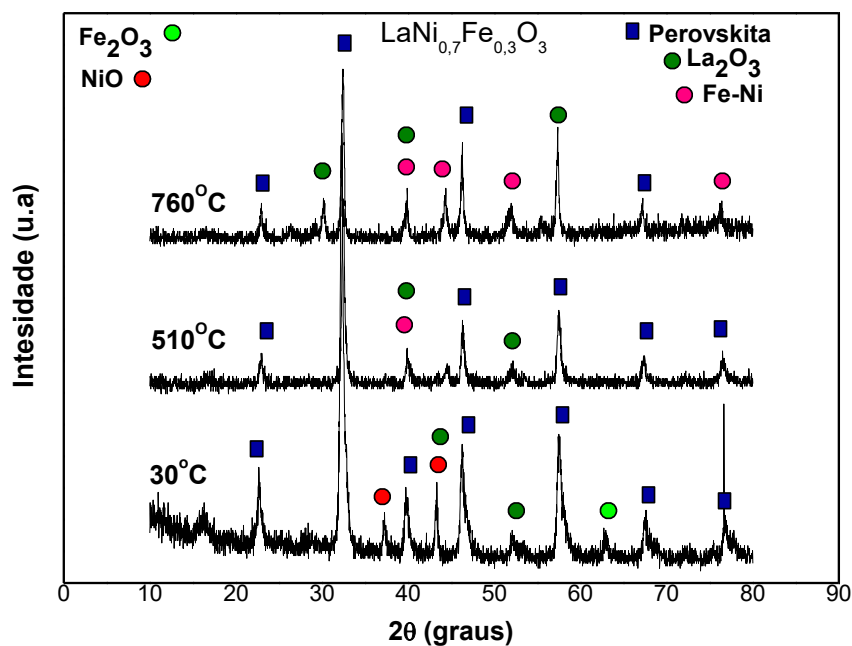


Figura 5.11 Difrátogramas da amostra $\text{LaNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$.

A amostra $\text{LaNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ foi reduzida nas temperaturas 510°C e 760°C. Com base na Figura 5.11, é detectável a formação da liga Ni-Fe, sendo observado um aumento desta fase com o aumento da temperatura de análise. Foi verificado ao se aumentar a temperatura, um aumento do surgimento da fase La_2O_3 enquanto os picos referentes a estrutura perovskita não são mais observados ou ocorre uma diminuição na intensidade dos mesmos. Dessa forma, pode-se propor que ocorre uma transformação parcial da estrutura perovskita LaNiO_3 para Ni-Fe/ La_2O_3 , sendo esta observação de acordo com o resultado de TPR encontrado para a amostra $\text{LaNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ nessa faixa de temperatura.

5.2. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

5.2.1 Reação Homogênea

Para avaliação do efeito da utilização das amostras na Oxi-CO₂, foi realizado uma reação homogênea (sem catalisador) em função da temperatura, como apresentado na Figura 5.15. Observa-se que a temperatura inicial de consumo dos reagentes (CH₄+CO₂+O₂) é de 780°C, com formação de H₂O, CO e CO₂, indicando a ocorrência da reação de combustão total do CH₄. Em 850°C é observado formação significativa de H₂, indicando o início da reforma do CH₄. Para análise do efeito catalítico, foi escolhida a temperatura de 800°C, e os fluxos dos gases reagentes foram mantidos.

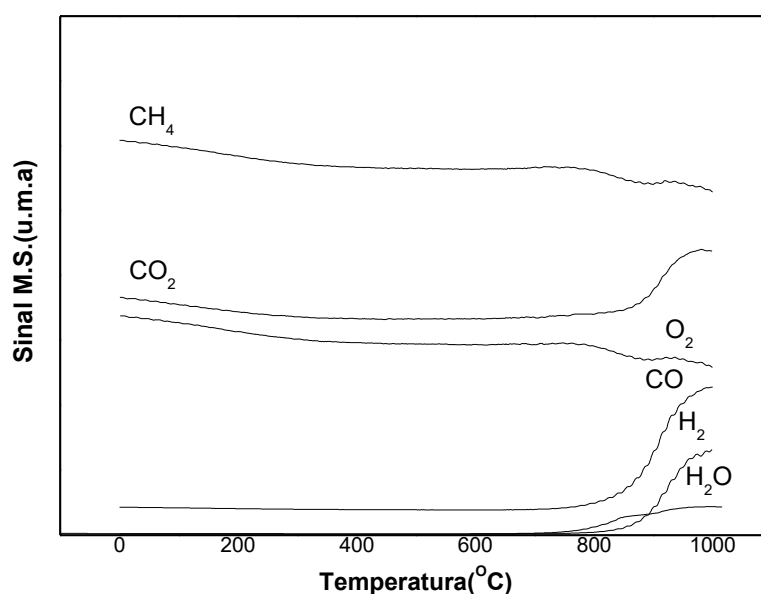


Figura 5.12.– Reação Homogênea de Conversão do CH₄ em função da temperatura. Fluxo de reagentes de 40mLmin⁻¹ de CH₄, 20mLmin⁻¹ de CO₂ e 10mLmin⁻¹ de O₂.

5.2.2 Reação Superficial a Temperatura Programada com Alimentação de CH₄ (TPR –CH₄)

As análises de reação superficial à temperatura programada com CH₄ (TPR – CH₄) das amostras LaNiO₃ e LaCoO₃ foram realizadas com objetivo de avaliar a interação do metano com a fase ativa formada após a redução das amostras conforme observado nas figuras 5.13 e 5.14. É verificado uma interação mais significativa e em temperaturas mais baixas para a amostra LaNiO₃ quando comparado a LaCoO₃. Isso indica que o níquel metálico interage mais intensamente com metano como fase ativa quando comparado ao cobalto metálico. Como o níquel apresenta um potencial de redução maior quando comparado ao cobalto, os resultados encontrados estão coerentes com suas propriedades eletrônicas. Com isso, espera-se mais eficiência do níquel não apenas na formação da fase ativa mais também na dissociação do metano para formação de hidrogênio como pode ser observado nas equações 14 e 15.

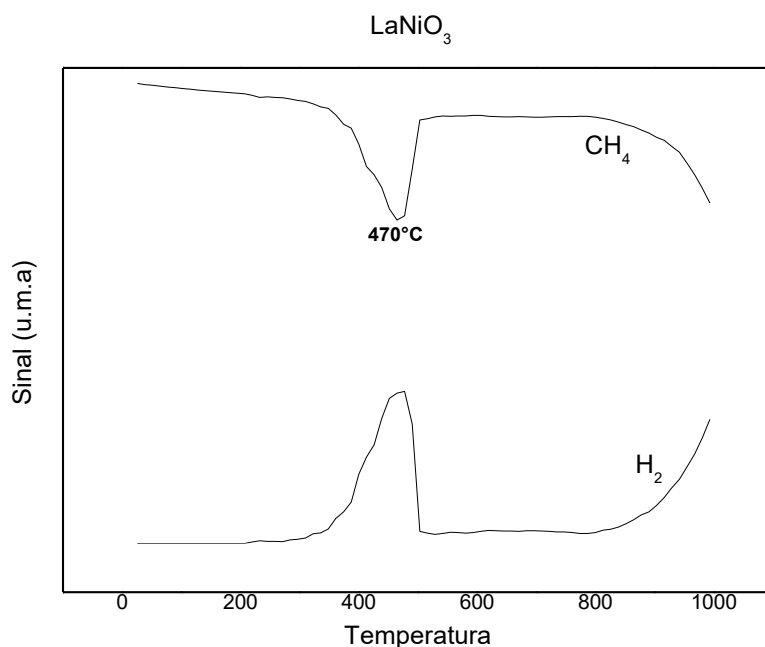


Figura 5.13 - Perfil de TPR-CH₄ da perovskita LaNiO₃. Fluxo do reagente: 40mL.min⁻¹ de CH₄.

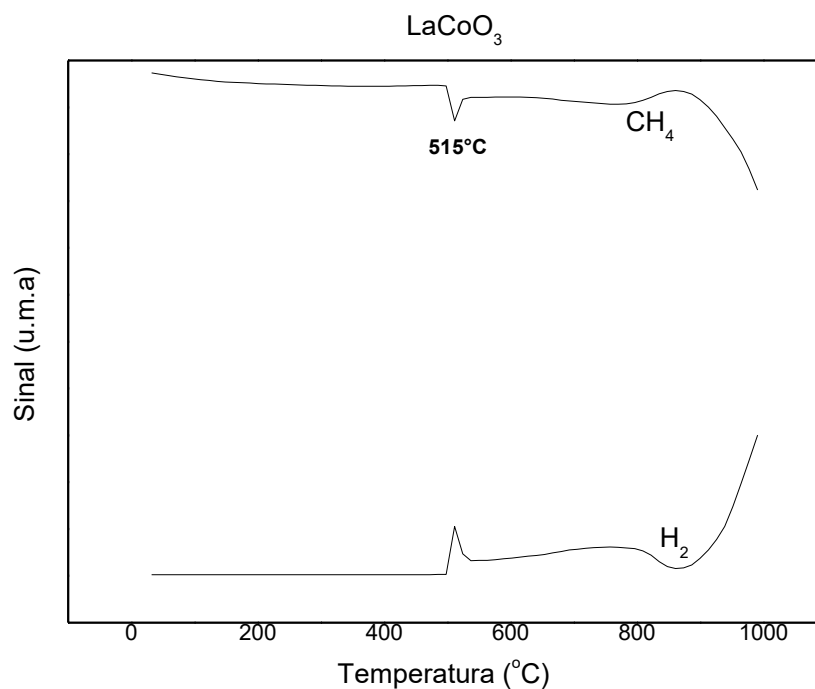


Figura 5.14 - Perfil de TPR-CH₄ da perovskita LaCoO₃. Fluxo do reagente: 40mL.min⁻¹ de CH₄.

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

As análises de reação superficial à temperatura programada (TPSR) da série LaCo_{1-x}Fe_xO₃ e LaNi_{1-x}Fe_xO₃ foram realizadas em duas condições de fluxo dos reagentes, com o fluxo total de 70mL.min⁻¹ e 50mL.min⁻¹, com objetivo de avaliar o efeito do metano na formação de espécies carbonáceas, bem como na razão H₂/CO. A quantidade de massa utilizada foi constante em todas as análises. Pode ser observado nas Figuras 5.15 até 5.20 os perfis de TPSR das amostras LaCo_{1-x}Fe_xO₃ e LaNi_{1-x}Fe_xO₃ com fluxo de 40mL.min⁻¹ de CH₄, 20mL.min⁻¹ de CO₂ e 10mLmin⁻¹ de O₂.

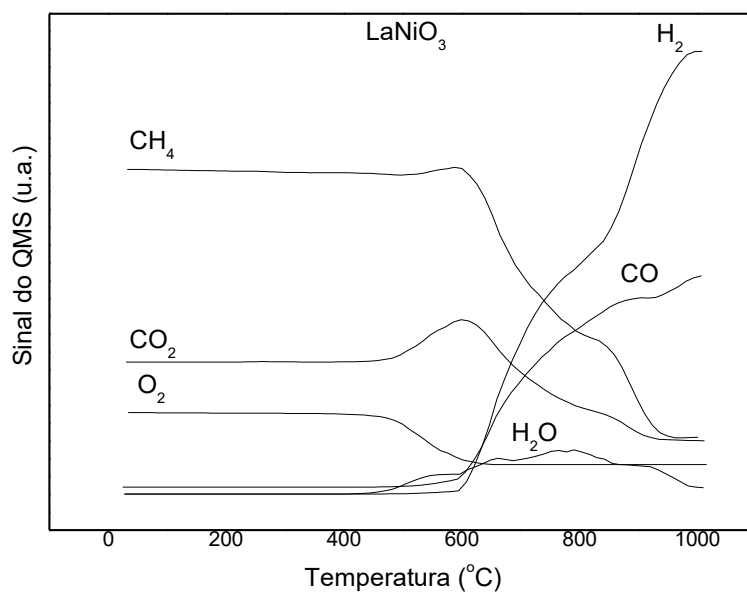


Figura 5.15 - Perfil de TPSR da perovskita LaNiO₃. Fluxo de reagentes: 40mL.min⁻¹ de CH₄, 20mL.min⁻¹ de CO₂ e 10mL.min⁻¹ de O₂.

Analisando os perfis obtidos para todas as amostras é possível perceber o consumo dos reagentes (CH₄ + CO₂ + O₂) e formação dos produtos (H₂ + CO + H₂O). Inicialmente, em temperaturas mais baixas entre 230°C e 510°C, ocorre as reações de combustão (parcial e total) do CH₄, com formação de CO₂, CO e H₂O. Em temperaturas mais altas entre 590°C e 850°C, pode-se observar a formação de CO de forma mais significativa e intensa, bem como a formação H₂.

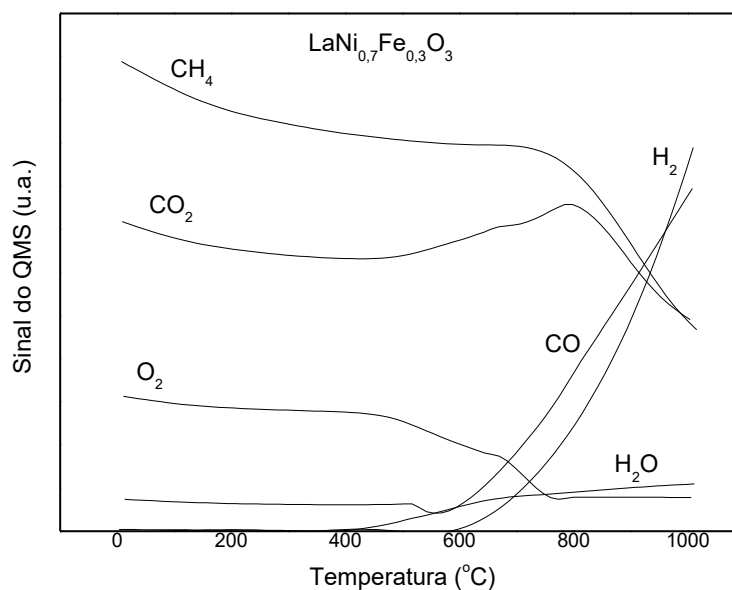


Figura 5.16 - Perfil de TPSR da perovskita $\text{LaNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$. Fluxo de reagentes: $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 , $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 e $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2 .

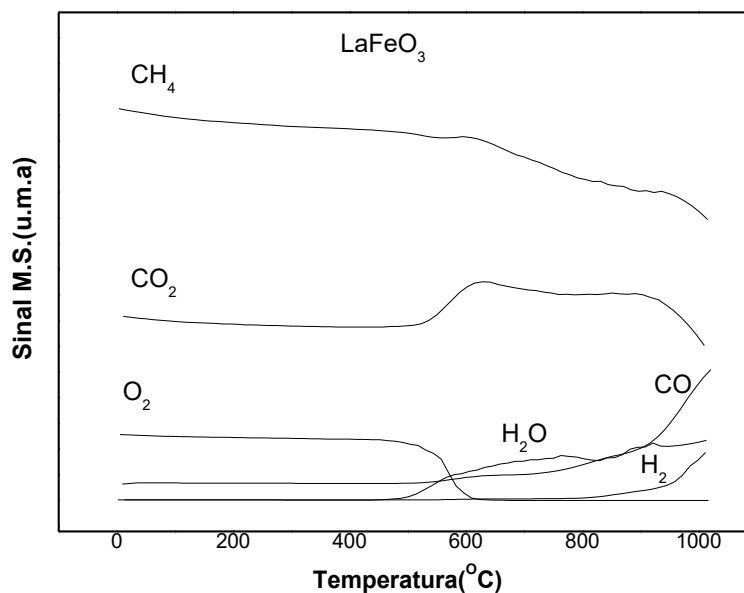
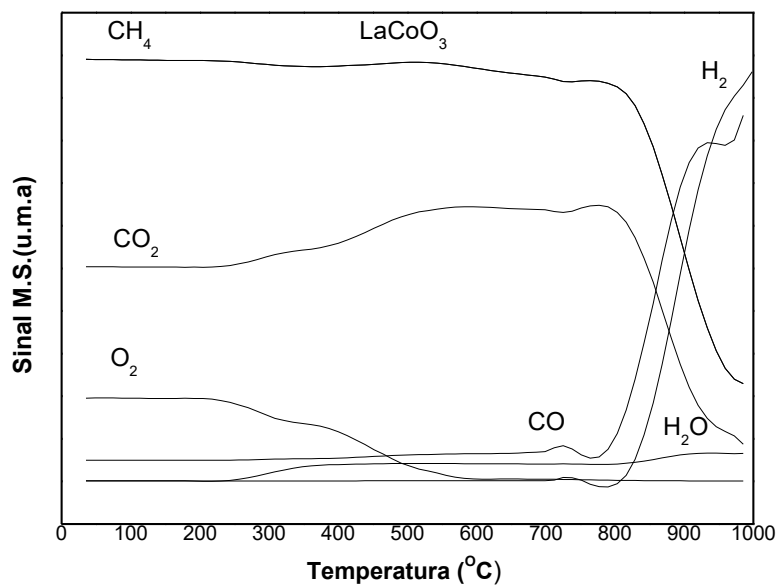


Figura 5.17 - Perfil de TPSR da perovskita LaFeO_3 . Fluxo de reagentes: $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 , $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 e $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2 .



5.18 - Perfil de TPSR da perovskita LaCoO_3 . Fluxo de reagentes: $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 , $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 e $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2 .

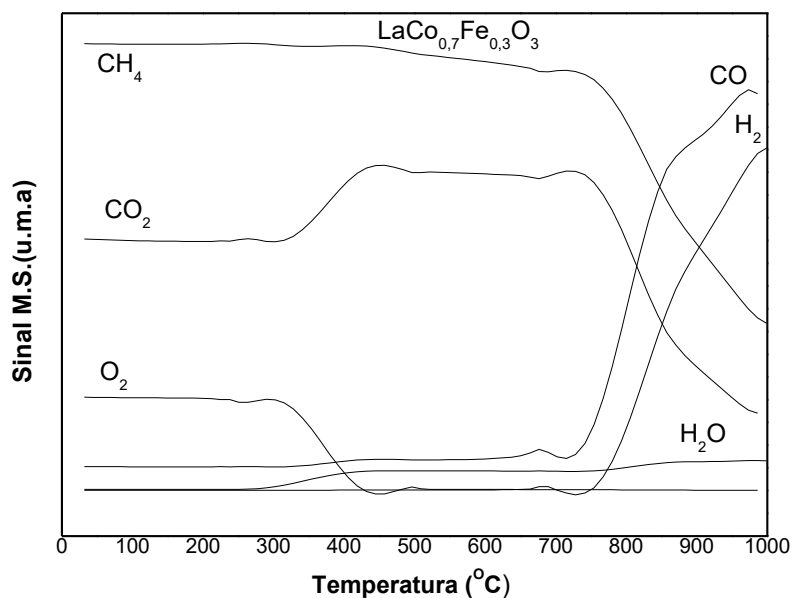


Figura 5.19 - Perfil de TPSR da perovskita $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$. Fluxo de reagentes: $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 , $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 e $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2 .

As temperaturas iniciais de combustão, formação de CO_2 , CO e H_2O , para as amostras LaCoO_3 , $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, LaFeO_3 , em ordem crescente de temperatura foi de 230°C , 310°C , 430°C , 470°C , 510°C . Sendo assim, ao aumentar o teor de cobalto na amostra LaFeO_3 , a temperatura de início da combustão apresenta um valor cada vez menor. O aumento do teor de cobalto influencia diretamente no aumento da atividade catalítica, onde o metano é consumido em temperaturas cada vez menores. Em todas as amostras analisadas, ocorre a formação de CO simultaneamente ao consumo dos reagentes, indicando o início das reações de combustão (parcial e total) do CH_4 , porém a formação de H_2 só ocorre em temperaturas mais elevadas.

Para a amostra LaCoO_3 , foi verificado o início das reações de combustão (parcial e total) do CH_4 , com formação de CO_2 , CO e H_2O em baixas temperaturas quando comparada com as outras amostras. Uma possível explicação para esse comportamento é pelo fato de na corrente de alimentação da reação ter oxigênio, onde o mesmo pode oxidar o Cobalto metálico (Co^0) formado sobre o óxido de lantânio (La_2O_3), gerando os óxidos Co_2O_3 e CoO . Com isso, existe uma oxidação da área metálica e um aumento dos óxidos presentes na amostra. Como se trata de um catalisador bifuncional, as reações de combustão (parcial e total) do CH_4 são favorecidas pela presença dos respectivos óxidos La_2O_3 , Co_2O_3 e CoO .

A temperatura de formação de H_2 para as amostras LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, LaCoO_3 e LaFeO_3 , foi de 590°C , 610°C , 750°C , 810°C e 850°C . Pode-se observar uma diminuição na atividade com a adição de ferro na estrutura LaNiO_3 . Como observado nos resultados de TPR, o aumento do teor de ferro, dificulta a redução do Ni^{2+} para Ni^0 , pois o ferro interage mais fortemente na estrutura da perovskita LaNiO_3 , em função da alta energia de ligação Fe-O . Assim, existe uma diminuição significativa da fase metálica do níquel disponível para a adsorção e ativação dos reagentes, reduzindo assim a atividade.

Pode-se observar uma diminuição da temperatura de formação do H_2 para a amostra contendo cobalto e ferro, $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, quando comparado as amostras LaFeO_3 e LaCoO_3 . Como observado nos resultados de TPR, ocorre pela

formação de uma liga metálica entre o Fe-Co na amostra $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, sendo que a presença do cobalto contribui para redução do ferro. Sendo assim, a presença do cobalto facilita a redução das espécies de ferro, contribuindo para a ocorrência das reações de reforma e formação do gás de síntese.

Para a amostra LaFeO_3 a formação de H_2 foi observada em 830°C , onde o sinal do CO foi mais intenso quando comparado ao H_2 . Conforme os resultados obtidos na análise de TPR para a amostra LaFeO_3 , a redução do Fe^{3+} é iniciada em 800°C , não sendo observada a formação de nenhuma fase metálica até 1000°C . Sendo assim, a baixa atividade é atribuída a ausência da fase metálica, que é necessária para a adsorção e ativação dos reagentes. Resultados semelhantes foram encontrados por Jahangiri e colaboradores (2013) e Arandiyani e colaboradores (2012).

Comparando o perfil de TPSR da amostra LaFeO_3 com a reação homogênea, pode-se observar que as temperaturas de formação do gás de síntese para as duas análises são semelhantes. No perfil da amostra LaFeO_3 , pode-se notar a combustão total do metano, sendo que na reação homogênea, não foi verificado tal comportamento. Assim, pode-se propor que a formação de H_2 está diretamente relacionada com a existência do níquel metálico (Ni^0) e do Cobalto metálico (Co^0) onde ocorre a dissociação do metano em moléculas de H_2 . A formação do CO, CO_2 e H_2O a partir da combustão total do metano, provavelmente está relacionada ao óxido LaFeO_3 .

Para compreender a influência do metano na composição do gás de síntese, bem como na formação de espécies carbonáceas na superfície do catalisador, foi realizada modificação nas condições de reação, sendo o fluxo da alimentação do metano reduzido pela metade, passando o fluxo total de 70mLmin^{-1} para 50mLmin^{-1} . Na Figura 5.20 é observado o perfil de TPSR da amostra LaNiO_3 com fluxo de 20mLmin^{-1} de CH_4 , 20mLmin^{-1} de CO_2 e 10mLmin^{-1} de O_2 .

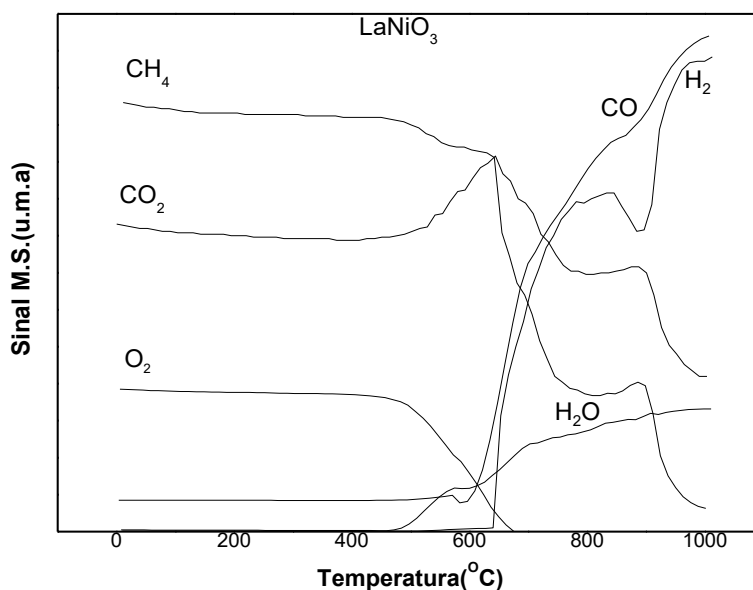


Figura 5.20 – Perfil de TPSR da perovskita LaNiO₃. Fluxo de reagentes: 20mL.min⁻¹ de CH₄, 20mL.min⁻¹ de CO₂ e 10mL.min⁻¹ de O₂.

A redução do teor do CH₄ na alimentação do reator não alterou o perfil reacional, sendo o consumo dos reagentes e formação dos produtos ocorreram de forma semelhante ao TPSR mostrado na Figura 5.15, comprovando que o mecanismo de reação não é modificado em função do fluxo reacional, e as etapas continuam sendo as mesmas: combustão a baixas temperaturas seguida de reforma a temperaturas mais elevadas. Com relação à atividade, analisando-se os perfis de TPSR, é verificado que a temperatura de início da reação diminuiu de forma significativa com a diminuição do fluxo do CH₄. Como o CH₄ é a única fonte de H no sistema, o H₂ pode estar sendo produzido, mesmo que em pequena quantidade, e consumido imediatamente na redução dos sítios metálicos que já tenham sido reoxidados ao longo da análise ou consumido rapidamente em reações paralelas como na reação reversa de deslocamento gás-água. No TPSR analisado com diminuição do fluxo do CH₄, foi observado que o sinal do CO e H₂ ficaram próximos, indicando uma diminuição da razão H₂/CO no sistema reacional, alterando a composição do gás de síntese quando comparado ao sistema com fluxo total de 70mL/mim.

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

5.2.4. Testes Catalíticos de longa duração 20 h

Os resultados de atividade catalítica são expressos na conversão do metano e dióxido de carbônico, como observado nas Figuras 5.21 e 5.22. Os testes catalíticos foram conduzidos com duração de 20h para as amostras das séries LaNi_{1-x}Fe_xO₃ e LaCo_{1-x}Fe_xO₃. As amostras contendo níquel e cobalto foram mais ativas quando comparado as amostras contendo ferro. Isso indica que tanto o níquel como o cobalto contribuem para um aumento da atividade, onde a substituição do níquel pelo ferro proporcionou considerável perda de atividade, à medida que o mesmo é introduzido na estrutura perovskita LaNiO₃. Foi observado uma dependência do teor de Ni, Co e Fe na conversão do CH₄, sendo a ordem de atividade igual á LaNiO₃ > LaCoO₃ > LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃ > LaCo_{0,7}Fe_{0,3}O₃ > LaFeO₃.

A amostra LaNiO₃, apresentou conversão do CH₄ inicial em torno de 30%, sendo sua conversão máxima de 80% como pode ser observado na Figura 5.21, indicando ser um catalisador promissor e com tendência de aumento na conversão do CH₄. A elevada atividade da LaNiO₃ pode ser explicada pela formação de pequenas partículas de níquel pelo tratamento redutivo adequado, proporcionando uma interação adequada entre a fase La₂O₃ e a ativa fase (Ni⁰), melhorando a atividade catalítica e estabilidade térmica, como observado nos resultados de DRXT (JAHANGIRI, 2013; ARANDIYAN *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2015). O resultado de TPSR obtido neste trabalho já indicava a amostra LaNiO₃ como promissora e com alta conversão do metano como para a formação de Gás de síntese.

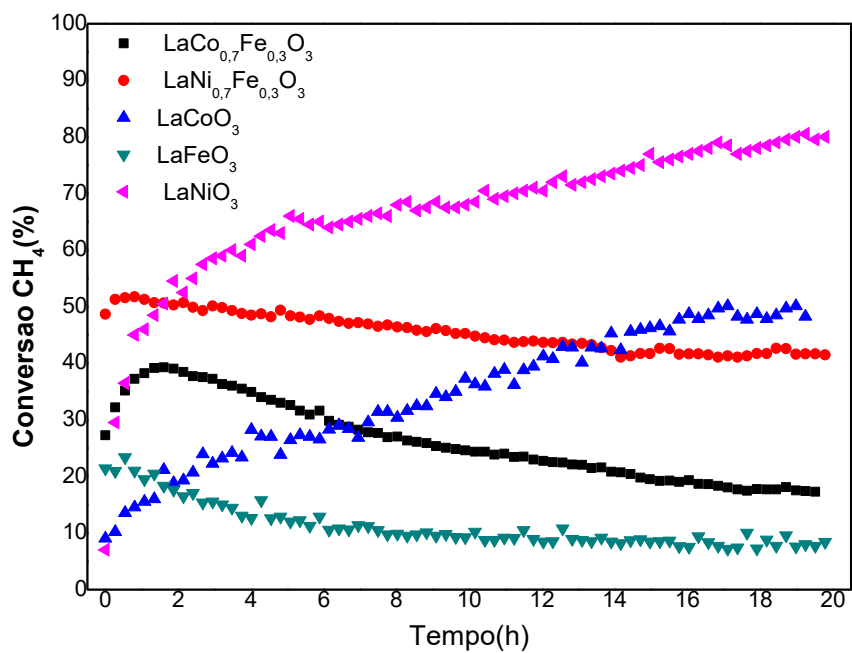


Figura 5.21 – Conversão do CH_4 das séries $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

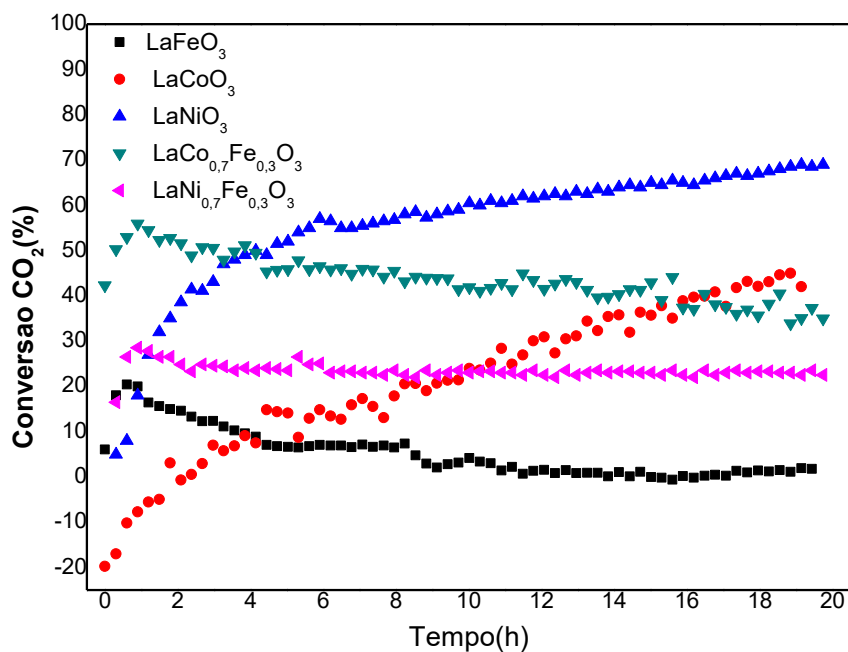
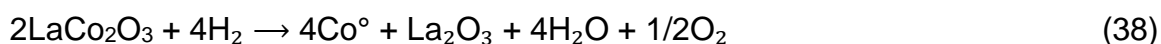
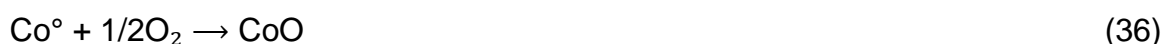
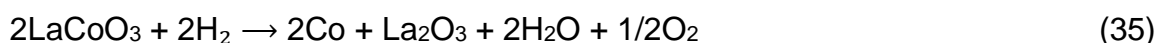


Figura 5.22 – Conversão do CO_2 das séries $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

A amostra LaCoO₃, apresentou conversão do CH₄ inicial em torno de 8%, sendo sua conversão máxima de 50% como pode ser observado na Figura 5.21, indicando ser um catalisador promissor e com tendência de aumento na conversão do CH₄. Roseno e colaboradores (2016) observaram na oxidação parcial do metano a amostra LaCoO₃ apresentou uma estrutura de espinélio de La₂CoO₄, além da estrutura residual de LaCoO₃ e da segregação de CoO. A estrutura da perovskita LaCoO₃ após a redução se decompõe com a formação de Co metálico na superfície e La₂O₃, como também proposto neste trabalho a partir dos resultados de TPR. Na presença de oxigênio, o Co metálico é oxidado para CoO e, em sequência, o CoO reage com as espécies de La₂O₃ na superfície, resultando na formação da estrutura de espinélio La₂CoO₄, de acordo com as seguintes reações 35-39.



Segundo Roseno e Colaboradores (2016) na interface gás-sólido, a interação dos óxidos não estequiométricos com o reagente da fase gasosa é diferente, promovendo ou não a reação. Além disso, outros fatores apoiam a escolha do lantânio para o sítio A como efeito promotor na estabilidade térmica e na atividade. De fato, o LaCoO₃ promove a atividade devido ao aparecimento de La₂O₃ sob condições de reação que não formam espécies reduzidas bloqueando os locais de metal durante a reação. Eles também verificaram que a ativação in situ foi atribuída à formação de Co metálico disperso em La₂O₃, em concordância com resultados de TPR obtidos neste trabalho.

O catalisador LaFeO₃ apresentou conversão do CH₄ final em torno de 9%, sendo sua conversão máxima de 23% como pode ser observado na Figura

5.21. Conforme os resultados apresentados, foi o catalisador com menor conversão máxima a metano, sendo coerente com os resultados de TPSR. Como observado nos resultados de TPR e DRXT não foi possível identificar fase metálica do ferro (Fe^0), mostrando que a temperatura de redução de 1000°C utilizada como máxima no TPR bem como a temperatura de 800°C para reduzir as amostras antes do teste catalítico não é suficiente para redução completa da amostra. Conforme os resultados obtidos na análise de TPR para a amostra LaFeO_3 , a redução do Fe^{3+} é iniciada em 800°C , não sendo observada a formação de nenhuma fase metálica até 1000°C . Sendo assim, a baixa atividade é atribuída a ausência da fase metálica, que é necessária para a adsorção e ativação dos reagentes, principalmente para a dissociação do CH_4 e formação do hidrogênio Molecular. Resultados semelhantes foram encontrados por Jahangiri e colaboradores (2013) e Arandiyán e colaboradores (2012).

Para a amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ a conversão máxima ficou em 51% e conversão final ficou em 41% onde fica evidente que a adição de Fe na estrutura LaNiO_3 reduz de forma significativa a atividade do catalisador. Como observado nos resultados de TPR, o aumento do teor de ferro, dificulta a redução do Ni^{2+} para Ni^0 , pois o ferro interage mais fortemente com a estrutura perovskita quando comparado ao níquel. Dessa forma, existe uma redução significativa da fase metálica do níquel disponível para a adsorção e ativação dos reagentes, reduzindo assim a atividade.

A amostra $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ apresentou conversão do CH_4 final em torno de 17%, sendo sua conversão máxima de 39% como pode ser observado na Figura 5.21. onde fica evidente que a adição de Fe na estrutura LaCoO_3 altera o perfil reacional, assim como acontece na amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ quando comparado a amostra LaNiO_3 . Como observado nos resultados de TPR, o aumento do teor de ferro, dificulta a redução do Co^{2+} para Co^0 , pois o ferro interage mais fortemente com a estrutura perovskita quando comparado ao cobalto. Dessa forma, existe uma redução significativa da fase metálica do cobalto disponível para a adsorção e ativação dos reagentes, reduzindo assim a atividade e conversão a metano.

Jahangiri e colaboradores (2013) definiram indução como o tempo necessário para a amostra demonstrar atividade. Analisando as Figura 5.21 e 5.22 percebe-se diferença no tempo de indução entre as amostras de acordo com a substituição Co/Fe e Ni/Fe. Para as amostras LaCoO_3 e LaNiO_3 pode ser observado um tempo maior de indução quando comparado as outras amostras. Resultados semelhantes foram obtidos por Jahangiri e colaboradores (2013).

De acordo com Oliveira e Faria (2009) a ocorrência de reações consecutivas são capazes de criar períodos de indução, onde uma espécie surge após o consumo de um reagente em outra reação. Isso pode ter acontecido, uma vez que a demora na detecção de H_2 pode estar relacionado a uma menor quantidade formada inicialmente, sendo que esta quantidade pode estar sendo utilizada para redução de sítios oxidados (NiO), e para formação de H_2O . À medida que o H_2 vai sendo formado, alguns sítios podem ser reoxidados ou até mesmo podem existir sítios que não foram totalmente reduzidos durante o pré-tratamento, levando imediatamente ao consumo do H_2 formado, com isso, mais sítios ativos vão surgindo e conseqüentemente ocorre aumento da formação de H_2 como observado nas Figura 5.21.

Entretanto, nas amostras $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ apresentam um perfil reacional similar a amostra LaFeO_3 , onde é observado uma redução da conversão do CH_4 ao longo do tempo. Os resultados de TPR e DRXT para a amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ indicam uma transformação parcial da estrutura perovskita LaNiO_3 para Ni-Fe/ La_2O_3 e para a amostra $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ o TPR indicou a transformação parcial da estrutura perovskita LaCoO_3 para Co-Fe/ La_2O_3 . Os resultados de TPR indicam, principalmente para a amostra $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, um deslocamento do consumo do hidrogênio para temperaturas mais elevadas em função da adição do ferro, próximas e superiores a 800°C , indicando que ainda existem espécies de cobalto, níquel e principalmente de ferro não reduzidas totalmente. Pode-se concluir que os respectivos catalisadores parcialmente substituídos por ferro podem ser mais facilmente reoxidados durante a reação diminuindo a fase metálica importante para a adsorção e dissociação dos reagentes, principalmente o metano para a geração dos produtos. Os resultados

de TPR ainda comprovam que as amostras LaCoO_3 e LaNiO_3 utilizadas no teste de longa duração são estáveis a atmosfera redutora na temperatura de 800°C .

Roseno e Colaboradores (2016) observaram que a atividade catalítica após a redução por H_2 e ativação das amostras, diminuía na seguinte ordem $\text{LaCoO}_3 > \text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3 > \text{LaFeO}_3$, em concordância com os resultados obtidos neste trabalho. Os autores atribuíram esse comportamento à dispersão de Co° metálico na matriz de La_2O_3 , confirmada pela análise de TPR no presente trabalho. Existe um efeito sinérgico entre Fe e Co, que aumenta a seletividade de H_2 quando comparada a amostra LaFeO_3 devido à maior concentração de oxigênio na superfície da perovskita.

Bedel e colaboradores (2003) estudaram a estrutura de perovskita promovida ($\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$) e observaram pequenos aglomerados de Co° menores que 10 nm em espécies de cobalto deficientes. Os autores mostraram que, para $x \leq 0,5$, o sistema era muito ativo, atribuído a espécies deficientes de cobalto ortorrômbicas, estáveis e altamente dispersas na estrutura de perovskita. De fato, os resultados mostraram que esses catalisadores melhoraram a razão H_2/CO em comparação com o LaFeO_3 e o LaCoO_3 , como observado no presente trabalho.

Ao observar a figura 5.22 pode-se verificar baixas converções iniciais de CO_2 , sendo até mesmo negativo para a amostra LaCoO_3 durante as duas primeiras horas de reação, isso é devido à combustão total do metano (Equação 04) reação predominante no início da reação. A amostra $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ apresentou a maior conversão a CO_2 de até 56%. Esse comportamento pode ser explicado pela formação da liga entre o níquel e cobalto que facilita a dissociação do CO_2 em CO e O atômico.

As figuras 5.21 e 5.22 referente a conversão do CO_2 e CH_4 indicam que a produção de gás de síntese ocorreu por meio do mecanismo indireto. Um mecanismo indireto ocorre devido à combustão de CH_4 , com a formação de CO_2 e H_2O , (Equação 4), uma reação exotérmica, seguida pela reforma do metano não reagido, com vapor d'água e CO_2 , produzindo H_2 , e CO, de acordo com as Equações (8) e (9) e a reação de shift (Equação 3).

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

Em relação às seletividades à H_2 para as amostras utilizadas, o valor é depende do teor de Ni, Co e Fe, sendo a ordem de igual á $LaNiO_3 > LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O_3 > LaCoO_3 > LaCo_{0,7}Fe_{0,3}O_3 > LaFeO_3$ como observado na Figura 5.23. Em relação às seletividades à CO, as amostras $LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$, $LaCoO_3$, $LaCo_{0,7}Fe_{0,3}O_3$, $LaFeO_3$ apresentaram valores entre 17 % e 23%, após as 20h de reação, sendo 63 % para a amostra $LaNiO_3$ como observado na Figura 5.24.

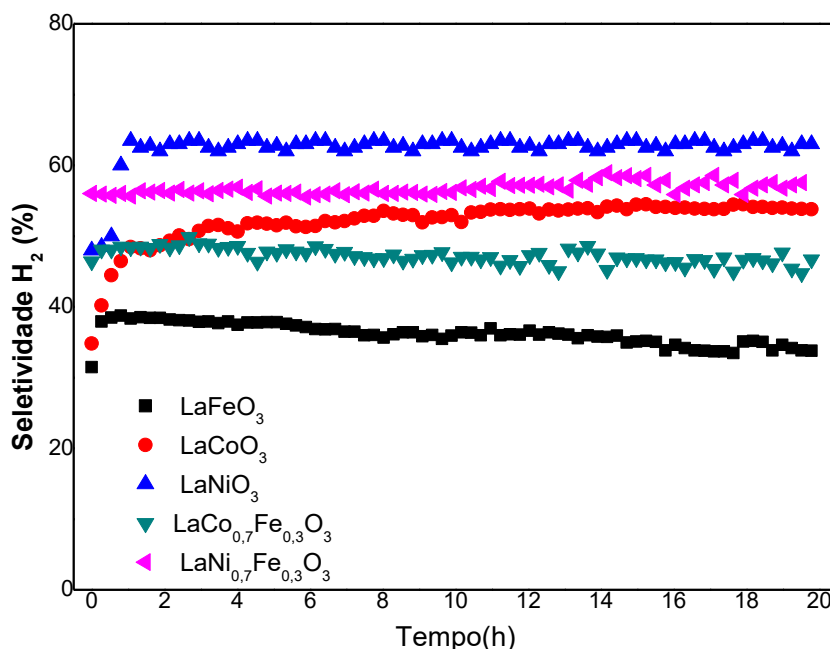


Figura 5.23– Seletividade a H_2 das séries $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ e $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$.

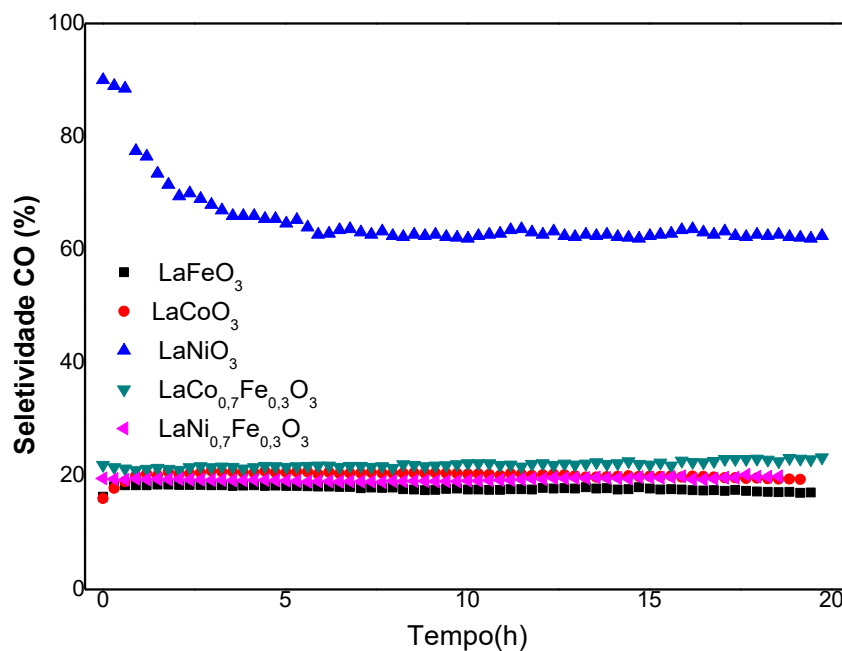


Figura 5.24– Seletividade a CO das séries $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Conforme verificado na Figura 5.23 a seletividade a H_2 vai diminuindo conforme o teor de níquel, cobalto e ferro nas amostras. O mecanismo de formação do H_2 é favorecido na presença do níquel metálico e da liga entre o níquel e ferro. Assim, pode-se concluir que o níquel aumenta a seletividade a H_2 , sendo uma fase ativa promissora para a formação de hidrogênio a partir do CH_4 . A utilização do cobalto metálico como fase ativa bem como da liga entre o cobalto e o ferro também se apresenta como promissora para a formação de H_2 porém com menor seletividade quando comparado as espécies com níquel. A amostra LaFeO_3 apresentou baixa seletividade a H_2 , sendo a menor entre as amostras analisadas. Isso se deve pela ausência da fase metálica necessária para a adsorção e dissociação do metano. Resultados semelhantes foram encontrados por Jahangiri e colaboradores (2013).

Em relação às seletividades à CO, as amostras $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, LaCoO_3 , $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, LaFeO_3 apresentaram valores entre 17 % e 23%, após as 20h de reação como observado na Figura 5.24. A amostra LaNiO_3 apresentou um valor

mais elevado de 63 %. Uma possível explicação para isso é que as amostras foram ativas o suficiente para produzir CO próximo do equilíbrio termodinâmico para o sistema em estudo. Percebe-se que todas as amostras apresentaram valores estáveis de seletividade ao longo da análise, apresentando um perfil semelhante, sendo a amostra LaNiO₃ a única que apresentou um valor acima do equilíbrio termodinâmico.

O maior valor de seletividade a CO da amostra LaNiO₃ demonstra que ocorre de forma significativa a dissociação do CO₂ em CO e O, no óxido La₂O₃. Jahangiri e colaboradores (2013) concluíram após estudar a série LaNi_{1-x}Fe_xO₃ na Oxi-CO₂ que o aumento da temperatura intensifica as reações endotérmicas observadas nas Equações 3 e 7, aumentando assim a seletividade a CO. Segundo Arandiyán e colaboradores (2012) o aumento da seletividade a CO é um indício da redução da formação de espécies carbonáceas devido a ocorrência da reação inversa de Boudouard, como observado na Equação 40.



As razões de H₂/CO obtidas são mostradas na Figura 5.25. Pode-se observar que para as amostras LaNiO₃, LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃, LaCoO₃, LaCo_{0,7}Fe_{0,3}O₃, LaFeO₃ apresentaram valores em ordem decrescente da razão H₂/CO iguais a 1.4, 1.15, 1.1, 1.0, 0.7.

A exceção da amostra LaFeO₃, todos os valores da razão H₂/CO estão entre 2 e 1, sendo coerente com o processo combinado, onde os valores devem estar dentro de tal intervalo, comprovando que é um processo intermediário entre a reforma seca e oxidação parcial. Uma possível explicação para a amostra LaFeO₃ apresentar um valor baixo em relação as outras amostras, é a ocorrência significativa da reação reversa de deslocamento gás-água (Equação 3). A seletividade a H₂ é superior da seletividade a CO e a baixa conversão a CO₂ indica alta concentração de CO₂ e H₂ no sistema, sendo um contexto favorável para a ocorrência da Equação 3.

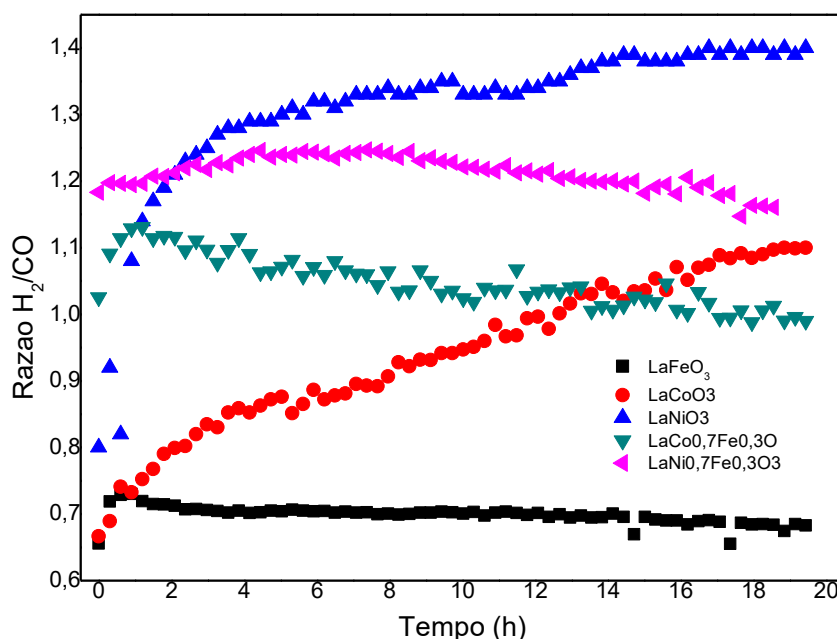
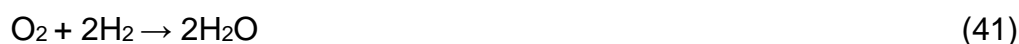


Figura 5.25. – Razão H₂/CO das séries LaNi_{1-x}Fe_xO₃ e LaCo_{1-x}Fe_xO₃.

Com relação as amostras LaNiO₃, e LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃ o valor da razão H₂/CO ficou próximo de 1,3, sendo que este valor está de acordo com o esperado pela estequiometria da Equação 10, utilizada no teste. De acordo com Arandiyán e colaboradores (2012) a incorporação do Fe na estrutura LaNiO₃ geralmente resulta na execução do catalisador na condição estequiométrica como observado para a amostra LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃.

Observa-se também que a a Seletividade a CO e H₂ obtidas para tais amostras são mantidas constantes ao longo da reação, indicando que a quantidade de H₂ que está sendo consumida em reações paralelas é constante, dessa forma, não há aumento no favorecimento ou intensificação da ocorrência desse tipo de reação. As possíveis reações de formação de água que podem estar ocorrendo a oxidação do H₂ (Equação 41) e a reação reversa de deslocamento gás-água (Equação 3).



Sendo assim, pode-se concluir que a composição dos produtos da reação está diretamente relacionada ao teor de Ni, Fe e Co nas respectivas estruturas peroviskitas LaNiO_3 , LaCoO_3 e LaFeO_3 .

5.3 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES PÓS TPSR E PÓS TESTE CATALÍTICO.

5.3.1 Perfis de TPO Pós TPSR.

Após avaliação na reforma seca na presença de oxigênio por meio de reação superficial a temperatura programada (TPSR) utilizando a relação $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 4:2:1$ com fluxo total de 70ml, as amostras das séries $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foram submetidas à oxidação a temperatura programada (TPO) para avaliar a formação de espécies carbonáceas (coque) na superfície do catalisador. De acordo com resultados encontrados na literatura, os respectivos picos de CO_2 e CO formados durante a análise de TPO são referentes aos átomos de carbono derivados da decomposição do metano e dissociação do monóxido de carbono como observado nas Equações 8 e 9 (NEMATOLLAHI *et al.*, 2012).

A amostra LaNiO_3 após o TPSR com a condição de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 2:2:1$ com fluxo total de 50ml, também foi submetida a análise de TPO, com o objetivo de verificar o efeito do CH_4 na formação de espécies carbonáceas.

Ao passar corrente de O_2 sobre as amostras, pode-se observar uma formação significativa de CO_2 e CO para a amostra LaNiO_3 como observado na Figura 5.26. Isso indica a formação significativa de coque durante a análise de TPSR. Observa-se na Figura 5.26 a formação de CO_2 em duas temperaturas diferentes, 600°C e 760°C , relacionadas a dois tipos diferentes de carbono: A temperatura de 600°C está relacionada à presença de filamentos de carbono e a 760°C a formação de carbono grafite (LIMA *et al.*, 2012).

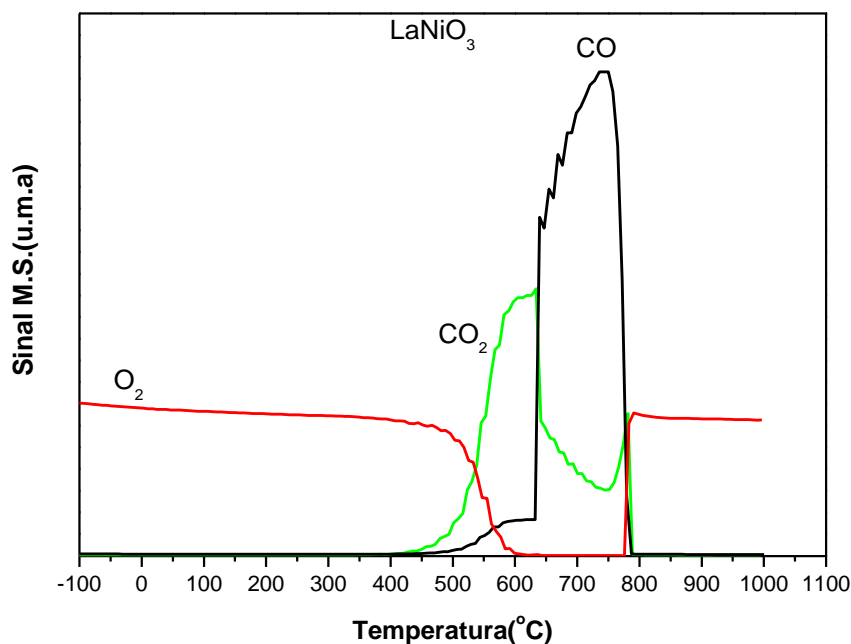


Figura 5.26– Perfi de TPO da amostra LaNiO_3 pós TPSR.

A Figura 5.27 demonstram o sinal do CO_2 no TPO pós TPSR da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ onde não foi identificado durante a análise sinal de CO_2 e CO para as amostras $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e LaFeO_3 . Isso comprova a eficiência do ferro na estrutura LaNiO_3 em ser resistente a formação de espécies carbonáceas. Resultados semelhantes foram encontrados por Jahangiri e colaboradores (2013) e Arandiyán e colaboradores (2012).

Arandiyán e colaboradores (2012) afirmaram que a série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ na Oxi- CO_2 inibe a ocorrência das Equações 42 e 43 diminuindo a formação de coque. Assim, pode-se concluir que existe pouca contribuição das espécies CO_2 e CO na formação de coque para a série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.



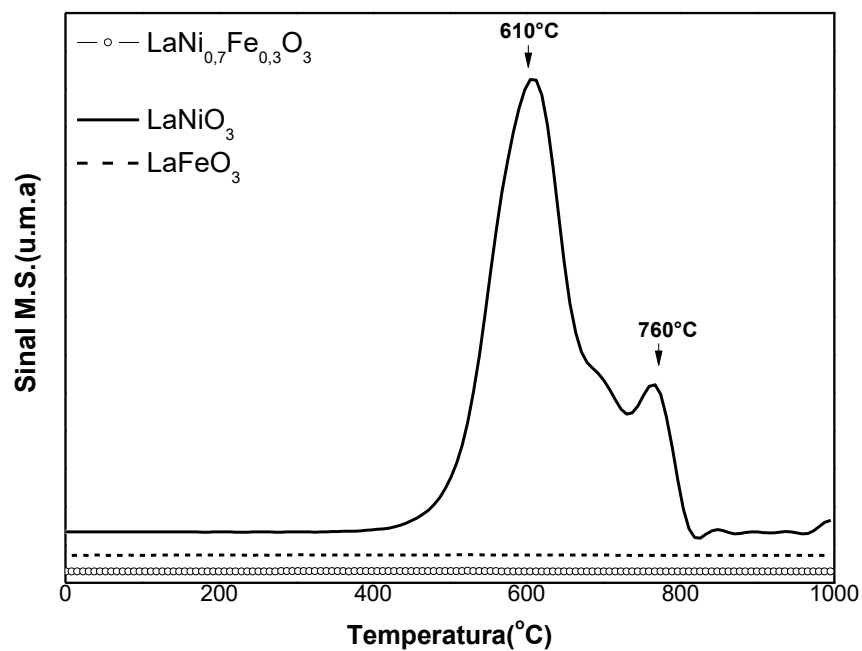


Figura 5.27 –Sinal do CO₂ no TPO da série LaNi_{1-x}Fe_xO₃ pós TPSR.

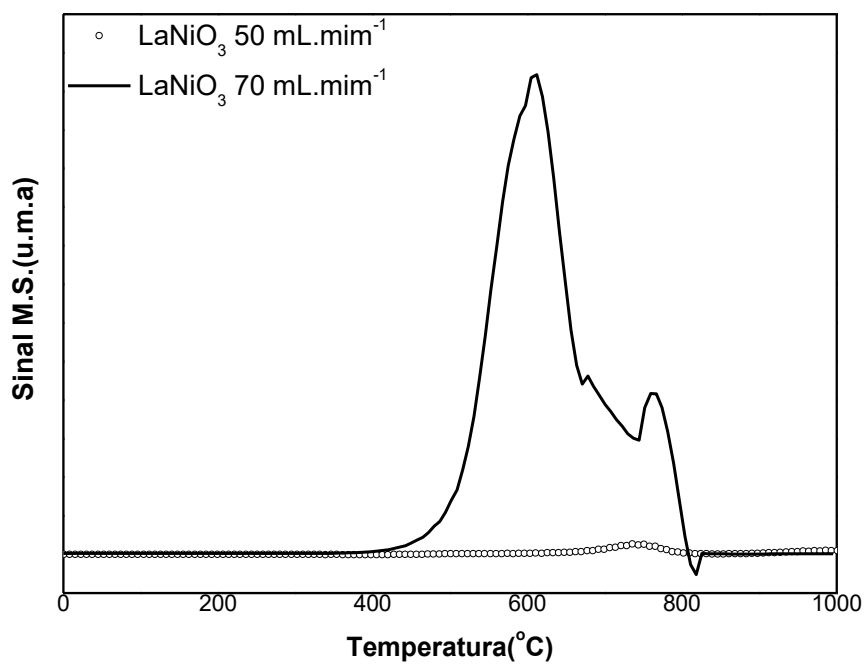


Figura 5.28 –Sinal do CO₂ no TPO da amostra LaNiO₃ pós TPSR.

Conforme observado na figura 5.28, ao diminuir o teor de CH₄ pela metade, a formação de CO₂ na análise de TPO reduz de forma significativa. Dessa forma, pode-se propor que a proporção de metano utilizada na corrente de alimentação está diretamente relacionada com a formação de espécies carbonáceas.

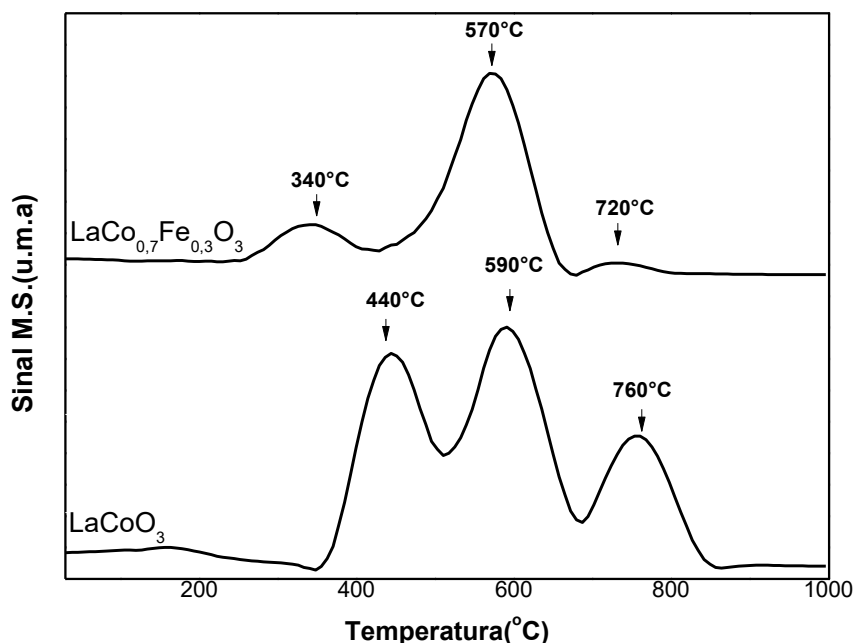


Figura 5.29 –Sinal do CO₂ no TPO da série $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ pós TPSR.

Como pode ser observado na Figura 5.29, existe a formação de três picos de CO₂ bem definidos para a amostra LaCoO_3 referentes a três tipos diferentes de carbono. O primeiro pico em 440°C é referente à formação de filamentos de carbono e carbono amorfo residual, o segundo pico em 590°C está relacionada à presença de filamentos de carbono, sendo o terceiro pico referente em 760°C é referente ao carbono grafite. Para a amostra $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ é visível a formação de três picos deslocados para temperaturas mais baixas e com menor intensidade quando comparados a amostra LaCoO_3 . Essas observações já indicam a eficiência do ferro em dar mais estabilidade e resistência a formação de coque na estrutura LaCoO_3 . O primeiro pico em 340°C é referente a formação de carbono amorfo, sendo o segundo em 570°C referente a formação de filamentos de carbono sendo o terceiro pico referente em 720°C é referente ao carbono grafite. (LIMA *et al.*, 2012; NEMATOLLAHI *et al.*, 2012).

A Tabela 5.1 traz o cálculo da integral das áreas referentes ao sinal de CO₂ durante a análise de TPO das amostras LaNiO₃, LaCoO₃ e LaCo_{0,7}Fe_{0,3}O₃.

Tabela 5.1 – Área Integrada do sinal do CO₂ pós TPSR para as amostras LaNiO₃, LaCoO₃ e LaCo_{0,7}Fe_{0,3}O₃.

Amostra	Área (u.m.a)
LaNiO ₃	1,81 x 10⁻⁸
LaCoO ₃	1,97 x 10⁻⁹
LaCo _{0,7} Fe _{0,3} O ₃	1,22 x 10⁻¹⁰

A Tabela 5.1 traz o cálculo da integral das áreas referentes ao sinal de CO₂ durante a análise de TPO das amostras LaNiO₃, LaCoO₃ e LaCo_{0,7}Fe_{0,3}O₃ onde os valores encontrados são 1,81 x 10⁻⁸, 1,97 x 10⁻⁹ e 1,22 x 10⁻¹⁰. Apesar da amostra LaCoO₃ apresentar em temperaturas mais baixas a ocorrência das reações de combustão total e parcial, as reações de reforma com formação de gás de síntese acontecem em temperaturas mais altas quando comparado a LaNiO₃, conforme observado nos resultados de TPSR. Como a amostra LaNiO₃ é mais ativa, espera-se que a mesma tenha uma tendência maior em formar espécies de carbono em função do níquel metálico (Ni⁰) dissociar mais moléculas de CH₄ durante a reação. A amostra LaCoO₃ demonstrou ser mais equilibrada na formação de coque, atividade catalítica e conversão do CH₄. Foi verificado na amostra LaCo_{0,7}Fe_{0,3}O₃ a eficiência do ferro na estrutura LaCoO₃ em ser resistente a formação de coque, sendo entre as três analisadas na Tabela 5.1 a que menos formou coque.

5.3.2 Perfis de TPO Pós Teste de longa duração 20h

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

As Figuras 5.30 e 5.31 demonstram o sinal do CO_2 formado durante a análise de TPO para as séries $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Como pode ser observado na Figura 5.30, existe a formação de três picos de CO_2 bem definidos para a amostra LaNiO_3 referentes a três tipos diferentes de carbono. O primeiro pico em 270°C é referente à formação de carbono amorfo, o segundo pico em 430°C está relacionada à presença de filamentos de carbono, sendo o terceiro pico referente em 690°C é referente ao carbono grafite. (LIMA *et al.*, 2012; NEMATOLLAHI *et al.*, 2012). Para as amostras contendo ferro $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e LaFeO_3 não foi detectado formação de CO_2 durante as análises de TPO. A formação de coque não pode ser totalmente descartada apesar de não ser observado formação de CO_2 e CO durante o TPO.

Na Figura 5.31 é observado o sinal do CO_2 do TPO da série $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. É verificado dois picos para a amostra LaCoO_3 , sendo um primeiro pico mais discreto em 250°C referente à formação de carbono amorfo um segundo pico próximo de 590°C , referente ao carbono grafite, indicando uma formação significativa de CO_2 relacionado a formação de espécies de carbono ao longo da reação, resultados coerentes com aos resultados de TPO pós TPSR obtidos para essa amostra. Na amostra contendo ferro, $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, praticamente não é verificado a formação de CO_2 . Sendo assim, apesar de influenciar na diminuição da atividade catalítica, Conversão do CH_4 e formação do gás de síntese, a presença de ferro contribuiu de forma significativa para a redução da formação de espécies carbonáceas.

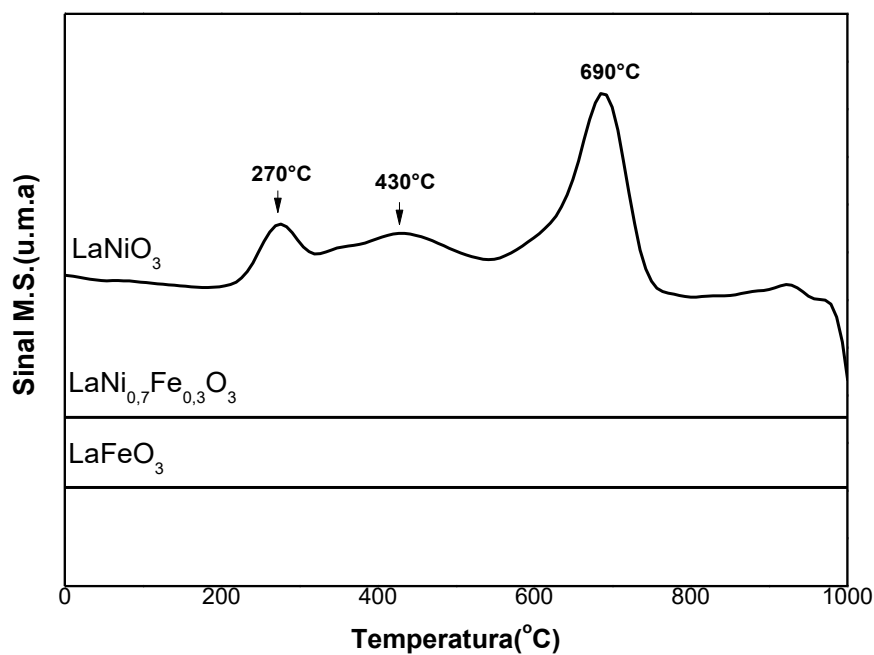


Figura 5.30 –Sinal do CO_2 no TPO da série $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ pós Teste Catalítico.

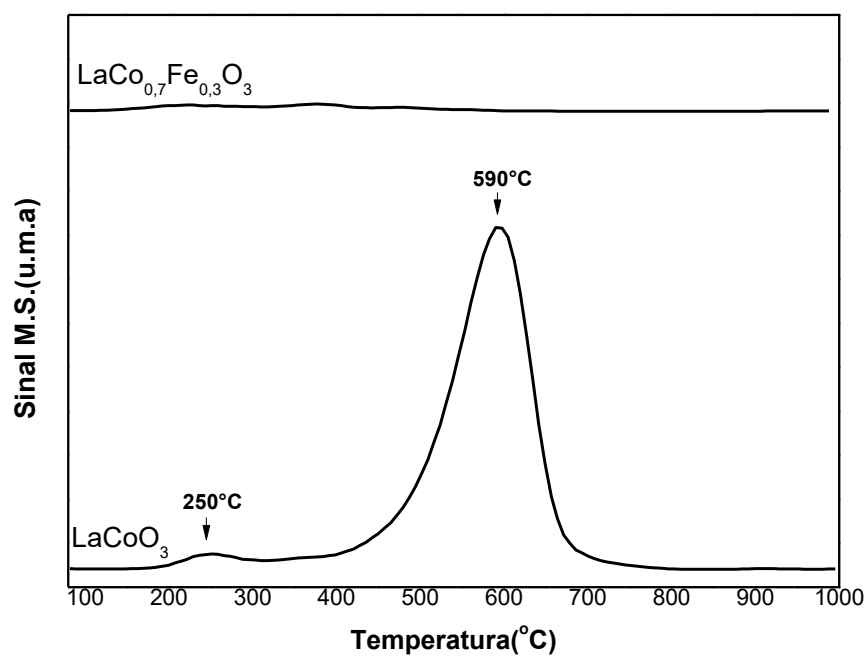


Figura 5.31 Sinal do CO_2 na análise de TPO da série $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Tabela 5.2 – Área Integrada do sinal do CO₂ pós teste catalítico para as amostras LaNiO₃ e LaCoO₃..

Amostra	Área (u.m.a)
LaNiO ₃	2,46 x 10⁻⁹
LaCoO ₃	1,55 x 10⁻⁹

Os valores encontrados para as amostras LaNiO₃ e LaCoO₃, foram de 2,46 x 10⁻⁹ e 1,55 x 10⁻⁹, onde é verificado uma diferença da formação de CO₂ ao se utilizar o níquel e cobalto como fase ativa, sendo verificado um sinal mais intenso na formação de CO₂ para a amostra LaNiO₃. Os resultados obtidos estão em concordância com os resultados obtidos no TPO pós TPSR, esclarecendo e confirmando as vantagens e desvantagens na utilização do níquel, cobalto e ferro como fase ativa para reações de reforma do metano.

Comparando as tabelas 5.1 e 5.2 é possível inferir que as condições reacionais escolhidas para o teste de longa duração como temperatura e estequiometria da reação, favoreceu a diminuição da formação de espécies carbonáceas, dando mais estabilidade e eficiência para o catalisador durante a reação.

Capítulo 6

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

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

Os perfis de DRX obtidos para todas as amostras analisadas, demonstraram a formação de materiais de alta cristalinidade e com picos bem definidos. Foi verificado a formação da estrutura perovskita para todas amostras. Para as amostras com estrutura perovskita foi verificado a formação de fases segregadas, porém os picos referentes a estrutura perovskita foram predominantes. Assim, pode-se afirmar que o método de síntese bem como a temperatura de calcinação foi eficaz na formação da fase desejada. Foi observado o deslocamento do pico principal da perovskita para ângulos menores, da amostra LaNiO_3 para LaFeO_3 . Isso indica uma estrutura mais sólida para LaNiO_3 quando comparado a LaFeO_3 . Para as amostras LaCoO_3 e $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, a ocorrência de dupletos e intermediário tipo espinélio, indicando a existência de uma estrutura mais complexa.

A análise de TPR- H_2 demonstrou três picos de redução referentes as espécies de níquel Ni^{3+} e Ni^{2+} na estrutura perovskita e a espécie Ni^{2+} na fase segregada óxido de níquel(NiO). Pode-se propor que após a redução da amostra LaNiO_3 na faixa de temperatura investigada na análise de TPR- H_2 , existe a formação de níquel metálico disperso em óxido de lantânio ($\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$). A amostra LaFeO_3 não foi totalmente reduzida na faixa de temperatura investigada, sendo a amostra com menor redutibilidade entre todas analisadas. A amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ apresentou a formação da liga entre o níquel e ferro (Ni-Fe).

O perfil de TPR- H_2 do precursor perovskita LaCoO_3 apresentou dois picos de redução referentes a redução de Co^{3+} para Co^{2+} , onde a formação de Co^0 não pode ser descartada. Nesta primeira etapa de redução a estrutura perovskita ainda existe parcialmente. A segunda etapa de redução pode ser atribuída à redução do Co^{3+} para Co^{2+} . Assim, pode-se concluir que após a temperatura de 730°C a perovskita LaCoO_3 é destruída para a formação das espécies Co^0 e La_2O_3 , organizadas na forma $\text{Co}^0/\text{La}_2\text{O}_3$.

A adição de ferro na amostra $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ aumenta a temperatura de formação do segundo pico, sendo o mesmo deslocado para temperaturas mais elevadas. Essa mudança para temperaturas mais elevadas ocorre pela formação de uma liga metálica entre o Fe-Co, sendo que a presença do cobalto contribui para redução do ferro. O ferro presente na amostra só é totalmente reduzido em temperaturas acima de 1000°C . A perovskita LaFeO_3 apresenta menor redutibilidade quando comparado a amostra LaCoO_3 .

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

Nas análises de TPR- CH_4 foi verificada uma interação mais significativa e em temperaturas mais baixas para a amostra LaNiO_3 quando comparado a LaCoO_3 . Isso indica que o níquel metálico (Ni^0) interage mais intensamente com metano como fase ativa quando comparado ao cobalto metálico (Co^0).

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

Os resultados de TPSR demonstraram que o teor de ferro nas perovskitas LaNiO_3 e LaCoO_3 não altera o mecanismo reacional, combustão total e parcial seguida de reforma do metano. Foi observado que a variação do fluxo do CH_4 na corrente de alimentação não altera o mecanismo da reação. Pode-se afirmar ainda que a adição de ferro nas perovskitas LaNiO_3 e LaCoO_3 aumenta a temperatura de formação de gás de síntese, sendo a amostra LaNiO_3 mais promissora para formação de gás de síntese e a perovskita LaCoO_3 a mais promissora para reações de combustão.

Os testes catalíticos de longa duração, demonstraram que todas as amostras utilizadas no teste formam ativas na Oxi- CO_2 , sendo observado uma tendência de crescimento na atividade nas perovskitas LaNiO_3 e LaCoO_3 . Foi

verificado uma diminuição da conversão do metano com adição do ferro nas amostras $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$.

Todas as amostras, a exceção da LaNiO_3 , apresentaram seletividade a CO entre 17 e 23% com perfis semelhantes. A amostra LaNiO_3 também apresentou o maior valor de seletividade a CO, indicando que a formação de CO está diretamente ligada ao teor de ferro e cobalto das amostras em estudo. A razão H_2/CO para todas as amostras, a exceção da LaFeO_3 , apresentou valores dentro da estequiometria da reação.

As análises de TPO obtidos pós TPSR das amostras das séries $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, indicam que ao adicionar Fe nas perovskitas LaNiO_3 e LaCoO_3 , existe uma diminuição significativa da formação de espécies carbonáceas. Foi ainda verificado uma relação direta entre a formação de espécies carbonáceas e o teor de CH_4 na corrente alimentação, quanto maior o teor de CH_4 , maior a formação de coque.

As análises de TPO pós teste catalítico demonstraram a mesma tendência observada no TPO pós TPSR, com redução de formação de espécies carbonáceas ao adicionar Fe nas perovskitas LaNiO_3 e LaCoO_3 . Foi observado três tipos de carbono nas perovskitas LaNiO_3 e LaCoO_3 , onde a adição de ferro nas respectivas amostras diminuía a formação de coque e da área do sinal do CO_2 .

As condições reacionais escolhidas para o teste de longa duração como temperatura e estequiometria da reação, favoreceu a diminuição da formação de espécies carbonáceas, dando mais estabilidade e eficiência para o catalisador durante a reação.

Capítulo 7

7. PESPECTIVAS FUTURAS

- Comparar outros métodos de síntese para obtenção da estrutura perovskita com o método Citrato.
- Estudar as condições reacionais na Oxi-CO₂ em diferentes temperaturas, realizando testes de 20h com a amostra LaNiO₃.
- Aprofundar o estudo do mecanismo para a Oxi-CO₂.
- Sintetizar as séries La_{1-x}Ca_xNiO₃ e La_{1-x}Ca_xCoO₃ para aplicar na Oxi-CO₂

8. REFERÊNCIAS

ABDULRASHEED,A; JALIL,A,A; GAMBO,Y; IBRAHIM,M; HAMBALI, H,U; HAMID, M, Y,S; .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.

ALIPOUR, Z; BORUGADDA, V,B; WANG, H; DALAI, A, K.. Syngas production through dry reforming: A review on catalysts and their materials, preparation methods and reactor type. *Chemical Engineering Journal*. v. 452 p. 139416. 2023.

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

ARAÚJO, P,M; COSTA, K,M; PASSOS,F,B. Hydrogen production from methane autothermal reforming over CaTiO_3 , BaTiO_3 and SrTiO_3 supported nickel catalysts. *International Journal Of Hydrogen Energy*. v. 45 p. 24107-24115, 2021.

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

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

BARAKA ,A,S; BOUEARAN, B K; CANERA, L; FONTAINE, C; EPRONA, F; BRAHMI, R; BION, B, N. Catalytic performances of natural Ni-bearing clay

minerals for production of syngas from dry reforming of methane. **Journal of CO2 Utilization**. v.52, p.101696, 2021.

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

BUDIMAN, A,W; SONG, S, H; CHANG, T, S; SHIN, C, H; CHOI, M, J. Dry reforming of methane over cobalt catalysts: a literature review of catalyst development. **Catal Surv Asia**. v.16:p. 183-97, 2012.

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

CHEN, L.; ZHU, Q.; HAO, Z.; TAO ZHANG.; XIE, Z. Development of a Co-Ni bimetallic aerogel catalyst for hydrogen production via methane oxidative CO₂ reforming in a magnetic assisted fluidized bed. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 35, p. 8494–8502, 2010.

CHEN, L; PRADHAN, S .Low temperature synthesis of metal doped perovskites catalyst for hydrogen production by autothermal reforming of methane. **International Journal Of Hydrogen Energy**. v. 41 p. 14605-14614, 2016.

CHEN, S.Q.; LIU,Y. LaFe_yNi_{1-y}O₃ supported nickel catalysts used for steam reforming of ethanol . **International Journal of Hydrogen Energy**. v.34, p.4735 – 4746, 2009.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

FAZLIKESHTE S; VENDRELL, L, X; LLORCA, J. Low-temperature partial oxidation of methane over Pd-Ni bimetallic catalysts supported on CeO_2 . *International Journal Of Hydrogen Energy* v.48 p.12024-12035, 2023.

FEIO, L.S.F.; HORI, C.E.; MATTOS, L.V.; ZANCHET, D.; NORONHA, F.B.; BUENO, J.M.C .Partial oxidation and autothermal reforming of methane on Pd/ CeO_2 – Al_2O_3 catalysts . **Applied Catalysis A: General**. v. 348, p. 183–192, 2008.

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

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

FREITAS, A.C.D.; GUIRARDELLO, R. Thermodynamic analysis of methane reforming with CO_2 , $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ and $\text{CO}_2 + \text{air}$ for hydrogen and synthesis gas production. **Journal of CO_2 Utilization**. v. 7, p. 30–38, 2014.

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

GALLEGO, J.; MONDRAGONB, F.; BATIOU-DUPEYRATA, C. Simultaneous production of hydrogen and carbon nanostructured materials from ethanol over

LaNiO₃ and LaFeO₃ perovskites as catalyst precursors. **Applied Catalysis A: General**. v. 450, p. 73–79, 2013.

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

GHASDIA, M.; ALAMDARIA, H.; ROYERB, S.; ADNOTA, A. Electrical and CO gas sensing properties of nanostructured La_{1-x}Ce_xCoO₃ perovskite prepared by activated reactive synthesis. **Sensors and Actuators**. v. 156, p. 147–155, 2011.

GONZÁLEZ, O.; LUJANO, J.; PIETRIB, E.; GOLDWASSER, M.R. New Co-Ni catalyst systems used for methane dry reforming based on supported catalysts over an INT-MM1 mesoporous material and a perovskite-like oxide precursor LaCo_{0.4}Ni_{0.6}O₃. **Catalysis Today**. v. 107–108, p. 436–443, 2005.

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

HADIANA, N.; REZAEI, M. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane over Ni catalysts supported on nanocrystalline MgAl₂O₄. **Fuel**. v. 113, p. 571–579, 2013.

HARSHINI, D.; KWON, Y.; HAN, J.; YOON, S.P.; NAM, S.W. Suppression of carbon formation in steam reforming of methane by addition of Co into Ni/ZrO₂ catalysts. **Kor J Chem Eng**. v. 27, 480–6. 2010.

HASSANI, RAD; HAGHIGHI, M.; ALIZADEH ESLAMI, F. RAHMANI, N. RAHEMI. Sol-gel vs. impregnation preparation of MgO and CeO₂ doped Ni/Al₂O₃

nanocatalysts used in dry reforming of methane: Effect of process conditions, synthesis method and support composition, Int. **J. Hydrog. Energy**. v.41, 2016.

HE, S.; WU, B .H.; YU, W.; MO, L.; LOU, H.; ZHENG, X . Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane to produce syngas over Ni/SiO₂ and Ni–Al₂O₃/SiO₂ catalysts with different precursors. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 34, p. 839–843, 2009.

HUÍZAR-FÉLIX, A.M.; HERNÁNDEZ, T.; PARRA, D.L.S.; IBARRA, J.; KHARISOV, B. Sol–gel based Pechini method synthesis and characterization of Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ perovskite 0.1≤x≤0.5. **Powder Technology**. v. 229, p. 290–293, 2012.

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

JALALI, R; BEHZAD NEMATOLLAHI, M, R, B; BAGHALHA, M. Preparation of Ni/MeAl₂O₄-MgAl₂O₄ (Me Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg) nanocatalysts for the syngas production via combined dry reforming and partial oxidation of methane. **Renewable Energy**. v.149 p.1053-1067, 2020.

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

JI, L; LIN, J; ZENG, HC. Metal-Support interactions in Co/Al₂O₃ catalysts: a comparative study on reactivity of support. **JPhys Chem B Mar**. v. 104 1783-90, 2000.

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

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

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

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

KHINE, MSS; CHEN, L; ZHANG, S; LIN, J, JIANG. Syngas production by catalytic partial oxidation of methane over (La_{0.7}A_{0.3})BO₃ (A = Ba, Ca, Mg, Sr, and B - Cr or Fe) perovskite oxides for portable fuel cell applications. **Int J Hydrogen Energy**.v.38 p.13300-8, 2013.

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

KOO, Y.K.; LEE, S.H.; JUNG, B.U.H.; ROH, H.S.; YOON, W.L. Syngas production via combined steam and carbon dioxide reforming of methane over Ni–Ce/MgAl₂O₄ catalysts with enhanced coke resistance. **Fuel Processing Technology**. v. 119, p.151–157, 2014.

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

LIMA, S.M.; SILVA, A.M.; COSTA, L.O.O.; ASSAF, J.M.; MATTOS, L.V.; SARKARIE,R.; VENUGOPALE, A.; NORONHA, F.B. Hydrogen production through oxidative steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts derived from $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ perovskite-type oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 121– 122, p.1– 9, 2012.

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

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

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

MALUF, S.S.; ASSAF ,E.M. CO preferential oxidation (CO-PRO_x) on $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ perovskites. **Catalysis Communications**. v.12, p. 703–706 , 2011.

MANFRO,R.L.; ALINE F. DA COSTA, A.F.; NIELSON F.P. RIBEIRO, N.F.P.; SOUZA, M.M.V.M. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO_2 . **Fuel Processing Technology**. v.92, p.330-335, 2011.

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

MEDEIROS, F, G, M; LOPESA, F, W, B; LOTFIB, S; VASCONCELOS, B, R;. One-step upgrading of real flue gas streams into syngas over alumina-supported catalysts. *Fuel*. v. 338 p.127324, 2023.

MELCHIORIA, T.; L. DI FELICE, L.D.; N. MOTA, N.; NAVARRO,R.M.; FIERRO, J.L.; ANNALANDA, G.M.V.S.; GALLUCCIA, F. Methane partial oxidation over a $\text{LaCr}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{O}_3$ catalyst: Characterization, activity tests and kinetic modeling. **Applied Catalysis A: General**. v. 486, p. 239–249, 2014.

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

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

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

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

NGUYEN, T.H.; LAMACZ, A.; BEAUNIERD, P.; CZAJKOWSKA, S.; DOMANSKI, M.; KRZTO, A.; LEE, T.V.; DJÉGA-MARIADASSOUFA, G. Partial oxidation of methane over bifunctional catalyst I. In situ formation of $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ during temperature programmed POM reaction over LaNiO_3 perovskite. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.152–153, p.360–369, 2014.

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

OEMAR, U.; ANG, P.S.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. Promotional effect of Fe on perovskite LaNi_xFe_{1-x}O₃ catalyst for hydrogen production via steam reforming of toluene. **International journal of hydrogen energy**. v. 38, p.5525 -5534, 2013.

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

PAKSOYA, A.I.; CAGLAYANA, S. B.; AKSOYLU, B.A.E. A study on characterization and methane dry reforming performance of Co–Ce/ZrO₂ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 168–169, p. 164–174, 2015.

PECCHI, G.; REYESA, P.; ZAMORAA, R.; CADU, L. FIERRO, J.L.G. Surface properties and performance for VOCs combustion of LaFe_{1-y}Ni_yO₃ perovskite oxides. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 181, p. 905–912, 2008.

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

PHAN, TS; SANE, AR; REGO, V; NZIHOU, SHARROCK, P; GROUSET, D; Hydroxyapatite supported bimetallic cobalt and nickel catalysts for syngas production from dry reforming of methane. **Appl Catal B Environ**. v. 224,;p. 310-21. 2018.

PUOLAKKA, K.J.; JUUTILAINEN, S.; KRAUSE, A. O. I. Combined CO₂ reforming and partial oxidation of n-heptane on noble metal zirconia catalysts. **Catalysis Today**. v. 115, p. 217–221, 2006.

QUINDIMIL, A; -TORRE, U; PEREDA-AYO, B; GONZÁLEZ-MARCOS, J, A; GONZÁLEZ-VELASCOJR. Ni catalysts with La as promoter supported over Y- and BETA- zeolites for CO₂ methanation. **Appl Catal B Environ.**:v.238, p.393-403, 2018.

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

RIDA, K.; PEÑA, M.A.; SASTRE, E.; MARTINEZ-ARIAS, A. Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO₃ perovskite prepared by Pechini method. **Journal of Rare Earths**. v. 30, p. 210–216, 2012.

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

ROSENO, K, T, C;. BRACKMANN, R; SILVA, M, A; SCHMAL, M. Investigation perovskites as catalyst precursors for syngas production by partial oxidation of methane of LaCoO₃, LaFeO₃ and LaCO_{0.5}Fe_{0.5}O₃. **International Journal Of Hydrogen Energy**. v.41, p.18178-18192, 2016.

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

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

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

ŞENER, A.N.; GÜNAY, M.E.; LEB, A.; YILDIRIM, R. Statistical review of dry reforming of methane literature using decision tree and artificial neural network analysis. **Catalysis Today**. v.299 p.289–302, 2018.

SHABBIR, G.; QURESHI, A.H.; K. SAEED, K. Nano-crystalline LaFeO₃ powders synthesized by the citrate–gel method. **Materials Letters**. v. 60, p.3706–3709, 2006.

SHAFAEI, A;IRANKHAH, A; Evaluation of Co-Fe, Cu-Fe, Ni-Al and Ni-Fe mixed oxides in catalytic Combustion of Methane: Comparison study and investigating the effect of preparation method. **Molecular Catalysis**. v.538, p.112989, 2023.

SHARIFI, M; HAGHIGHI, F; RAHMANI, S; KARIMIPOUR. Syngas production via dry reforming of CH₄ over Co- and Cu-promoted Ni/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol-gel methods, **J. Nat. Gas Sci. Eng.** v.21, 993–1004, 2014.

SHEN, Q. Hydrogen production by Co-based bimetallic nano-catalysts and their performance in methane steam reforming. **Petrol Sci Technol**. v.38 p.618-25, 2020.

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

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

SU, Y.J.; PAN, K.L.; CHANG, M.B. Modifying perovskite-type oxide catalyst LaNiO_3 with Ce for carbon dioxide reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**. v .39, p. 4917-4925, 2014.

SUN, L.; TAN, Y.; ZHANG, Q.; XIE, H.; HAN, Y .Combined air partial oxidation and CO_2 reforming of coal bed methane to synthesis gas over co-precipitated Ni-Mg- ZrO_2 catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, p. 12259–12267, 2011.

SUTTHIUMPORN, K.; MANEERUNG, T.; KATHIRASER, Y.; KAWI, S. CO_2 dry-reforming of methane over $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite (M [Bi, Co, Cr, Cu, Fe): Roles of lattice oxygen on C-H activation and carbon suppression. **International Journal of Hydrogen Energy** . v .37, p. 11195–11207, 2012.

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

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

VALDERRAMA, G; KIENNEMANN, A; NAVARRO; GOLDWASSER, M, R;. $\text{LaNi}_1\text{Mn}_2\text{O}_2$ perovskite-type oxides as catalysts precursors for dry reforming of methane. **Appl Catal A Gen**. v.565 p.26-33, 2018.

VELASCO, J.A.; FERNANDEZ, C.B.; LOPEZ, L.; CABRERA,S.B.; BOUTONNET, M.; JÄRÅS, S. Catalytic partial oxidation of methane over nickel and ruthenium

based catalysts under low O_2/CH_4 ratios and with addition of steam. **Fuel** . v. 153, p. 192–201, 2015.

WANG, N.; YU, X.; WANG, Y.; CHU, W.; LIU, M. A comparison study on methane dry reforming with carbon dioxide over $LaNiO_3$ perovskite catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41 and silica carrier. **Catalysis Today**. v. 212, p.98–107, 2013.

WANG, S; NABAVI, S, A; CLOUGH, P, T. Review Article A review on bi/polymetallic catalysts for steam methane reforming. **International Journal Of Hydrogen Energy**. v.48 p.15879-15893, 2023.

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

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

WOLF, M. Thermodynamic assessment of the stability of bulk and nanoparticulate cobalt and nickel during dry and steam reforming of methane. v.30, 18187-97, 2021.

XIANG, X.; ZHAO, L.; TENG, B.; LANG, J.; HU, X.; LI, T.; FANG, Y.; LUO, M.F.; LIN, J. Catalytic combustion of methane on $La_{1-x}Ce_xFeO_3$ oxides. **Applied Surface Science** v. 276, p. 328–332, 2013.

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

YADAV, P; DAS, T. Production of syngas from carbon dioxide reforming of methane by using $LaNi_xFe_{1-x}O_3$ perovskite type catalysts. **International Journal Of Hydrogen energy** . v. 44, p. 1659-1670, 2019.

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

YANG, E.H.; KIM, N.Y.; NOH, Y.S, C.; LIM, S.S.; JUNG, J.S.; LEE, S.J.; GI HOON HONG, G. H.; MOON, J.D. Steam CO₂ reforming of methane over La_{1-x}Ce_xNiO₃ perovskite catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, p. 11831-11839, 2015.

YANG, EH; NOH, YS; RAMESH, LIM ,SS; MOON, DJ. The effect of promoters in La_{0,9} M_{0,1} Ni_{0,5}Fe_{0,5} O₃ (M= Sr, Ca) perovskite catalysts on dry reforming of methane. **Fuel Process Technol.** v.134, 404 -13, 2015.

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

ZHANG, X.; LI, H.; LI, Y.; SHEN, W. Structural Properties and Catalytic Activity of Sr-Substituted LaFeO₃ Perovskite. **Chinese Journal of Catalysis** . v .33, p.1109-1114, 2012.

ZHU, L.; LU, G.; WANG, Y.; GUO, Y.; GUO, Y. Effects of Preparation Methods on the Catalytic Performance of LaMn_{0,8}Mg_{0,2}O₃ Perovskite for Methane Combustion. **Chinese Journal of Catalysis** v. 31, p. 1006–1012, 2010.