



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

MILENA DE SANTANA SANTOS

**PEROVSKITAS BASEADAS EM NÍQUEL, COBALTO E LANTÂNIO  
APLICADAS NA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO E NA  
COMBUSTÃO POR CICLO QUÍMICO**

Salvador

2019

MILENA DE SANTANA SANTOS

**PEROVSKITAS BASEADAS EM NÍQUEL, COBALTO E LANTÂNIO  
APLICADAS NA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO E NA  
COMBUSTÃO POR CICLO QUÍMICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Química da Universidade Federal da Bahia  
como parte dos requisitos necessários à obtenção  
do grau de doutora em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Soraia Teixeira Brandão

Salvador

2019

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

de Santana Santos, Milena  
Perovskitas baseadas em níquel, cobalto e lantânio  
aplicadas na oxidação parcial do metano e na combustão  
por ciclo químico / Milena de Santana Santos. --  
Salvador, 2019.  
202 f. : il

Orientador: Soraia Teixeira Brandão.  
Tese (Doutorado - Química) -- Universidade Federal  
da Bahia, Instituto de Química, 2019.

1. Metano. 2. Perovskitas . 3. Gás de síntese. 4.  
Combustão. 5. Ciclo químico. I. Teixeira Brandão,  
Soraia. II. Título.

MILENA DE SANTANA SANTOS

**PEROVSKITAS BASEADAS EM NÍQUEL, COBALTO E  
LANTÂNIO APLICADAS NA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO  
E NA COMBUSTÃO POR CICLO QUÍMICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de doutora em Química.

Aprovada em 30 de agosto de 2019

**Banca Examinadora**

Soraia Teixeira Brandão – Orientadora \_\_\_\_\_  
Doutora em Engenharia Química pela Università Degli Studi di Milano, Itália  
Universidade Federal da Bahia

Lílian Maria Tosta Simplício Rodrigues \_\_\_\_\_  
Doutora em Química pela Universidade Federal da Bahia  
Universidade Federal da Bahia

Raildo Alves Fiuza Junior \_\_\_\_\_  
Doutor em Química pela Universidade Federal da Bahia  
Universidade Federal da Bahia

Jaime Soares Boaventura Filho \_\_\_\_\_  
Doutor em Engenharia Química pela University of Delaware, EUA  
Universidade Federal da Bahia

Marluce Oliveira da Guarda Souza \_\_\_\_\_  
Doutora em Química pela Universidade Federal da Bahia  
Universidade do Estado da Bahia

## **AGRADECIMENTOS**

À professora Soraia Brandão pela orientação e pelas oportunidades de crescimento profissional.

Aos professores Luciana Lisi e Stefano Cimino pelos conhecimentos compartilhados e pela oportunidade de estágio no CNR.

Ao CNPq e a Capes pela bolsa concedida.

Ao professor Fábio Bellot e a Raimundo Crisóstomo, do Instituto Nacional de Tecnologia, pelos testes catalíticos de longa duração.

À professora Maria da Graça Rocha e a Pascal Bargiela pelas análises de XPS.

Ao LAMUME pelas análises de MEV.

Ao Laboratório Ibérico Internacional de Nanotecnologia pelas análises de TEM-EDX.

A banca examinadora.

Aos membros do CNR por todo apoio e amizade.

A meus pais, Joselito e Maria, pela educação e incentivo. Aos meus irmãos, Miriane e Josuel, por todo o apoio.

Obrigada!

SANTOS, MILENA DE SANTANA. Perovskitas baseadas em níquel, cobalto e lantânio aplicadas na oxidação parcial do metano e na combustão por ciclo químico. 202 f. il. 2019. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

## RESUMO

Perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$ ) foram estudados na oxidação parcial do metano (OPM), na oxidação total (combustão) por ciclo químico e na combustão catalítica do metano. Estas amostras foram sintetizadas pelo método citrato e caracterizadas por diferentes métodos, tais como DRX, área específica pelo método BET, TPR- $\text{H}_2$ , TPSR- $\text{CH}_4$ , TPD- $\text{O}_2$ , TPO, XPS, TEM-EDX, MEV, TGA, espectroscopia Raman, foram avaliadas por meio da TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (OPM e combustão catalítica do metano) e por testes catalíticos em diferentes condições. Na OPM, os resultados principais indicam que o mecanismo de transformação dos óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,2$  e  $0,5$ ) sob atmosfera de  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  é dependente da composição do óxido e das condições de pré-tratamento. Com a amostra ( $x = 0,5$ ), independente da realização do prévio tratamento com  $\text{H}_2$ , foram notadas evidências da formação de fases intermediárias  $\text{La}_2\text{BO}_4$  ( $\text{B} = \text{Ni}$  e  $\text{Co}$ ). No entanto, com a amostra ( $x = 0,2$ ) o mecanismo envolve a formação das fases espinélio ( $\text{La}_2\text{BO}_4$ ) apenas na condição em que não houve o pré-tratamento com  $\text{H}_2$ . Em todos os experimentos, as alterações de fases dos óxidos ( $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  e  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ ) sob atmosfera de  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  resultaram no sistema  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ . A realização dos testes catalíticos em diferentes condições com a amostra ( $x = 0,2$ ) sugeriu que o pré-tratamento com  $\text{H}_2$  favorece a obtenção do gás de síntese numa razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  mais próxima do valor teórico (2) quando comparado ao pré-tratamento realizado com a mistura reacional ( $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ ). Durante os testes não foram observados indícios de desativação dos catalisadores, mas a reação da OPM contribuiu para a formação de carbono grafítico sobre estes materiais. O óxido  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  apresentou melhor desempenho durante os testes de combustão por ciclo químico. Nestes testes, as amostras ( $x = 0,5$  e  $1,0$ ) apresentaram uma menor propensão a desativação decorrente da formação de coque. Dentre estas amostras ( $x = 0,5$  e  $1,0$ ), a  $0,5$  conduziu a completa redução em um menor tempo. A inserção do cobalto melhorou a capacidade de regeneração dos catalisadores. Na combustão catalítica do metano, todas as amostras foram ativas, verificou-se que a adição de cobalto contribuiu para a obtenção de um catalisador mais estável.

**PALAVRAS-CHAVE:** metano; perovskitas; gás de síntese; combustão; ciclo químico.

## ABSTRACT

Perovskite with composition  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.0, 0.2, 0.5, 1.0$ ) were studied in the partial oxidation of methane (POX), in the total oxidation (combustion) by chemical looping and in the catalytic combustion of methane. These samples were synthesized by the citrate method and characterized by different methods, such as XRD, specific area by the BET method, TPR- $\text{H}_2$ , TPSR- $\text{CH}_4$ , TPD- $\text{O}_2$ , TPO, XPS, TEM-EDX, SEM, TGA, Raman spectroscopy were evaluated by TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (POX and combustion of methane) and by long term tests under different conditions. In POX, the main results indicate that the mechanism of transformation of oxides  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.2$  and  $0.5$ ) under atmosphere of  $\text{CH}_4$  and  $\text{O}_2$  is dependent on the oxide composition ( $x = 0.2$  and  $0.5$ ) and pretreatment conditions. The sample ( $x = 0.5$ ), independent of previous  $\text{H}_2$  treatment, evidence of the formation of intermediate phases  $\text{La}_2\text{BO}_4$  ( $\text{B} = \text{Ni}$  and  $\text{Co}$ ) was noted. However, with the sample ( $x = 0.2$ ) the mechanism involves the formation of the spinel phases ( $\text{La}_2\text{BO}_4$ ) only in the condition that there was no pretreatment with  $\text{H}_2$ . In all experiments, the phase changes of the oxides ( $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  and  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ ) under atmosphere of  $\text{CH}_4$  and  $\text{O}_2$  resulted in the  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$  system. The performance of the catalytic tests in different conditions with the sample ( $x = 0.2$ ) suggested that the pretreatment with  $\text{H}_2$  favors the synthesis gas at a  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio closer to the theoretical value (2) when compared to the pre-treatment treatment with the reaction mixture ( $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ ). During the tests no evidence of catalyst deactivation was observed, but the reaction of POX contributed to the formation of graphite carbon on these materials. The  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  oxide showed better performance during the chemical cycle combustion tests. This sample led to the complete reduction in a shorter time as well as showed less susceptibility to deactivation due to the formation of coke. In these tests, the samples ( $x = 0.5$  and  $1.0$ ) were less prone to deactivation due to coke formation. Among these samples ( $x = 0.5$  and  $1.0$ ),  $0.5$  led to complete reduction in a shorter time. The insertion of cobalt improved the regeneration capacity of the catalysts. In the catalytic combustion of methane, all samples were active. It was verified during the study, that the addition of cobalt contributed to obtain a more stable catalyst.

**KEYWORDS:** methane; perovskites; syngas; combustion; chemical looping.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	18
1.1	OBJETIVOS	24
1.1.1	<b>Geral</b>	24
1.1.2	<b>Específicos</b>	24
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	26
2.1	GÁS NATURAL	27
2.2	PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DO GÁS NATURAL	28
2.2.1	<b>Oxidação parcial do metano (OPM)</b>	29
2.2.1.1	PROCESSOS DE DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES	33
2.2.1.2	CATALISADORES EMPREGADOS NA OPM	35
2.3	PEROVSKITAS	36
2.3.1	<b>Métodos de preparação dos óxidos perovskita</b>	39
2.3.2	<b>Perovskitas como precursores catalíticos na OPM</b>	40
2.4	PRODUÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DO GÁS NATURAL	42
2.4.1	<b>Catalisadores aplicados na combustão do metano</b>	43
2.4.2	<b>Combustão do metano sobre óxidos perovskita</b>	45
2.5	PROCESSO DE CICLO QUÍMICO ( <i>CHEMICAL LOOPING</i> )	48
2.5.1	<b>Combustão por ciclo químico (<i>chemical looping combustion</i>)</b>	50
2.5.2	<b>Reforma por ciclo químico (<i>chemical looping reforming</i>)</b>	52
2.5.3	<b>Transportadores de oxigênio (<i>oxygen carriers</i>)</b>	54
2.5.4	<b>Perovskitas aplicadas na combustão por ciclo químico</b>	59
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	62
3.1	SÍNTESE	63
3.1.1	<b>Óxidos <math>\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3</math></b>	63
3.1.2	<b>Catalisador <math>\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	64
3.2	CARACTERIZAÇÃO	65
3.2.1	<b>Difração de raios X (DRX)</b>	65



<b>3.2.2</b>	<b>Fluorescência de raios X</b>	<b>66</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Área superficial específica (método BET)</b>	<b>67</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>)</b>	<b>67</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Reação superficial à temperatura programada com CH<sub>4</sub> (TPSR-CH<sub>4</sub>)</b>	<b>68</b>
<b>3.2.6</b>	<b>Reação superficial à temperatura programada (TPSR-CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>)</b>	<b>69</b>
<b>3.2.7</b>	<b>Ciclos TPR/TPO</b>	<b>70</b>
<b>3.2.8</b>	<b>Dessorção de oxigênio à temperatura programada (TPD-O<sub>2</sub>)</b>	<b>70</b>
<b>3.2.9</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	<b>71</b>
<b>3.2.10</b>	<b>Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)</b>	<b>71</b>
<b>3.2.11</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</b>	<b>72</b>
<b>3.2.12</b>	<b>Teste catalítico de longa duração (OPM)</b>	<b>73</b>
<b>3.2.13</b>	<b>Teste catalítico (combustão do metano por ciclo químico)</b>	<b>74</b>
<b>3.2.14</b>	<b>Análise termogravimétrica (TGA)</b>	<b>76</b>
<b>3.2.15</b>	<b>Espectroscopia Raman</b>	<b>76</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>77</b>
<b>4.1</b>	<b>DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)</b>	<b>76</b>
<b>4.2</b>	<b>FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)</b>	<b>80</b>
<b>4.3</b>	<b>ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA PELO MÉTODO BET</b>	<b>80</b>
<b>4.4</b>	<b>REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H<sub>2</sub>)</b>	<b>81</b>
<b>4.5</b>	<b>OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO</b>	<b>84</b>
<b>4.5.1</b>	<b>Reação superficial à temperatura programada com CH<sub>4</sub> (TPSR-CH<sub>4</sub>)</b>	<b>84</b>
<b>4.5.2</b>	<b>Reação superficial à temperatura programada (TPSR-OPM)</b>	<b>88</b>
<b>4.5.3</b>	<b>Difração de raios X com variação de temperatura sob atmosfera de CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub></b>	<b>96</b>
<b>4.5.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM-EDX)</b>	<b>104</b>
<b>4.5.5</b>	<b>Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)</b>	<b>108</b>
<b>4.5.6</b>	<b>Avaliação catalítica (OPM)</b>	<b>112</b>
<b>4.5.7</b>	<b>Caracterização pós-teste catalítico (OPM)</b>	<b>118</b>

4.6	COMBUSTÃO POR CICLO QUÍMICO ( <i>CHEMICAL LOOPING COMBUSTION</i> )	121
4.6.1	Dessorção de oxigênio à temperatura programada (TPD-O <sub>2</sub> )	122
4.6.2	Ciclos TPR/TPO	124
4.6.3	Reação superficial à temperatura programada com CH <sub>4</sub> (TPSR-CH <sub>4</sub> )	132
4.6.4	Oxidação à temperatura programada pós TPSR-CH <sub>4</sub>	138
4.6.5	Difração de raios X com variação de temperatura	141
4.6.6	Teste catalítico (combustão por ciclo químico)	147
4.6.7	Difração de raios X após reação de combustão por ciclo químico	162
4.6.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	165
4.7	COMBUSTÃO CATALÍTICA DO METANO	167
4.7.1	Reação superficial à temperatura programada (TPSR-CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> )	167
5	CONCLUSÕES	171
	REFERÊNCIAS	176

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** Representação do processo de redução de óxidos do tipo perovskita. 21
- Figura 2.1** Princípio da oxidação parcial do metano (Adaptado de Velasco, 2015). 30
- Figura 2.2** Estrutura ideal da perovskita  $ABO_3$ . Cátion A (esfera em verde), cátion B (esfera branca) e ânions oxigênio (esfera vermelha). (Wikimedia Commons, 2011). 37
- Figura 2.3** Conversão de  $CH_4$  em função da temperatura (a) e seletividades a  $H_2$  e  $CO$  (b) em função da temperatura sobre  $LaNi_{1-x}Co_xO_3$  (Adaptado de ARAUJO et al., 2005). 40
- Figura 2.4** Perfil de conversão de metano em função do tempo (h) da reação de oxidação parcial do metano sobre os catalisadores a  $750^\circ C$  (Adaptado de SILVA et al., 2011). 41
- Figura 2.5** Conversão de metano ( $CH_4$ ) e seletividade a monóxido de carbono ( $CO$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ) sobre 50 mg do óxido  $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$  em função da razão  $CH_4/O_2$  a  $900^\circ C$  (Adaptado de MORALES et al., 2014). 42
- Figura 2.6** Perfil da curva de conversão versus temperatura da combustão catalítica (LEE & TRIMM (1995) apud DOMINGOS (2008)). 43
- Figura 2.7.** Estrutura cristalina de um hexaaluminato substituído por Mn (JANG et al., 1999; FORZATTI, 2003; SIMPLÍCIO, 2005). 45
- Figura 2.8** Mecanismo de reação da oxidação total do metano sobre perovskitas segundo o mecanismo MvK (Adaptado de YANG e GUO, 2018). 48
- Figura 2.9** Três possíveis configurações de reator para os processos de ciclo químico: (a) reatores de leito fluidizado interconectados; (b) Reatores de leito fixo alternados; (c) Reator rotativo. (Adaptado de TANG et al., 2015). 49
- Figura 2.10** Esquema do processo de combustão por ciclo químico (Adaptado de Adánez e Abad, 2019). 51
- Figura 2.11** Representação da reforma por ciclo químico (Adaptado de Adaptado de Luo et al., 2014). 53
- Figura 2.12** Capacidade de transporte de oxigênio,  $R_o$ , para diferentes sistemas redox (Adaptado de ADANEZ et al., 2012). 58

- Figura 3.1** Unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas, utilizada nos experimentos à temperatura programada. Fonte: RODRIGUES, 2009. 68
- Figura 3.2** Analisador térmico associado a um espectrômetro IR, Lisi (2017). 75
- Figura 4.1** Difratoformas dos precursores com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinaos a 800 °C): (a) Intervalo de 10-80 ° (velocidade 2 ° min<sup>-1</sup>); (b) Intervalo de 34-46° (velocidade 0,2 ° min<sup>-1</sup>). 79
- Figura 4.2** Difrção de raios X para os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  calcinaos a 1000 °C. 80
- Figura 4.3** Perfis de redução com hidrogênio das amostras  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinaos a 800 °C). 84
- Figura 4.4** Perfis de redução à temperatura programada em função da temperatura para os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0) calcinaos a 1000 °C. 85
- Figura 4.5** Perfil de reação com metano da amostra  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$  obtida após tratamento de redução com  $\text{H}_2$  a partir do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ . 87
- Figura 4.6** Diagrama de orbital molecular do metano (adaptado de Bleam, 2012). 89
- Figura 4.7** Perfis de TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (OPM) dos sistemas  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$  obtidos após tratamento de redução com  $\text{H}_2$  a partir das perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ , respectivamente. 91
- Figura 4.8** Perfis de TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (OPM) dos sistemas  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$  obtidos após tratamento de redução com  $\text{H}_2$  das perovskitas  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  e  $\text{LaCoO}_3$ , respectivamente. 92
- Figura 4.9** Perfis de TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (OPM) dos sistemas  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sem o prévio tratamento de redução com  $\text{H}_2$ . 94
- Figura 4.10** Perfis de TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (OPM) dos sistemas  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  e  $\text{LaCoO}_3$  sem o prévio tratamento de redução com  $\text{H}_2$ . 95
- Figura 4.11** Difrção de raios X *in situ* com variação de temperatura sob atmosfera de  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  da amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  após tratamento de redução com  $\text{H}_2$ . 100
- Figura 4.12** Difrção de raios X *in situ* com variação de temperatura sob atmosfera de  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  da amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  sem o prévio tratamento de redução. 101

- Figura 4.13** Difração de raios X *in situ* com variação de temperatura sob atmosfera de CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> da amostra LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> após tratamento de redução hidrogênio. 103
- Figura 4.14** Difração de raios X *in situ* com variação de temperatura sob atmosfera de CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> da amostra LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> sem o prévio tratamento de redução hidrogênio. 104
- Figuras 4.15** Micrografias TEM da amostra LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> previamente tratada com hidrogênio H<sub>2</sub> (a) e (b) e com uma mistura de CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> (c). 105
- Figura 4.16** Análises de EDX da amostra LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> tratada com a mistura de CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>: (a) microscopia da amostra analisada; (b) mapeamento de Co; (c) Ni; (d) La e (e) O; (f) espectro de EDX de (a); (g) espectro de EDX de (h); (h) Quantificação de Cliff-Lorimer feita da partícula indicada pela seta. 107
- Figura 4.17** Análises de EDX da amostra LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> tratada com H<sub>2</sub>: (a) microscopia da amostra analisada; (b) mapeamento de Co; (c) Ni; (d) La e (e) O; (f) espectro de EDX de (a); (g) espectro de EDX de (h); (h) Quantificação de Cliff-Lorimer feita da partícula indicada pela seta. 108
- Figura 4.18** Espectros de alta resolução na região do O 1s: (I) LaNiO<sub>3</sub> e Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (reduzida-passivada); (II) LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> e Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (reduzida-passivada). 111
- Figura 4.19** Espectros de XPS na região La 3d-Ni 2p para as amostras: (1) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (2) Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (reduzida-passivada); (3) LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> antes da redução. 112
- Figura 4.20** Representação das alterações de fases observadas em função das diferentes condições de pré-tratamento. 116
- Figura 4.21** Conversão de metano (a) e seletividade a H<sub>2</sub> (b) em função do tempo (min) da reação de OPM sobre os catalisadores (Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtidos por meio de diferentes condições de pré-tratamento de redução do óxido LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0,2). 117
- Figura 4.22** Selevidade a CO (a) e a razão H<sub>2</sub>/CO (b) em função do tempo (min) da reação de OPM sobre os catalisadores (Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtidos por meio de diferentes condições de pré-tratamento de redução do óxido LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0,2). 118
- Figura 4.23** Selevidade a CO<sub>2</sub> em função do tempo (min) da reação de OPM sobre os catalisadores (Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtidos por meio de diferentes condições de pré-tratamento de redução do óxido LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0,2). 119

- Figura 4.24** Curvas termogravimétricas sob atmosfera oxidante dos catalisadores  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$  após os testes catalíticos sob diferentes condições de pré-tratamento. 120
- Figura 4.25** Espectro Raman para o catalisador  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,2$ ) após o teste catalítico de longa duração (OPM), amostra previamente tratada com  $\text{H}_2$ . 122
- Figura 4.26** Espectro Raman para o catalisador  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,2$ ) após o teste catalítico de longa duração (OPM), amostra reduzida com  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ . 122
- Figura 4.27** Perfis de dessorção de oxigênio à temperatura programada do óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinaados a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) em função da temperatura e do tempo. 124
- Figura 4.28** Perfis de redução e oxidação à temperatura programada para os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $T_{\text{calcinação}} = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ): (a)  $x = 0,0$ ; (b)  $x = 0,2$ . 127
- Figura 4.29** Perfis de redução e oxidação à temperatura programada para os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $T_{\text{calcinação}} = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ): (a)  $x = 0,5$ ; (b)  $x = 1,0$ . 128
- Figura 4.30** Perfis de redução à temperatura programada para os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0$  e  $0,2$ ) durante o segundo ciclo de redução. 130
- Figura 4.31** Perfis de oxidação à temperatura programada em função da temperatura para os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  calcinaados a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . 131
- Figura 4.32** Perfis de TPSR- $\text{CH}_4$  sobre os óxidos: (a)  $\text{LaNiO}_3$ ; (b)  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ . 134
- Figura 4.33** Perfis de TPSR- $\text{CH}_4$  sobre os óxidos: (a)  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ; (b)  $\text{LaCoO}_3$ . 135
- Figura 4.34** Oxidação à temperatura programada para os catalisadores reduzidos ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ ) após os experimentos de TPSR- $\text{CH}_4$ : (a)  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$  e (b)  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{La}_2\text{O}_3$ . 140
- Figura 4.35** Difração de raios X *in situ* com variação de temperatura da amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  ( $T_{\text{calcinação}} = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) sob atmosfera de  $\text{CH}_4$  (1ª etapa do processo de ciclo químico). 143
- Figura 4.36** Difração de raios X *in situ* com variação de temperatura da amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  ( $T_{\text{calcinação}} = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) sob atmosfera de ar sintético pós redução com metano (2ª etapa do processo de ciclo químico). 145

- Figura 4.37** Difração de raios X *in situ* com variação de temperatura da amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  ( $T_{\text{calcinação}} = 1000\text{ °C}$ ) sob atmosfera de  $\text{CH}_4$  (1ª etapa do processo de ciclo químico). 147
- Figura 4.38** Difração de raios X *in situ* com variação de temperatura da amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sob atmosfera de ar sintético pós redução com metano (2ª etapa do processo de ciclo químico). 148
- Figura 4.39** Alteração da massa do catalisador durante reações cíclicas com metano e ar sintético. 149
- Figura 4.40** Efeito da temperatura na etapa de redução do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  com metano durante o primeiro ciclo. 150
- Figura 4.41** Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  durante o primeiro ciclo redox com 5% metano (10 min) e ar sintético (10 min) na temperatura de 800 °C. 151
- Figura 4.42** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  para dez (10) ciclos redox com 5% metano (10 min) e ar sintético (10 min) nas temperaturas de 700 °C; (II) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o primeiro ciclo redox a 700 °C. 153
- Figura 4.43** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  para dez (10) ciclos redox com 5% metano (10 min) e ar sintético (10 min) nas temperaturas de 800 °C; (II) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o primeiro ciclo redox a 800 °C. 154
- Figura 4.44** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  para dez (10) ciclos redox com 5% metano (10 min) e ar sintético (10 min) nas temperaturas de 850 °C; (II) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o 1º ciclo redox a 850 °C. 155
- Figura 4.45** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  para dez (10) ciclos redox com 5% metano (10 min) e ar sintético (10 min) nas temperaturas de 950 °C; (II) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o 1º ciclo redox a 950 °C. 156
- Figura 4.46** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNiO}_3$  para oito (8) ciclos redox com 5% metano (4 min) e ar sintético (7 min) nas temperaturas de 950 °C; (II) Ampliação 158

da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o 1º ciclo redox a 950 °C.

**Figura 4.47** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  para oito (8) ciclos redox com 5% metano (4 min) e ar sintético (7 min) nas temperaturas de 950 °C; (II) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o 1º ciclo redox a 950 °C. 159

**Figura 4.48** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  para oito (8) ciclos redox com 5% metano (4 min) e ar sintético (7 min) nas temperaturas de 950 °C; (II) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o 1º ciclo redox a 950 °C. (IV) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 2º ciclo; (V) Espectros de infravermelho obtidos durante o 2º ciclo redox a 950 °C. 160

**Figura 4.49** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaCoO}_3$  para oito (8) ciclos redox com 5% metano (4 min) e ar sintético (7 min) nas temperaturas de 950 °C; (II) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o 1º ciclo redox a 950 °C. 161

**Figura 4.50** Formação de carbono sobre os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  durante os ciclos redox com (5% v/v) metano (4 min) e ar sintético (7 min) a 950 °C. 162

**Figura 4.51** Difração de raios X após os oito ciclos redox durante a reação de combustão por ciclo químico dos óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ . 163

**Figura 4.52** MEV para os óxidos  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  após a etapa da calcinação. 166

**Figura 4.53** MEV para os óxidos  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  após oitos ciclos redox. 167

**Figura 4.54** Conversão de metano em função da temperatura (°C) durante a oxidação total do metano sobre os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $T_{\text{calcinação}} = 1000$  °C) e  $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (referência). 169

**Figura 4.55** Ciclos de TPSR sobre os catalisadores  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  ( $T_{\text{calcinação}} = 1000$  °C) na oxidação total do metano 170



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> Alguns dos possíveis íons metálicos para a estrutura $ABO_3$ (TANABE, 2006).	37
<b>Tabela 2.2</b> Entalpia de reação padrão ( $\Delta H_r^0$ ) para reações de oxidação e redução de diferentes transportadores de oxigênio. Os dados $\Delta H_r^0$ são referentes a reação química balanceada para 1 mol de $CH_4$ , $CO$ , $C$ ou $O_2$ e são expressos em $kJ\ mol^{-1}$ (ADANEZ et al., 2012).	59
<b>Tabela 3.1</b> Descrição dos reagentes utilizados na síntese dos precursores.	63
<b>Tabela 3.2</b> Graus de substituição, óxidos sintetizados e os catalisadores aplicados em cada reação (OPM, combustão por ciclo químico e combustão catalítica do metano).	64
<b>Tabela 3.3.</b> Descrição das etapas realizadas durante os testes preliminares da combustão do metano por ciclo químico.	75
<b>Tabela 4.1</b> Fases cristalinas identificadas por DRX e tamanho médio do cristal $ABO_3$ a $800\ ^\circ C$ .	79
<b>Tabela 4.2</b> Parâmetros de célula, sistema cristalino e grupo espacial obtidos para os óxidos $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ (calcinaados a $1000\ ^\circ C$ ).	81
<b>Tabela 4.3</b> Fases cristalinas identificadas por DRX e tamanho médio do cristal $ABO_3$ calcinaados a $1000\ ^\circ C$ .	81
<b>Tabela 4.4</b> Composição química dos precursores $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ .	82
<b>Tabela 4.5</b> Área superficial específica dos precursores $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ calcinaados a $800\ ^\circ C$ , dos respectivos catalisadores obtidos por meio do tratamento de redução ( $H_2$ ) e dos óxidos $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ calcinaados a $1000\ ^\circ C$ .	83
<b>Tabela 4.6</b> Temperatura inicial relativa a decomposição de $CH_4$ durante os experimentos de TPSR- $CH_4$ para os óxidos previamente reduzidos com $H_2$ ( $Ni_{1-x}Co_x/La_2O_3$ ).	88
<b>Tabela 4.7</b> Temperaturas relacionadas à combustão do metano (1ª etapa), ao consumo total de oxigênio e a produção do gás de síntese (2ª etapa) durante os experimentos de TPSR-OPM sobre as amostras reduzidas ( $Ni_{1-x}Co_x/La_2O_3$ ) e oxidadas ( $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ ).	97

<b>Tabela 4.8</b> Tamanho médio dos cristais de níquel e cobalto para o catalisador $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$ obtido após o tratamento de redução do óxido $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ com $\text{H}_2$ e com $\text{CH}_4$ e $\text{O}_2$ .	104
<b>Tabela 4.9</b> Energia de ligação e concentração atômica (%) dos óxidos $\text{LaNiO}_3$ e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ antes do tratamento de redução com $\text{H}_2$ e $\text{NiO}$ (referência).	110
<b>Tabela 4.10</b> Energia de ligação e concentração atômica (%) dos óxidos $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$ após tratamento de redução com $\text{H}_2$ e $\text{La}_2\text{O}_3$ (referência).	110
<b>Tabela 4.11</b> Conversão de $\text{CH}_4$ , seletividades a $\text{H}_2$ , $\text{CO}$ e $\text{CO}_2$ durante os testes catalíticos da OPM com os catalisadores $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ obtidos através tratamento de redução com $\text{H}_2$ dos óxidos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$ .	114
<b>Tabela 4.12</b> Quantidade de oxigênio dessorvida durante os experimentos de TPD- $\text{O}_2$ .	125
<b>Tabela 4.13</b> Porcentagem de redução e oxidação durante as análises de TPR e TPO.	133
<b>Tabela 4.14</b> Temperaturas de formação de $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CO}$ e $\text{H}_2$ medidas durante os experimentos de TPSR- $\text{CH}_4$ .	137
<b>Tabela 4.15</b> Áreas sob os picos relativos a produção de $\text{CO}_2$ .	142
<b>Tabela 4.16</b> Fases identificadas dos óxidos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ após a etapa da calcinação ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) e após a reoxidação durante o processo de ciclo químico.	164
<b>Tabela 4.17</b> Tamanho médio dos cristal $\text{ABO}_3$ calculados através da equação de Scherrer antes e após os testes de ciclo químico a $950\text{ }^\circ\text{C}$ .	165
<b>Tabela 4.18</b> Temperaturas de isoconversão ( $T_{10\%}$ ) obtidas a partir dos catalisadores $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ calcinados a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ juntamente com o catalisador $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (referência).	169

Capítulo 1

**Introdução**

A busca por fontes alternativas ao petróleo tem motivado estudos no sentido de propor processos que sejam ambientalmente amigáveis (FADIRAN et al., 2019). Assim, o desenvolvimento de metodologias que apliquem o gás natural torna-se uma opção interessante, seja o empregando como fonte de energia bem como na fabricação de produtos de elevado valor agregado. Além de ser considerado um fonte de energia limpa, o gás natural pode ser encontrado em diversas reservas em todo o planeta.

O gás natural é uma mistura cuja composição varia em função da região em que for produzido, consistindo em grande parte de metano associado a outros gases como etano e propano (FARAMAWY et al., 2016). Além desses compostos, também é possível observar em algumas reservas a presença de outros componentes, a exemplo do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e do sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) (ABDOLAHI-MANSOORKHANI e SEDDIGHI, 2019).

A grande quantidade de reservas de gás natural tem incentivado a indústria a investir na transformação do gás natural em produtos mais valiosos ou mais fáceis de serem transportados. Apesar de existir tecnologia suficiente para a construção de plantas industriais baseadas na transformação direta do metano em metanol e em outros compostos de maior valor agregado (etileno e etano) (LI et al., 2011; KARAKAYA e KEE, 2016; ZAKARIA e KAMARUDIN, 2016), devido aos fatores econômicos somados aos baixos rendimentos do processo em uma única etapa, os processos utilizados ainda ocorrem pela rota indireta, ou seja, por intermédio da formação do gás de síntese (*syngas*).

O gás de síntese corresponde a uma mistura de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) nas mais diversas proporções (MUJEEBU, 2016). Esta mistura, posteriormente, pode ser utilizada como matéria prima na obtenção de hidrogênio puro, amônia, ureia, metanol, dimetiléter e outros combustíveis líquidos pela rota GTL (*gas to liquid*) (MOHANTY et al., 2011; ATEKA et al., 2016; SU et al., 2016).

A produção do gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) a partir do gás natural (metano) é tradicionalmente realizada por meio da reforma a vapor, Equação 1.1, (GANGADHARAN et al., 2012; KAREMORE et al., 2016). Entretanto, nas últimas décadas, tem havido grande interesse no desenvolvimento de processos alternativos para obtenção de gás de síntese a partir do gás natural. Dentre estes processos, tem-se a oxidação parcial catalítica do metano, Equação 1.2.



A oxidação parcial do metano (OPM) é uma reação exotérmica, favorecida pela termodinâmica e, sob temperatura em torno de 750-800 °C, com um catalisador adequado, possibilita uma elevada conversão do metano e boas seletividades a H<sub>2</sub> e CO. Além disso, a OPM permite a obtenção do gás síntese em uma razão molar H<sub>2</sub>/CO igual a dois, razão adequada para ser utilizada na obtenção do metanol e na síntese de Fischer-Tropsch (MORALES et al., 2014; ZHAO et al., 2014; ROSENO et al., 2016).

A desvantagem ligada ao processo para a sua aplicação em escala industrial está associada a corrente de oxigênio: se a reação for alimentada com ar, o processo requer uma unidade de separação do ar, do gás de síntese formado, o que implica em aumento significativo nos custos do processo. Por outro lado, se a reação for alimentada com oxigênio puro (o que ocorre mais frequentemente) será necessária uma unidade de separação do oxigênio do ar, antes da alimentação no reator (MIHAI et al., 2012).

Dentre as soluções que permitem minimizar os custos com a separação do ar, na OPM, há o processo que envolve o “ciclo químico” (*chemical looping*), também muito interessante e bastante estudado nos últimos anos, em especial na combustão e sequestro de carbono (CO<sub>2</sub>) (FRICK et al., 2016).

A expressão “ciclo químico” refere-se aos processos cíclicos que utilizam um material sólido como transportador de oxigênio (*oxygen carrier*). O processo se baseia na transferência de oxigênio a partir de uma fonte de oxigênio gasoso (normalmente ar) para o combustível (ADÁNEZ e ABAD, 2019). Os transportadores de oxigênio (catalisadores) possuem o oxigênio necessário para a conversão do combustível. Durante o processo, o combustível é oxidado, simultaneamente o transportador de oxigênio é reduzido. Após a redução, os sólidos são reoxidados antes do início do novo ciclo (TANG et al., 2015). Este procedimento evita o contato direto entre o combustível e o oxigênio gasoso (ar) (SONG e SHEN, 2018), o que elimina a presença do nitrogênio (N<sub>2</sub>) no efluente (JING et al., 2013; TANG et al., 2015; PROTASOVA e SNIJKERS, 2016).

A tecnologia ciclo químico pode ser utilizada com a finalidade de produzir hidrogênio e monóxido de carbono: nesta situação o processo é denominado de reforma por ciclo químico, do inglês *chemical looping reforming* (WANG et al., 2019).

Geralmente os catalisadores empregados na oxidação parcial do metano são baseados nos metais nobres (Pd, Rh, Ru, Pt, Ir) e nos metais de transição (Ni, Co, Fe) (KADDECHE et al., 2017). Os metais nobres apresentam excelente desempenho (atividade e seletividade) com pouca tendência à desativação; no entanto sua aplicação é limitada, por conta do elevado custo associado (LIMA et al., 2007; KADDECHE et al., 2017). Os metais de transição do grupo VIII (Fe, Ni, Co), por sua vez, são ativos e apresentam baixo custo. Esses catalisadores quando aplicados nesta reação são mais suscetíveis à desativação que os metais nobres, devido à formação de coque em sua superfície (GUO et al., 2004) e a sinterização dos sítios ativos (KADDECHE et al., 2017).

Dentre as alternativas para minimizar a desativação associada a deposição de coque tem-se a utilização de catalisadores que possibilitem uma boa dispersão da fase ativa (GUO et al., 2004). Portanto, a utilização de precursores catalíticos tipo perovskita ( $ABO_3$ ) torna-se uma alternativa adequada, uma vez que este material permite uma elevada dispersão do metal ( $B^0$ ) quando submetido à atmosfera redutora (LIMA e ASSAF, 2007), conforme ilustra a Figura 1.1. O termo precursor é empregado, pois a partir do composto perovskita é possível obter uma estrutura ativa, o catalisador, para a reação em estudo (OPM).

**Figura 1.1** Representação do processo de redução de óxidos do tipo perovskita.

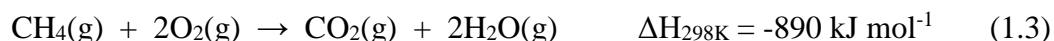


Fonte: própria (2019)

Perovskitas são óxidos mistos de fórmula geral  $ABO_{3\pm\delta}$ , em que o cátion representado por A corresponde a um lantanídeo, metal alcalino ou alcalino terroso, enquanto que o cátion representado por B, de pequeno tamanho, equivale a um metal de transição. A estrutura perovskita estabiliza uma grande variedade de composições (STEIGER et al., 2019), visto que possibilita a substituição parcial do cátion A e/ou B por outros cátions (AGÜERO et al., 2015) a fim de obter materiais com boa estabilidade

térmica e elevada atividade catalítica (PEÑA e FIERRO, 2001; MORALES et al., 2014). No atual trabalho, empregou-se perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  na OPM.

Como mencionado anteriormente, um dos possíveis aproveitamentos do gás natural (metano) é a geração de energia (YU et al., 2019). Esta aplicação envolve a combustão do metano ( $\text{CH}_4$ ) utilizando oxigênio ( $\text{O}_2$ ), processo em que a razão  $[\text{CH}_4]/[\text{O}_2]$  equivale a 0,5, conforme representado na Equação 1.3.



A reação de combustão do metano (oxidação total) é bastante exotérmica e possui uma elevada capacidade de gerar energia quando comparada a oxidação de outros combustíveis, tais como o n-decano e o carvão. Enquanto a combustão de metano libera 890 kJ por mol de  $\text{CO}_2$  produzido, os valores correspondente para o n-decano e o carvão (grafite), por exemplo, são de 678 e 393  $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectivamente (THEVENIN et al., 2002).

Outra vantagem é que o gás natural contém uma baixa concentração de compostos sulfurados, o que contribui para uma menor formação dos óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) (PIRES et al., 2018), também nocivos ao meio ambiente. Além disso, a combustão do metano emite uma menor quantidade de particulados (hidrocarbonetos não queimados) quando comparado ao diesel e a gasolina (PIRES et al., 2018). Esses fatores justificam o fato do gás natural ser considerado uma fonte de energia limpa.

Embora a combustão do metano produza uma menor quantidade de poluentes quando relacionada a combustão de outros compostos, a sua rota convencional continua a emitir poluentes, como os  $\text{NO}_x$  (HUANG et al., 2018), o monóxido de carbono (CO) e os hidrocarbonetos não queimados (*unburned hydrocarbons*, UHC) (FAN et al., 2018). Neste contexto, surge a necessidade de desenvolver catalisadores que sejam ativos para este processo, permitindo assim uma combustão efetiva a temperaturas inferiores ao método convencional, favorecendo a diminuição das emissões dos  $\text{NO}_x$ , CO e hidrocarbonetos residuais.

O processo de combustão do metano apresenta como desvantagem a liberação de dióxido de carbono, gás que está relacionado com a intensificação do aquecimento global (BENDONI et al., 2018). Uma medida possível para contornar esta desvantagem é a aplicação do processo de ciclo químico (*chemical looping*) (DENG et al., 2019).

Dentre os possíveis processos por ciclo químico, tem-se a combustão por ciclo químico, do inglês *Chemical Looping Combustion* (CLC) (ADÁNEZ e ABAD, 2019). A aplicação tem com finalidade a geração de energia e produz uma mistura de dióxido de carbono e vapor d'água. Em seguida, esses produtos podem ser separados: a água produzida é condensada, o que possibilita a obtenção de CO<sub>2</sub> puro. O CO<sub>2</sub> produzido pode ser usado como reagente industrial bem como ser capturado para posterior armazenamento geológico (MENDIARA et al., 2018).

Um dos desafios associados as tecnologias do ciclo químico é a seleção dos transportadores de oxigênio (catalisadores), visto que estas espécies são responsáveis pelo transporte do oxigênio entre o reator de ar e o reator do combustível (ZHAO et al., 2014). Os transportadores de oxigênio mais aplicáveis nos processos de oxidação são baseados nos metais de transição: níquel, cobre, ferro, manganês e cobalto (KSEPKO, 2018; HUANG et al., 2019). No entanto, estes materiais possuem algumas desvantagens: os materiais baseados em ferro, manganês e cobalto apresentam baixa reatividade (TANG et al., 2015). Os compostos com ferro também são descritos como materiais que apresentam baixa seletividade a OPM (DAI et al., 2016). Já os transportadores baseados em cobre possuem pontos de fusão baixos e tendem a desativar devido a sinterização. Contudo a reatividade e as seletividades nos processos de combustão por ciclo químico podem ser melhoradas com a combinação de diferentes materiais que resultam em um efeito sinérgico ou na formação de uma solução sólida (espinélios, perovskitas,...).

Neste trabalho, perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,5; 1,0$ ) (ARAÚJO et al., 2005; SILVA et al., 2011; SANTOS et al., 2018) foram sintetizadas pelo método citrato (ARAÚJO et al., 2005; CIMINO et al., 2003; LIMA et al., 2006; PECCHI et al., 2008). Estas amostras foram caracterizadas por análise difração de raios X (DRX), difração de raios X com variação de temperatura e sob atmosfera reacional, fluorescência de raios X (FRX), determinação de área específica pelo método BET, redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>), dessorção de oxigênio à temperatura programada (TPD-O<sub>2</sub>); microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS); reação superficial à temperatura programada com metano (TPSR-CH<sub>4</sub>), reação superficial a temperatura programada (TPSR-CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>) nas condições da oxidação parcial e total do metano. Na OPM, as amostras também foram avaliadas por meio de testes catalíticos de longa duração em diferentes condições de pré-tratamento. Depois dos testes catalíticos



realizados com e sem o pré-tratamento com hidrogênio, as amostras usadas foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA) e pela espectroscopia Raman. As perovskitas sintetizadas também foram estudadas na combustão por ciclo químico por meio da análise termogravimétrica (TGA) acoplada a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

## 1.1. Objetivos

### 1.1.1. Geral

Estudar precursores catalíticos do tipo  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$ ) a fim de avaliar o efeito da substituição do níquel pelo cobalto e identificar a influência do pré-tratamento com hidrogênio na oxidação parcial do metano (OPM). Além disso, objetivou-se aplicar estes materiais no processo de combustão por ciclo químico a fim de verificar se os catalisadores ativos na OPM também são capazes de resistir a vários ciclos redox sem perda significativa do desempenho.

### 1.1.2. Específicos

- Caracterizar os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  por várias técnicas, tais como: DRX, BET, FRX, TPR- $\text{H}_2$ , TPSR- $\text{CH}_4$ ; TPD- $\text{O}_2$ ; MEV;
- Estudar o efeito do pré-tratamento com hidrogênio no mecanismo de reação da OPM sobre os materiais sintetizados;
- Avaliar a influência da substituição do níquel por cobalto e do pré-tratamento com hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) nas alterações de fases dos óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  quando submetidos a atmosfera dos gases reagentes ( $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ );
- Estudar a implicação do pré-tratamento com  $\text{H}_2$  na composição química da superfície dos materiais sintetizados através do XPS e o tamanho médio das partículas por TEM;
- Caracterizar por TGA e espectroscopia Raman os possíveis resíduos de carbono presentes nos catalisadores após os testes na OPM;

- Verificar o desempenho dos catalisadores na combustão por ciclo químico e na combustão catalítica do metano.

Capítulo 2

# **Revisão da Literatura**

## 2.1. Gás Natural

O gás natural corresponde a uma mistura composta predominantemente por metano ( $\text{CH}_4$ ) e outros gases em menores proporções, tais como etano, propano, nitrogênio, dióxido de carbono, ácido sulfídrico e gases nobres, a proporção destes componentes é dependente da sua origem (ALCHEIKHHAMDON e HOORFAR, 2016; FARAMAWY et al., 2016). Esta mistura, além de ser utilizada como combustível é também uma importante matéria prima de custo relativamente baixo, devido à grande oferta. Por esta razão, vários estudos têm sido conduzidos com o objetivo de desenvolver novas tecnologias direcionadas para o seu melhor aproveitamento (AASBERG-PETERSEN et al., 2011; KAMADA et al., 2014).

A composição do gás natural apresenta baixos teores de contaminantes quando comparado a outros combustíveis, deste modo quando processado resulta em uma menor liberação de gases nocivos ao meio ambiente ( $\text{SO}_x$ ;  $\text{NO}_x$ ;  $\text{CO}_2$ ) (KAMADA et al., 2014), acrescido do fator econômico e de apresentar um elevado nível de desempenho energético. Todas estas características tornam o gás natural um dos principais componentes da matriz energética mundial.

O grande número de reservas do gás natural somado as suas vantagens ambientais, tem incentivado a investigação de tecnologias para melhor empregá-lo. Estas tecnologias incluem: gás natural comprimido (GNC), gás natural liquefeito (GNL), conversão do gás natural em energia elétrica (*gas to wire*, GTW) e na conversão do gás natural em produtos de maior valor agregado (ROSA, 2010).

A participação do gás natural na matriz energética brasileira vem crescendo e atingiu valor de 12% (2017), a média mundial alcançou 23,4% em 2017 (*BP Statistical Review of World Energy*, 2017). O gás natural é responsável por quase um quarto da geração de eletricidade e representa um importante papel como matéria prima para a indústria (IEA, 2018). Cerca de 80 % da demanda global do gás natural envolve sua aplicação na produção de energia e o seu uso no setor industrial (FARAMAWY et al., 2016).

A aplicação do gás natural também tem lugar no setor de transporte: nos veículos pesados, atua como substituto para o diesel através do gás natural liquefeito (GNL) e nos veículos leves funciona como substituto da gasolina por meio do gás natural comprimido (GNC) (Ernst & Young, 2016).

Além de ser útil para a produção de energia, o gás natural também pode ser usado como matéria prima para compostos valiosos. É possível produzir a partir do gás natural o gás de síntese (*syngas*) e este, por sua vez, pode ser utilizado como mistura reacional para a produção de metanol, dimetil éter (DME) e para a produção de hidrocarbonetos mais pesados por meio da síntese de Fischer-Tropsch (AASBERG-PETERSEN et al., 2011; CHUN et al., 2017; FIGEN e BAYKARA, 2018).

A conversão do metano seja com o intuito de gerar energia ou com o objetivo de produzir compostos de maior valor agregado é um grande desafio, uma vez que, o metano é o hidrocarboneto mais difícil de ser oxidado, consequência da elevada razão H/C e da alta energia da ligação H<sub>3</sub>C-H(g) (439,3 kJ mol<sup>-1</sup>). Neste contexto, a aplicação de catalisadores ativos e seletivos é de fundamental importância para o desenvolvimento dos processos de conversão do metano (ENGER et al., 2008).

## 2.2. Processos de obtenção do gás de síntese a partir do gás natural

O gás de síntese (*syngas*) equivale a uma mistura gasosa de hidrogênio e monóxido de carbono. Essa mistura pode apresentar diferentes proporções entre seus componentes, sendo a razão H<sub>2</sub>/CO um parâmetro relevante para definir a sua aplicação.

As aplicações do gás de síntese estão relacionadas a produção de: metanol, dimetil-éter (DME), combustíveis líquidos a partir do processo Fischer-Tropsch e é também útil para a obtenção de hidrogênio puro (SHAHHOSSEINI et al., 2017; PELÁEZ et al., 2018).

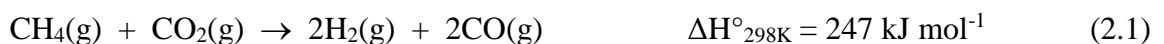
Dentre os possíveis processos de obtenção desta mistura a partir do gás natural (metano) destacam-se: a reforma a vapor (XU et al., 2018), reforma com CO<sub>2</sub> (SARNO et al., 2018), oxidação parcial (WANG et al., 2018) e a reforma autotérmica (PALMA et al., 2013; SHAHHOSSEINI et al., 2017; FIGEN e BAYKARA, 2018).

A reforma a vapor (Equação 1.1) é o principal processo industrial utilizado na transformação do gás natural no gás de síntese (PHUAKPUNK et al., 2018). Foi utilizada pela primeira vez em escala industrial em 1931, pela *Standard Oil of New Jersey* (EL-BOUSIFFI e GUNN, 2007; SOUSA, 2011). Consiste na reação entre vapor d'água e o metano, produzindo o gás de síntese, H<sub>2</sub> e CO, numa razão molar H<sub>2</sub>/CO igual a três, razão bastante adequada para a produção de hidrogênio. Catalisadores baseados em níquel suportados em alumina são usualmente empregados nesta reação.

Este processo apresenta como desvantagem a elevada endotermicidade da reação. Por este motivo, necessita-se empregar elevadas temperaturas ( $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a fim de serem obtidas conversões razoáveis (ZANOTELI et al., 2014), fato que favorece a desativação dos catalisadores empregados por meio da sinterização.



Outra possível rota de obtenção do gás de síntese a partir do gás natural é a reforma com  $\text{CO}_2$  também chamada de reforma a seco (Equação 2.1), consiste na reação entre  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  gerando o gás de síntese em uma razão molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  igual a um, razão mais baixa do que aquela obtida com a reforma a vapor, adequada para a produção de compostos oxigenados (LIMA et al., 2007). Trata-se de uma reação mais endotérmica do que a reforma a vapor. Assim como a reforma a vapor, para que o processo tenha bons resultados, elevadas temperaturas devem ser empregadas. Deste modo, os catalisadores empregados tendem a ser desativados por conta do processo de sinterização. Outro mecanismo possível de desativação é o bloqueio dos sítios ativos associado a formação de coque. Como vantagem, este processo remove  $\text{CO}_2$  da atmosfera, um dos principais gases responsáveis pela intensificação do efeito estufa (TAUFIQ-YAP et al., 2013; HORLYCK et al., 2018).



### 2.2.1 Oxidação parcial do metano (OPM)

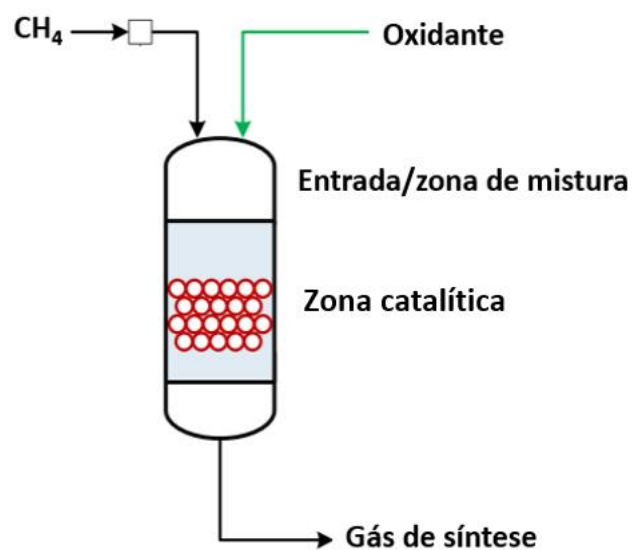
A oxidação parcial do metano consiste na reação entre o metano e o oxigênio produzindo hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), Equação 1.2.



Dentre as vantagens deste processo em relação às demais rotas de obtenção do gás de síntese têm-se: a reação é exotérmica e produz o gás de síntese com uma razão molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  igual a dois, razão adequada para a síntese de Fischer-Tropsch (CHOUDHARY et al., 1998; HAN et al., 2010; KOH et al., 2007) e para a produção do metanol (MA et al., 2019).

O princípio do processo catalítico desta reação pode ser ilustrado na Figura 2.1. Uma fonte oxidante (oxigênio ou ar) e o metano são misturados em uma zona de entrada situada antes do leito do catalisador. Logo em seguida, a mistura reage através de reações heterogêneas ao longo da seção catalítica. Neste processo, a velocidade espacial é normalmente alta, o que incentiva o uso do catalisador em forma de *pellets* ou depositados sobre suportes estruturados como os monólitos.

**Figura 2.1** Princípio da oxidação parcial do metano (Adaptado de Velasco, 2015).



Os primeiros estudos a respeito da oxidação parcial do metano descritos pela literatura datam de 1946 e foram realizados por Prettre e colaboradores, em que os catalisadores aplicados eram baseados em níquel (ABREU, 2012). Posteriormente, foram aplicados outros metais como, ródio, platina, paládio e rutênio, que também apresentaram atividade nesta reação (ENGER et al., 2008).

Além das características citadas, estudos cinéticos indicam que a oxidação do metano com oxigênio apresenta velocidade de reação superior quando comparada à reforma do metano com vapor d'água, o que sugere que o gás de síntese pode ser produzido em reatores menores usando oxigênio em substituição ao vapor d'água (MARTINELLI, 2007).

A desvantagem deste processo está associada à necessidade do uso de oxigênio puro, bem como o emprego de altas temperaturas. O processo de purificação do ar representa aproximadamente 40% dos custos de uma planta de gás de síntese, o que eleva os gastos de

operação e inibem a ampla aplicação da oxidação parcial em escala industrial (RODRIGUES, 2009).

Embora existam vantagens com a aplicação da oxidação parcial do metano, ainda não há uma unidade industrial baseada neste processo. Os fatores que dificultam sua aplicação em escala industrial estão associados à necessidade de uma unidade de separação do oxigênio do ar e a falta de um projeto de reator que seja economicamente atrativo.

O mecanismo de reação da OPM em presença de um catalisador pode ser bastante complexo. Dependendo do catalisador, diversas reações (irreversíveis e reversíveis; exotérmicas e endotérmicas) podem ocorrer no leito catalítico, incluindo a oxidação total (Equação 1.3), a reforma a vapor (Equação 1.1), a reforma seca (Equação 2.1) e a reação de *shift* (Equação 2.2). Quando o mecanismo da reação OPM é indireto, o processo envolve várias reações. Nesta condição, inicialmente metano e oxigênio reagem produzindo dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O), Equação 1.3. Posteriormente, H<sub>2</sub> e CO são produzidos por meio da reforma a seco e a vapor do metano (SWAAN et al., 1997; SANTOS et al., 2018).



Quando o processo de OPM envolve várias reações, tem-se uma variação de temperatura ao longo da unidade, com um pico de temperatura próximo a entrada do reator. Nesta zona de maior temperatura, sugere-se a prevalência de reações exotérmicas, ao passo ao longo do reator predominam reações endotérmicas. Também é possível a ocorrência de gradientes de temperatura (*hot spot*) no próprio leito catalítico, o que pode favorecer a diminuição do tempo de vida útil dos catalisadores. Esses gradientes de temperaturas podem ser minimizados fazendo uso de reatores de leito fluidizados (PELEGRIN, 2017).

Existem catalisadores que conduzem a reação através de uma única etapa, mecanismo direto, por exemplo os que são a base de metais nobres. No mecanismo direto (pirólise-



oxidação), após a etapa da pirólise, Equação 2.3, as espécies de carbono e oxigênio na superfície do catalisador reagem, produzindo CO, Equação 2.4, e os átomos de hidrogênios combinam-se formando hidrogênio molecular (LU et al., 1998), Equação 2.5.

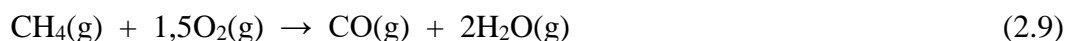
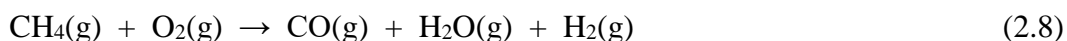
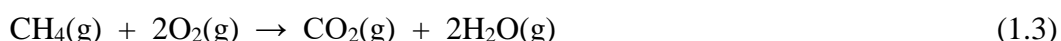
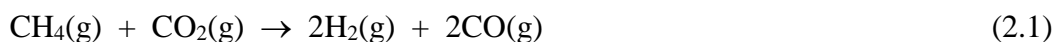


Alguns autores sugerem que a OPM é favorecida sobre catalisadores contendo sítios metálicos. Burch e Hayes (1999) sugerem que sobre sítios metálicos, na ausência de qualquer outra espécie adsorvida, a ativação da ligação C-H ocorre por meio da quebra homolítica, produzindo os fragmentos CH<sub>3</sub> e H. De acordo com esta proposta, este processo ocorre até a quebra de todas as ligações C-H, originando C e H adsorvidos. De acordo com Rodrigues e colaboradores (2012), a mistura reacional contém oxigênio e sua adsorção é cineticamente mais favorecida do que a adsorção do metano. Deste modo, pode-se ter na superfície do catalisador sítios metálicos bem como espécies de oxigênio, que podem estar adsorvidas (M<sup>δ+</sup>---O<sup>δ+</sup>), ou na forma de óxido (M<sup>2+</sup>---O<sup>2-</sup>). As espécies M<sup>δ+</sup>---O<sup>δ+</sup> favorecem a formação de CO, Equação 2.6, e os óxidos metálicos M<sup>2+</sup>---O<sup>2-</sup> a produção de CO<sub>2</sub>, Equação 2.7, diminuindo a seletividade ao gás de síntese (H<sub>2</sub> e CO).



Uma vez que a primeira ligação C-H é quebrada, reações subsequentes com formação de intermediários e produtos são relativamente rápidas. Desta forma algumas reações podem ocorrer em paralelo à oxidação parcial do metano, como descrevem as Equações 1.1, 1.3, 2.1, 2.8-2.11.





### 2.2.1.1 Processos de desativação dos catalisadores

Um dos problemas da aplicação da oxidação parcial catalítica do metano é a desativação dos catalisadores devido ao depósito de carbono (coque). A formação de coque ocorre geralmente como uma reação paralela (indesejável), o que resulta no bloqueio dos sítios ativos, por consequência tem-se a perda da atividade catalítica (LASSI, 2003).

Os catalisadores utilizados em reações que possuem baixa razão  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  (como a OPM) e  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  tendem a serem desativados devido a formação de carbono. Estudos anteriores indicam que a temperatura empregada também influencia. O intervalo de temperatura ideal para obter hidrogênio e monóxido de carbono por meio da oxidação parcial do metano é entre 973 e 1273 K (RODRIGUES, 2009). Nesta faixa de temperatura a reação de interesse é favorecida em detrimento das reações secundárias de formação de carbono. Além das condições operacionais, outro fato importante é a seletividade do catalisador aplicado. Existem compostos que favorecem reações que produzem carbono.

Nas reações envolvendo o metano, a formação de carbono pode resultar da decomposição do metano (Equação 2.12), da reação de Boudouard (Equação 2.13) e através da reação entre o monóxido de carbono e hidrogênio (Equação 2.14).





Existem diferentes tipos de carbono que podem ser formados nas reações envolvendo hidrocarbonetos. Carbonos que possuem diversas morfologias e reatividades. Dentre estes, os mais comuns são: carbono filamentosos, carbono pirolítico e carbono encapsulante (BARTHOLOMEW, 2001). Carbono filamentosos é considerado a forma mais nociva. Esse tipo de carbono desloca os cristais da fase ativa da parte interna do catalisador (*bulk*) para a superfície, o que resulta inicialmente em uma maior exposição dos sítios ativos. Com a continuidade do crescimento dos filamentos tem-se a fragmentação do catalisador, variações de vazão e de pressão, o que pode resultar na explosão do reator. O Carbono pirolítico é formado pelo craqueamento de hidrocarbonetos em temperaturas superiores a 500 °C (KWIECINSKA e PUSZ, 2018). O carbono encapsulante corresponde a um filme fino de espécies  $\text{CH}_x$  ou camadas de grafite que recobre as partículas do catalisador, favorecendo a sua desativação (DANTAS, 2011).

Os catalisadores desativados devido a deposição de carbono podem ser regenerados através da gaseificação do carbono com ar ou vapor d'água. A gaseificação com ar é mais rápida e pode ser realizada a temperaturas relativamente baixas. Mas apresenta a característica de ser uma reação exotérmica, o que gera a necessidade de ter precauções no sentido de evitar o excessivo aquecimento do catalisador e a consequente desativação devido a sinterização (GUINET et al., 2008).

Sinterização é outro possível mecanismo de desativação e corresponde ao crescimento das partículas da fase ativa dos catalisadores por conta da junção de pequenas partículas, o que ocasiona a diminuição da área superficial específica. Esta diminuição desfavorece o contato entre os reagentes e os sítios ativos, por consequência há uma diminuição da conversão dos reagentes. A sinterização da fase ativa pode ocorrer devido a migração de átomos dos cristalitos menores para os maiores e/ ou migração dos cristalitos e sua coalescência (MOULIJN et al., 2001). Esses processos são dependentes do tamanho de partícula e da temperatura. Quanto menores forem as partículas e maior for a temperatura, mais facilmente os catalisadores poderão ser desativados segundo esse mecanismo (GUINET et. al., 2008).

O envenenamento é outra rota que possibilita a diminuição do tempo de vida útil dos catalisadores. Este processo equivale a forte adsorção dos reagentes, produtos ou impurezas na

superfície dos catalisadores, causando o bloqueio dos sítios ativos ou a formação de compostos menos ativos ou inativos. O envenenamento resulta na diminuição da vida útil do catalisador em um período relativamente curto, visto que a regeneração é normalmente impraticável (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007). Como exemplo deste mecanismo de desativação é o envenenamento dos catalisadores baseados em paládio por enxofre quando aplicados na combustão do metano. O envenenamento diminui a conversão dos reagentes devido à diminuição da área ativa e/ou do número de centros ativos. Além disso, altera a seletividade dos catalisadores (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007).

### **2.2.1.2 Catalisadores empregados na OPM**

Diversos catalisadores estão sendo desenvolvidos na forma de grânulos ou estruturados para a aplicação na OPM. Estes compostos são a base de metais/compostos tais como: cobalto (Co) (ENGER et al., 2009; FIGEN e BAYKARA, 2015; MORAL et al., 2018), níquel (Ni) (CHOUDHARY et al., 1998; KOH et al., 2007; BRAVKO et al., 2019), ferro (Fe) (KADDECHE et al., 2017), rênio (Re) (CLARIDGE et al., 1994), carbeto de molibdênio ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) (ZHANG et al., 2004), carbeto de tungstênio (WC) (CLARIDGE et al., 1998), irídio (Ir) (CLARIDGE et al., 1993), ouro (Au), paládio (Pd) (LUO et al., 2018), platina (Pt) (WANG et al., 2018), ródio (Rh) (ARANI et al., 2018), rutênio (Ru) (FIGEN e BAYKARA, 2018). Geralmente os metais encontram-se dispersos sobre um suporte inorgânico, tais como: alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), céria ( $\text{CeO}_2$ ), lantana ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ), ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ). Estes suportes são utilizados na dispersão da fase ativa bem como permitem a adição de promotores texturais e de estrutura. A literatura (FIGEN e BAYKARA, 2018) também cita catalisadores estruturados como os monólitos.

Dentre estes, os sistemas baseados em metais nobres, tais como irídio, platina, paládio, ródio, e rutênio, principalmente os catalisadores à base de rutênio, são relatados como ativos, seletivos e menos sensíveis ao depósito de coque. Contudo, o alto custo e a disponibilidade limitada destes metais incentivam o desenvolvimento de catalisadores alternativos (LIMA et al., 2007; LÓPEZ-FONSECA et al., 2012).

Como opção de menor custo tem-se os catalisadores à base de níquel (FIGEN e BAYKARA, 2018). Catalisadores baseados em níquel apresentam excelente atividade catalítica e seletividades razoáveis quando comparados aos baseados em metais nobres. No entanto, estes catalisadores têm uma maior tendência à desativação devido à formação de coque em sua

superfície (LÓPEZ-FONSECA et al., 2012). Vários estudos têm sido dedicados no sentido de tornar estes materiais mais resistentes a este tipo de desativação (DING et al., 2016; SINGHA et al., 2017).

O desenvolvimento de catalisadores que apresentem uma boa dispersão da fase ativa é uma alternativa para minimizar os problemas decorrentes dos depósitos de carbono sobre os catalisadores. Neste sentido, óxidos mistos com as perovskitas tornam-se promissores para a OPM, visto que estes compostos quando são submetidos a adequados tratamentos produzem um sistema catalítico em que a (s) fase (s) ativa(s) estão bem dispersas.

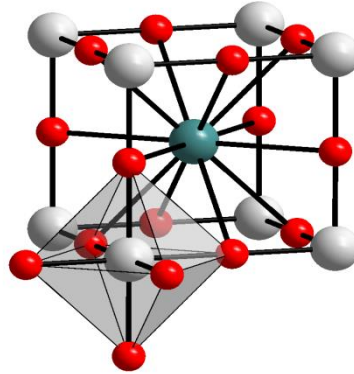
## 2.3 Perovskitas

São óxidos mistos com fórmula geral  $ABO_3$  e com estrutura que possibilita a síntese de uma ampla variedade de produtos com distintas propriedades físicas e químicas. São compostos que apresentam estrutura cristalina semelhante ao mineral  $CaTiO_3$ , descoberto nos montes Urais da Rússia e nomeado em homenagem ao mineralogista russo L. A. Perovski (1792-1856) como perovskita (FENG, et al., 2008; TONIOLO, 2010). Estes compostos estão sendo utilizados na fabricação de diversos materiais, tais como capacitores cerâmicos, transdutores, catalisadores, guias de onda e células de memória (ANSPOKS et al., 2018). São sólidos resistentes a elevadas temperaturas e estáveis quimicamente em diversas condições de reação. Neste trabalho fez-se o uso da sua aplicação na área da catálise.

Óxidos do tipo perovskita têm estrutura ideal cúbica com grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ , em que o cátion representado por A apresenta maior raio iônico e encontra-se coordenado a 12 íons oxigênio, enquanto o sítio representado por B corresponde a um cátion de tamanho menor, coordenado a 6 íons oxigênio (TORO et al., 2013), como ilustra a Figura 2.2. Nesta figura, o cátion A ocupa o centro do cubo, os cátions B se localizam nos vértices e os ânions oxigênio ( $O^{2-}$ ) encontram-se no ponto médio das arestas do cubo. Alternativamente, a estrutura pode ser visualizada com o cátion B ocupando o centro de um octaedro e o cátion A no centro da estrutura dodecaédrica (PEÑA e FIERRO, 2001).

O sítio A geralmente é ocupado por um metal alcalino, alcalino terroso ou terra rara e o sítio B por um metal de transição (HE et al., 2013; KHINE et al., 2013; TORO et al., 2013). A Tabela 2.1 lista alguns dos metais possíveis para a formação dos óxidos  $ABO_3$ .

**Figura 2.2** Estrutura ideal da perovskita  $ABO_3$ . Cátion A (esfera em verde), cátion B (esfera branca) e ânions oxigênio (esfera vermelha).



Fonte: Wikimedia Commons (2011)

**Tabela 2.1.** Alguns dos possíveis íons metálicos para a estrutura  $ABO_3$  (TANABE, 2006).

Sítio A	Sítio B
Na <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
K <sup>+</sup>	Ti <sup>3+</sup>
Rb <sup>+</sup>	V <sup>3+</sup>
Ag <sup>+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
Ca <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>
Sr <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
Ba <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>
Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>3+</sup>
La <sup>3+</sup>	Rh <sup>3+</sup>
Pr <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>
Nd <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
Bi <sup>3+</sup>	Ru <sup>4+</sup>
Ce <sup>4+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
Th <sup>4+</sup>	Nb <sup>5+</sup>
	Ta <sup>5+</sup>
	W <sup>6+</sup>
	Mo <sup>6+</sup>

O desvio da idealidade para a estrutura cúbica  $ABO_3$  foi definido por Goldschmidt através de um fator de tolerância  $t$ , como mostra a Equação 2.15 (PEÑA e FIERRO, 2001; TONIOLO, 2010; ARTINI et al., 2016).

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.15)$$

em que  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_O$  correspondem aos raios iônicos de A, B e do oxigênio, respectivamente. Quando o valor de  $t$  corresponde a 1 tem-se que a estrutura da perovskita obtida é cúbica. Nesta situação, tem-se:

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (2.16)$$

No entanto, na maioria dos compostos, as distorções levam a valores entre  $0,75 < t < 1,0$ , sendo este fator de tolerância um valor fora do intervalo citado, a estrutura estável obtida não corresponde a um óxido perovskita (PEÑA e FIERRO, 2001).

Além da relação entre os raios iônicos, outra condição para a formação da perovskita é a eletroneutralidade, isto é, a soma das cargas dos cátions (A e B) deve ser igual à soma das cargas dos ânions oxigênio. Isto pode ser alcançado pela distribuição de carga da forma  $A^{1+}B^{5+}O_3$ ,  $A^{2+}B^{4+}O_3$ ,  $A^{3+}B^{3+}O_3$  (PEÑA e FIERRO, 2001).

As estruturas perovskita oferecem a possibilidade de substituir parcialmente os cátions A e/ou B por outros cátions, o que resulta em uma nova composição  $A_{(1-x)}A'_xB'_{(1-y)}O_{3\pm\delta}$ , em que  $x$  e  $y$  representam o grau de substituição e  $\delta$  corresponde ao excesso ou a deficiência de oxigênio associada a não estequiometria destas espécies. De acordo com a literatura (BALASUBRAMANIAN et al., 2008), o cátion A está associado à estabilidade térmica do catalisador e o cátion B à sua atividade. A substituição parcial do sítio A também afeta a atividade catalítica do composto, devido à estabilização de estados de oxidação não usuais desse metal e à formação de defeitos estruturais (JAHANGIRI et al., 2013). Desta forma, a substituição parcial A e/ou B pode resultar em um aumento da estabilidade térmica e da atividade catalítica do material.

Quando a substituição parcial envolver íons que apresentem números de oxidação distintos, há a formação de vacâncias (defeitos) na estrutura devido a diferença de cargas gerada pela substituição. Esses defeitos estruturais estão relacionados ao oxigênio não estequiométrico (excesso ou deficiência), o que contribui para uma maior mobilidade dos íons e ocasiona diferenças no desempenho catalítico.

A utilização dos óxidos perovskitas como catalisadores está relacionada principalmente à capacidade destes compostos de estabilizarem estados de oxidação não usuais do metal de transição B (PECCHI et al., 2011), possuir oxigênios com alta mobilidade (KHINE et al., 2013; SILVA et al., 2013) e apresentarem elevada estabilidade térmica (MALUF e ASSAF, 2010).

Estas características tornam esses compostos adequados ao emprego em reações de oxidação-redução, similares à oxidação parcial e total do metano, que requerem catalisadores capazes de assumir diferentes estados de oxidação.

Além dos motivos já apresentados, na oxidação parcial do metano, a larga aplicação dos óxidos perovskitas como precursores catalíticos está associada à capacidade destas estruturas de produzirem compostos, em que o sítio B (na forma metálica) encontra-se altamente disperso sobre a matriz composta pelo óxido do sítio A. Estes compostos são obtidos após submeter os óxidos perovskitas a tratamentos de redução sob condições controladas, sendo esta uma alternativa promissora para a obtenção de catalisadores com elevada atividade (JAHANGIRI et al., 2013; LIMA e ASSAF, 2007; PIETRI et al., 2001; SILVA et al., 2011).

### **2.3.1 Métodos de preparação dos óxidos perovskita**

Existem diferentes metodologias para a obtenção dos óxidos do tipo perovskita, dentre estas as mais utilizadas são: reação em estado sólido, coprecipitação, combustão, Pechini e citrato.

A reação em estado sólido baseia-se na mistura de óxidos, seguida por um tratamento térmico. É um processo simples, de baixo custo, no entanto apresenta algumas desvantagens: alta temperatura de calcinação por longo período, geralmente apresenta fase secundária e, o material obtido apresenta um limitado grau de homogeneidade (HA et al., 2010; JINGA et al., 2010; KHINE et al., 2013).

O método de coprecipitação baseia-se na precipitação simultânea de compostos metálicos, na forma de hidróxidos, oxalatos e carbonatos. Este processo ocorre sob condições controladas de pH, temperatura e concentração dos reagentes. A precipitação simultânea exige uma concentração das espécies em solução suficiente para exceder o produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) (BO et al., 2004).

O método da combustão consiste em promover uma reação exotérmica por meio do aquecimento de uma solução precursora mais um composto orgânico (ureia, glicina, etc) até que seja atingido o ponto de ignição. A reação é auto-sustentável e a energia liberada é utilizada para sintetizar um pó cerâmico. O processo atinge altas temperaturas, o que garante a cristalização e a formação de pós em curto período de tempo (HUANG et al., 2012).

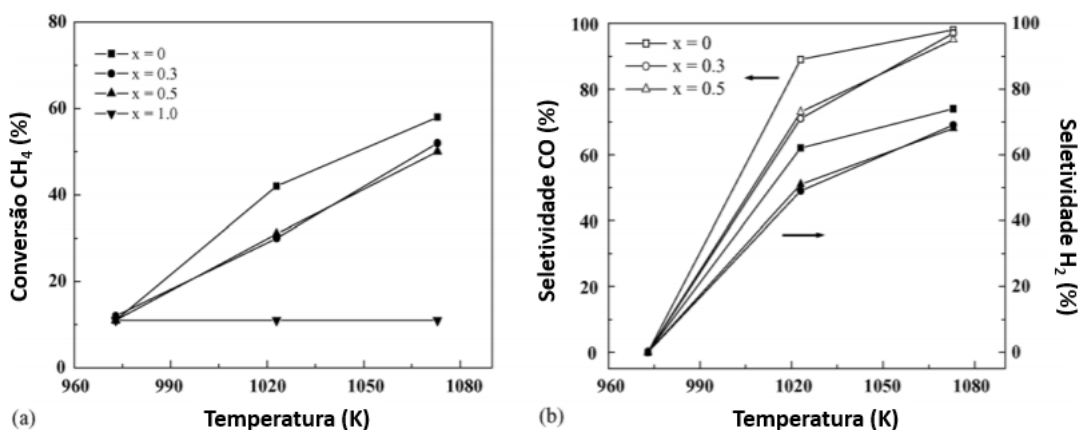


O método Pechini (ou método dos precursores poliméricos) baseia-se na polimerização de citratos metálicos obtidos pela complexação dos cátions de interesse. Nesta síntese, emprega-se o ácido cítrico como quelante e o etilenoglicol com agente de poliesterificação (CESÁRIO, 2009; JINGA et al., 2010). A imobilização do complexo metálico na cadeia polimérica diminui a segregação de fases na etapa seguinte (calcinação). Esta rota é bastante empregada no preparo de óxidos mistos com elevada homogeneidade (MARTINELLI, 2007). O método citrato é similar ao método Pechini, no entanto no primeiro não há a adição do poliálcool (etilenoglicol).

### 2.3.2 Perovskitas como precursores catalíticos na OPM

Araújo e colaboradores (2005) sintetizaram perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0; 0,3; 0,5; 1,0$ ) pelo método citrato e aplicaram na oxidação parcial do metano. Os resultados indicaram que a estrutura perovskita foi obtida como fase única em todas as amostras. A adição de cobalto contribuiu para a diminuição da área específica, que variou de 0,8 a 2,1  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . O aumento do teor de cobalto favoreceu a estabilidade dos óxidos sintetizados. As conversões de  $\text{CH}_4$  e as seletividades a  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  aumentaram em função do aumento da temperatura, Figura 2.3. A amostra  $\text{LaCoO}_3$  mostrou-se inativa na OPM. Antes da realização dos testes as amostras foram reduzidas.

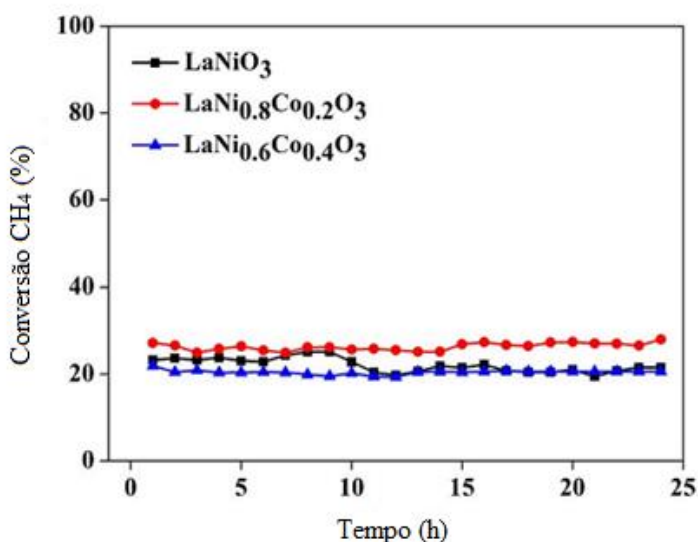
**Figura 2.3** Conversão de  $\text{CH}_4$  em função da temperatura (a) e seletividades a  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  (b) em função da temperatura sobre  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  na OPM (Adaptado de ARAUJO et al., 2005).



Precusores do tipo  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,4$ ) foram estudados por Silva e colaboradores (2011), foi utilizado o método de combustão com uréia durante a síntese. Os óxidos sintetizados foram aplicados na OPM. As amostras dopadas com cobalto apresentaram

menor área superficial e houve formação de fases secundárias (NiO e La(OH)<sub>3</sub>). Após tratamento de redução com hidrogênio foram observadas as fases, Ni<sup>0</sup>, Co<sup>0</sup> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com formação de cristalitos com dimensões nanométricas. Os três materiais sintetizados promoveram a conversão de metano em torno de 30%, com razão H<sub>2</sub>/CO igual a 2 para todos os catalisadores. A adição do cobalto não aumentou a atividade e a seletividade dos catalisadores, conforme mostra a Figura 2.4. As amostras foram previamente reduzidas com hidrogênio para a realização dos testes catalíticos.

**Figura 2.4** Perfil de conversão de metano em função do tempo (h) da reação de oxidação parcial do metano sobre os catalisadores a 750°C (Adaptado de SILVA et al., 2011).

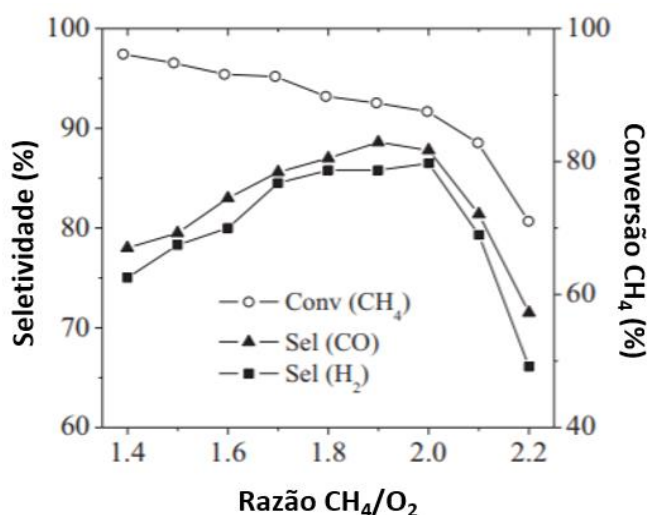


Cihlar Jr. et al. (2017) sintetizaram perovskita com fórmula geral La<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>M<sub>y</sub>Al<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub> (M = Co, Cr, Fe, Mn; x = 0,5; y = 0,7-1,0) pelo método Pechini e também estudaram a sua aplicação na oxidação parcial do metano. Os dados indicaram que o mecanismo de reação sobre estes compostos é formado por duas etapas: oxidação total seguida das reações de reforma com vapor d'água e com dióxido de carbono. Dentre as amostras sintetizadas a que apresentou melhor atividade catalítica foi a que continha La-Ca-Co-(Al)-O. Foi observado que este sistema se decompõe gerando nanopartículas de Co<sup>0</sup> ligadas a superfície de óxidos (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Morales e colaboradores (2014) sintetizaram a perovskita com composição La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> pelo método citrato e a aplicaram na OPM. Os resultados indicam que o catalisador obtido apresenta boa atividade catalítica, sendo esta atividade associada a estabilidade do cobalto reduzido, espécie que se encontra altamente dispersa em uma matriz composta por La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SrO. Os testes catalíticos foram realizados com a prévia redução do óxido

com a própria mistura reacional (metano e oxigênio). Os dados sugeriram que a conversão de metano diminui com o aumento da razão  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ . As seletividades a  $\text{H}_2$  e a  $\text{CO}$  aumentaram no intervalo de 1,4-1,8 (razão  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ) e permaneceram constantes dentro da faixa de 1,8-2,0, Figura 2.5. Observou-se também que a conversão do metano e as seletividades a monóxido de carbono e a hidrogênio aumentaram à medida que o número de ciclos redox aumentava, fato que foi atribuído ao aumento da área superficial específica.

**Figura 2.5** Conversão de metano ( $\text{CH}_4$ ) e seletividade a monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) e hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) sobre 50 mg do óxido  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  em função da razão  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (Adaptado de MORALES et al., 2014).



## 2.4 Produção de energia a partir do gás natural

A combustão (oxidação total) catalítica é uma opção no sentido de melhorar a queima de combustível que contém hidrocarbonetos, como o metano. A combustão do metano pelo método convencional (em chamas) requer elevadas temperaturas (acima de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ), o que resulta na formação dos óxidos de nitrogênios ( $\text{NO}_x$ ), espécies nocivas para o meio ambiente. A produção dos  $\text{NO}_x$  é favorecida termodinamicamente em temperaturas superiores a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  (XU et al., 2018), deste modo é importante o controle da temperatura do queimador a fim de evitar tais reações. Além disso, o método convencional é pouco eficiente, contribuindo assim para a produção de monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) e de hidrocarbonetos não queimados (UHC), também poluentes (FAN et al., 2018).

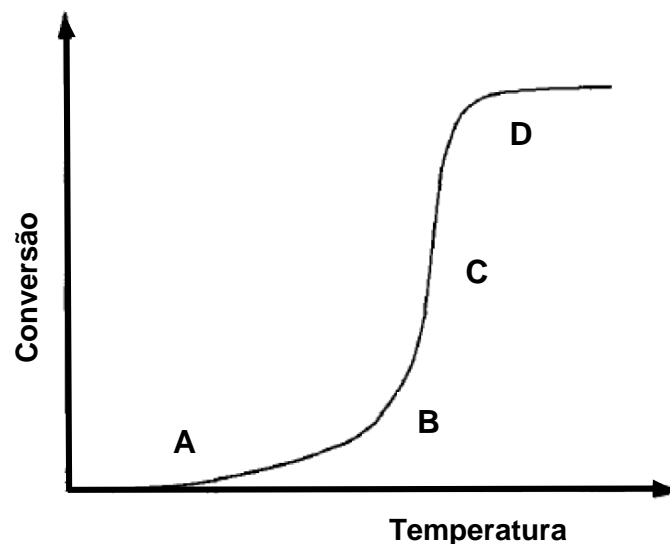
Quando a combustão do metano ocorre sobre uma superfície catalítica são requeridas temperaturas relativamente baixas quando comparadas ao processo sem catalisador, a

temperatura do leito catalítico é mantida em valores menores que 700 °C. Além de ser um processo mais eficiente, resultando na diminuição das emissões de NO<sub>x</sub>, CO e UHC. A temperatura do leito catalítico pode ser controlada pelo fluxo gasoso ou por uma fonte externa.

A oxidação total do metano é uma das principais rotas de obtenção de energia. Sendo útil para o aquecimento em pequena escala, no setor automotivo e em turbinas a gás.

O perfil genérico da reação catalítica de hidrocarbonetos apresenta quatro diferentes etapas, Figura 2.6. Na região A tem-se início à reação. Esta etapa é dependente da reatividade do hidrocarboneto e do catalisador aplicado. Com o aumento da temperatura tem-se um aumento exponencial da taxa de conversão do hidrocarboneto (região B), a energia liberada pela reação é muito maior que a energia fornecida inicialmente. A partir deste ponto a reação é regida pela transferência de massa e calor (região C) até a completa conversão dos reagentes (região D) (DOMINGOS, 2008).

**Figura 2.6** Perfil da curva de conversão versus temperatura da combustão catalítica (adaptado de LEE & TRIMM (1995) apud DOMINGOS (2008)).



#### 2.4.1 Catalisadores aplicados na combustão do metano

É importante que os catalisadores apresentem elevada atividade catalítica para garantir a ignição a baixas temperaturas e sejam estáveis a elevadas temperaturas. Dentre os sistemas relatados pela literatura, como ativos para a combustão de hidrocarbonetos, destacam-se os

baseados em metais nobres (Pd, Pt, Au) (ZHENG et al., 2018), sendo o paládio um dos mais ativos para a combustão do metano em atmosferas oxidantes (PARK et al., 2014; HUANG et al., 2018; TOSO et al., 2018). Em geral, estes catalisadores a base de metais nobres são dispersos em um suporte inorgânico que tem por finalidade promover uma maior dispersão da fase ativa. O catalisador PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é mencionado na literatura (OZAWA et al., 2003; YANG e GUO, 2018) como um dos mais ativos na combustão do metano. No entanto, o mesmo passa por um processo de desativação a altas temperaturas, devido a sinterização dos cristais de PdO (BAYLET et al., 2008). Além disso, o alto investimento requerido na confecção dos catalisadores a base dos metais nobres, como o paládio, motiva o desenvolvimento de catalisadores alternativos para esta reação. A seguir serão citados alguns sistemas que estão sendo desenvolvidos com o propósito de obter catalisadores ativos e estáveis para atuarem como catalisadores na combustão do metano.

Yu e colaboradores (2019) sintetizaram o óxido de manganês (IV), MnO<sub>2</sub>, a partir do óxido misto LaMnO<sub>3</sub>. O catalisador obtido apresentou elevada atividade na combustão de metano, a temperatura correspondente a conversão de 50% de metano (T<sub>50</sub>) foi de 385 °C. Os dados obtidos indicaram que o bom desempenho observado está associado a maior área superficial e aos defeitos estruturais.

Catalisadores baseados em níquel e cobalto estão sendo aplicados na combustão do metano. Lim e colaboradores (2015) sintetizaram uma série de materiais a base de óxidos de níquel e cobalto e aplicaram na reação de combustão do metano. Notaram que as melhores proporções entre Ni e Co foram NiCo (50:50) e (67:33).

Liu et al. (2017) sintetizaram diferentes óxidos M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M = Fe, Co, Ni, Cu) por meio da decomposição dos respectivos nitratos. Dentre estes, o que apresentou melhor desempenho foi o NiO, sendo esta atividade atribuída a maior capacidade deste óxido em adsorver oxigênio.

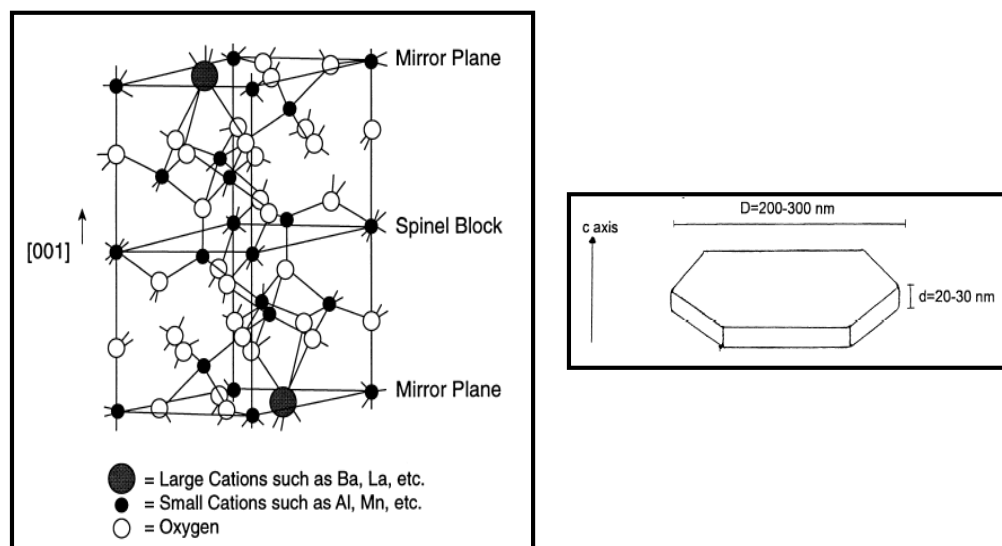
Huang et al. (2018) sintetizaram um óxido com estrutura espinélio (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) depositaram este material em sílica (SiO<sub>2</sub>) e a esta mistura (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + SiO<sub>2</sub>) impregnaram paládio (Pd). Dentre as amostras estudadas (Pd-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>; Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>; NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>; Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>), a amostra Pd-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> apresentou maior atividade catalítica. Esta amostra foi submetida a teste catalítico de longa duração e os dados indicaram elevada atividade e estabilidade.

Outra classe de compostos que podem ser aplicados na combustão do metano como catalisador são os hexaluminatos. Os hexaluminatos apresentam fórmula geral AAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, onde A representa um metal alcalino, alcalino terroso ou uma terra rara (YIN et al., 2008). Estes compostos oferecem a possibilidade de substituir parcialmente os cátions A e Al por outros

íons, com a finalidade de melhorar o desempenho catalítico. A substituição do íon Al por Fe, Mn, Cr, Co, Ni ou Cu (XU et al., 2017) contribui para o aumento da atividade catalítica destes materiais na reação de combustão do metano. Visto que esses metais (Fe, Mn, Cr, Co, Ni ou Cu) apresentam diferentes estados de oxidação e o mecanismo de reação da combustão do metano envolve mudança do estado de oxidação da fase ativa do catalisador. A elevada estabilidade térmica dos hexaluminatos está relacionada à sua estrutura lamelar, formada por blocos de espinélios separados por espelhos planos que contém íons de metais alcalinos, alcalino-terrosos ou terras-raras (Ba, Ca, La e Sr) e íons oxigênio, Figura 2.7.

Os hexaluminatos são obtidos em temperaturas acima de 1200 °C (XU et al., 2018) e portanto são estáveis a elevadas temperaturas (CIMINO et al., 2015; LI et al., 2018). Estes materiais tem assim uma boa resistência a sinterização e apresentam uma interessante atividade nas reações de combustão. Também, o preparo destes materiais é de baixo custo. Essas características tornam os hexaluminatos materiais promissores na combustão do metano. A desvantagem é que esses compostos são de difícil preparo (YIN et al., 2008).

**Figura 2.7.** Estrutura cristalina de um hexaaluminato substituído por Mn (JANG et al., 1999; FORZATTI, 2003; SIMPLÍCIO, 2005).



## 2.4.2 Combustão do metano sobre óxidos perovskita

Óxidos perovskitas estão sendo aplicados na combustão catalítica por apresentarem elevada atividade, estabilidade térmica e por serem compostos resistentes a desativação

associada ao enxofre (YANG e GUO, 2018). Deste forma, estes compostos tornam-se uma promissora alternativa para a aplicação na combustão catalítica do metano.

A literatura cita diferentes estudos envolvendo o emprego dos óxidos perovskita ( $ABO_3$ ) (item 2.3) na combustão do metano (DING et al., 2017; KUCHARCZYK et al., 2019). Os íons do sítio B estão fortemente relacionados ao desempenho catalítico devido as suas propriedades redox. A substituição parcial do sítio B com outros metais de transição que apresentem cargas e tamanhos adequados pode resultar em distorções da estrutura, favorecendo a formação de vacâncias, o que modificar as propriedades redox dos óxidos em questão, alterando assim o seu desempenho catalítico.

Najjar e colaboradores (2013) estudaram os óxidos  $LaMn_{1-x}Al_xO_{3+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) com o propósito de verificar o efeito da substituição parcial na atividade e na estabilidade dos óxidos formados. Houve um decréscimo da área superficial específica com o aumento do teor de alumínio. A substituição também favoreceu o aumento da razão  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  na superfície destes materiais. A atividade catalítica foi associada a concentração de manganês na superfície e a quantidade de oxigênio dessorvido envolvida nas reações redox  $Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ . Para esses materiais a amostra com grau de substituição 0,1 apresentou melhor atividade e estabilidade.

Nos óxidos perovskita ( $ABO_3$ ), os sítios A não estão diretamente envolvidos nos processos redox, mas influenciam a estabilidade térmica dos óxidos. Entretanto a substituição deste sítio pode resultar na formação de defeitos estruturais da rede perovskita, modificando assim a mobilidade de oxigênio.

Gao e Wang (2010) sintetizaram óxidos com composição  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  por diferentes métodos e observaram que os óxidos sintetizados pelo método da decomposição com ureia apresentaram melhor atividade catalítica na combustão do metano. Hu e colaboradores (2015) avaliaram óxidos com composição  $La_{2-x}Sr_xNiAlO_6$  na combustão do metano. A substituição do lantânio (La) por estrôncio (Sr) favoreceu a atividade catalítica quando comparada ao óxido não substituído  $La_2NiAlO_6$ . Neste estudo, a excelente atividade catalítica notada para o óxido  $La_{1,9}Sr_{0,1}NiAlO_6$  foi atribuída a substituição com estrôncio e a maior quantidade de oxigênio adsorvida na superfície deste material. Em outro trabalho (CRUZ et al., 2001), perovskita com composição  $La_{1-x}Sr_xNiO_3$  ( $x = 0,00 - 0,20$ ) foram também aplicadas na oxidação total do metano. A substituição parcial resultou na obtenção de um sistema que contém espécies com diferentes estados de oxidação para o níquel ( $Ni^{2+}/Ni^{3+}$ ) e contribuiu para a formação de vacâncias. Foi observado uma relação entre o grau de substituição (x) e o oxigênio não

estequiométrico. A maior atividade associada a amostra com  $x = 0,10$  foi atribuída a maior quantidade de oxigênio não estequiométrico e a menor quantidade de fases segregadas de estrôncio na superfície. O trabalho sugere que a composição da superfície e quantidade de oxigênio não estequiométrico controlam a medida da atividade do catalisador na reação alvo.

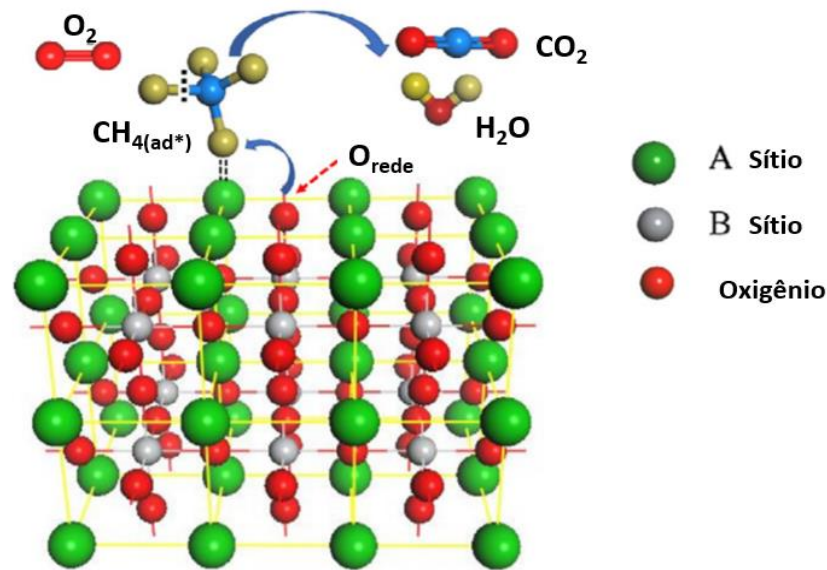
Kucharczyk e colaboradores (2019) sintetizaram o óxido  $\text{LaFeO}_3$  e aplicaram na oxidação total do metano. Os resultados indicaram que o desempenho deste material depende da temperatura e da duração da etapa de calcinação da síntese. O catalisador calcinado a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 8 h apresentou melhor atividade.

A compreensão do mecanismo da combustão do metano sobre catalisadores do tipo perovskita ainda está em debate (YANG e GUO, 2018). Os primeiros estudos foram desenvolvidos por Pena e Fierro (2001) em que foi proposto a reação entre o metano e as espécies de oxigênio dissociadas e adsorvidas na superfície dos óxidos perovskita. Em seguida, outro trabalho (AUER e THYRION, 2002) sugeriu mais informações acerca deste mecanismo: (1) No início, o metano é adsorvido na superfície catalítica para formar a espécie adsorvida  $\text{CH}_{4(\text{ad})}$ ; (2) Em seguida, o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) transforma-se em espécies ativas  $\text{O}^*$ , a espécie  $\text{O}^*$  reage com  $\text{CH}_{4(\text{ad})}$  e forma um intermediário,  $\text{I}_s$ ; (3) Finalmente  $\text{I}_s$  rapidamente transforma-se em dióxido de carbono adsorvido ( $\text{CO}_{2(\text{ad})}$ ) e em água adsorvida ( $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ad})}$ ), então  $\text{CO}_{2(\text{ad})}$  e  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ad})}$  são dessorvidos, formando as moléculas  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . De acordo com esta proposta, a taxa de oxidação do metano é controlada pela dessorção dos produtos ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ).

YANG e GUO (2018) defendem que o mecanismo Mars e van Krevelen (mecanismo MvK) é a proposta mais adequada para a combustão do metano. De acordo com esta proposta, o processo de oxidação do metano é dependente principalmente do oxigênio da rede ( $\text{O}^{2-}$ ) dos óxidos perovskita. Segue descrição do mecanismo MvK: (1) O metano presente na fase gasosa é adsorvido no sítio A e forma  $\text{CH}_{4(\text{ad})}$ ; (2) a espécie  $\text{CH}_{4(\text{ad})}$  reage com o oxigênio da rede do óxido perovskita e forma  $\text{CH}_3$ ; em seguida sucessivas oxidações são promovidas pelo oxigênio da rede para formar  $\text{CO}_{2(\text{ad})}$  e  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ad})}$ ; estas espécies são dessorvidas, produzindo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Os oxigênios da rede são regenerados pela adsorção de oxigênio nas vacâncias de oxigênio formadas. Este mecanismo está sendo representado na Figura 2.8.



**Figura 2.8** Mecanismo de reação da oxidação total do metano sobre perovskitas segundo o mecanismo MvK (Adaptado de YANG e GUO, 2018).



## 2.5 Processo de ciclo químico (*chemical looping*)

A expressão “ciclo químico” refere-se aos processos cíclicos que utilizam um material sólido como transportador de oxigênio (*oxygen carrier*). O processo se baseia na transferência de oxigênio a partir de uma fonte de oxigênio gasoso (normalmente ar) para o combustível. Os transportadores de oxigênio (catalisadores) possuem o oxigênio necessário para a conversão do combustível. Durante o processo, o combustível é oxidado, simultaneamente o transportador de oxigênio é reduzido. Após a redução, os sólidos são reoxidados antes do início do novo ciclo (TANG et al., 2015; MICCIO et al., 2018). Este procedimento evita o contato direto entre o combustível e o oxigênio gasoso (ar), o que elimina a presença do nitrogênio ( $N_2$ ) no efluente (JING et al., 2013; TANG et al., 2015; PROTASOVA e SNIJKERS, 2016; OSMAN et al, 2018) e minimiza a possibilidade de explosões durante a operação.

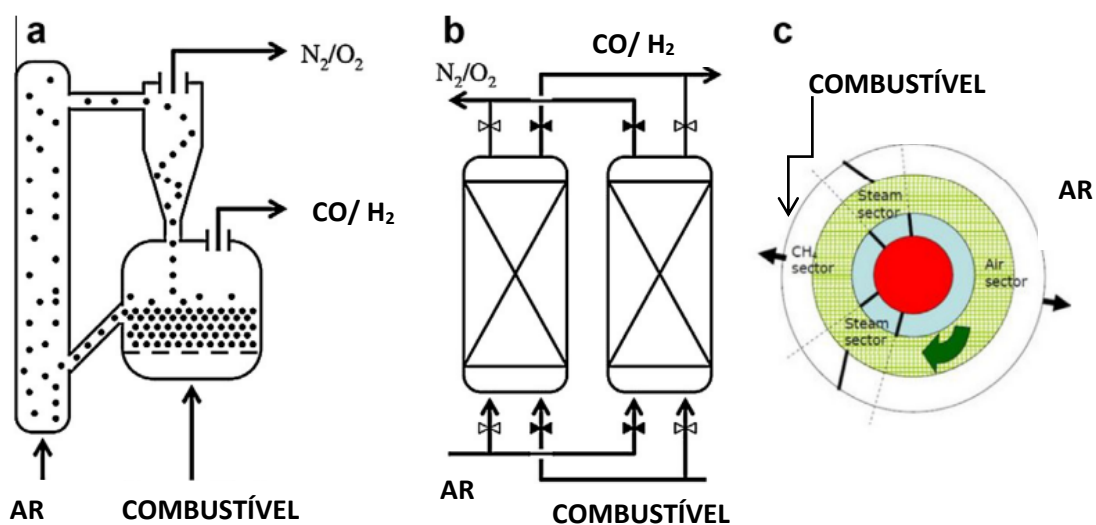
A tecnologia por ciclo químico (*chemical looping*) foi proposta inicialmente por Richter e Knoche em 1983 com o objetivo de gerar energia (YU et al., 2019). Desde então, vários estudos estão sendo realizados com a meta de desenvolver bons transportadores de oxigênio e adequados reatores. Atualmente a tecnologia não apenas é utilizada com o propósito de gerar energia (*Chemical Looping Combustion*, CLC), mas também para produzir hidrogênio ou gás de síntese (*Chemical Looping Reforming*, CLR) (ADANEZ et al., 2012; LUO et al., 2018). Alguns autores como Ishida e colaboradores (1987) sugerem que a geração de energia por

combustão por ciclo químico (*Chemical Looping Combustion*) é mais eficiente do que os processos convencionais. Pesquisas também estão sendo desenvolvidas baseadas na tecnologia CLR, pois trata-se de um processo relativamente novo, altamente eficiente e de baixo impacto ambiental (KHAN e SHAMIM, 2014).

Os processos de “ciclo químico” podem ser realizados em três diferentes configurações de reatores: (a) Reatores de leitos fluidizados interligados (processo nomeado de “material móvel”); (b) Reatores de leitos fixos alternados (chamado de “alimentação móvel”); (c) Reator rotativo (nomeado “reator móvel”) (TANG et al., 2015), Figura 2.9

A maioria das plantas de ciclo químico utiliza a configuração composta por dois reatores de leitos fluidizados interconectados, o reator de combustível e o reator de ar. Chama-se de reator de combustível, o local em que a conversão do combustível acontece, enquanto que a regeneração dos transportadores de oxigênio é realizada no reator de ar. Os transportadores de oxigênio (TO) são transportados entre os dois reatores. Duas válvulas são usadas com o propósito de evitar o escape das correntes de alimentação entre os reatores. Com esta configuração é possível obter um controle de temperatura uniforme, mas existem desafios relacionados com a fluidização, em especial quando usa-se óxidos metálicos densos (ADANEZ et al., 2012; TANG et al., 2015).

**Figura 2.9** Três possíveis configurações de reator para os processos de ciclo químico: (a) reatores de leito fluidizado interconectados; (b) Reatores de leito fixo alternados; (c) Reator rotativo. (Adaptado de TANG et al., 2015).



Na configuração de leito fixo, Figura 2.9 (b), as partículas sólidas estão estacionárias e, alternativamente são expostas as condições de oxidação e redução. Uma unidade construída com esta configuração é mais compacta e evita a separação de gás e partículas. Como desvantagens tem-se que requer temperaturas mais elevadas e um sistema de válvulas sofisticado capaz de alternar diferentes gases a elevadas vazões (TANG et al., 2015).

Na terceira configuração, Figura 2.9 (c), o reator é rotacionado entre diferentes correntes de gases que fluem radialmente para o exterior através do leito do óxido metálico. Entre os dois fluxos (combustível e ar) passa-se um gás inerte para evitar a mistura dos gases reacionais (TANG et al., 2015).

### 2.5.1 Combustão por ciclo químico (*chemical looping combustion*)

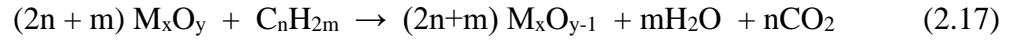
A combustão por ciclo químico é uma tecnologia que objetiva a geração de energia por meio da oxidação total do combustível. O método foi proposto inicialmente visando a produção de energia, no entanto, mais tarde foi observado a utilidade do processo em relação a separação do dióxido de carbono produzido.

O processo consiste na transferência de oxigênio oriundo do ar para o combustível através do uso de um transportador de oxigênio ( $M_xO_y$ ), evitando desta forma o contato direto entre o combustível e o oxidante (ar) (LYNGFELT e LINDERHOLM, 2017).

Geralmente as unidades de combustão por ciclo químico são compostas por dois reatores de leito fluidizado interconectados, Figura 2.10. O processo baseia-se na ideia de que a reação de combustão pode ser realizada em duas reações sucessivas.

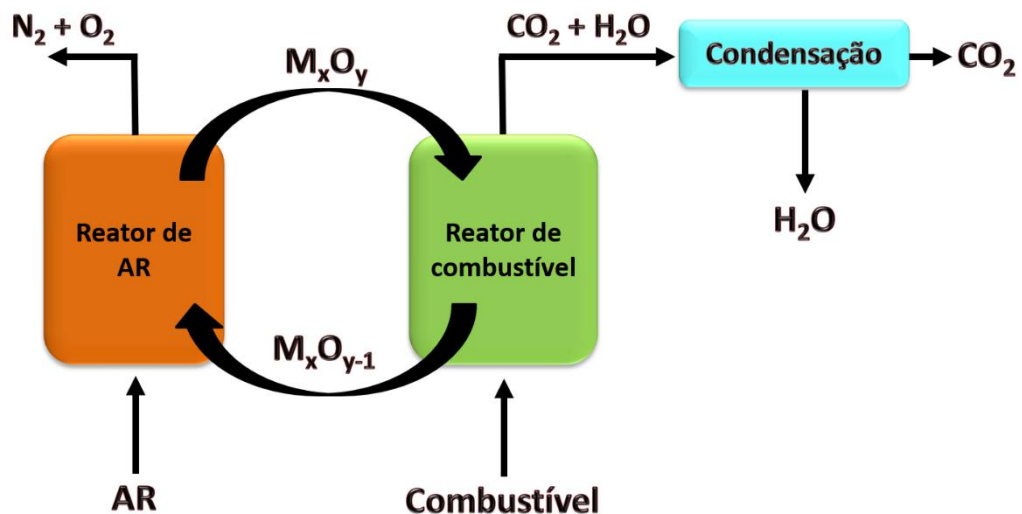
Inicialmente o catalisador é reduzido por meio do contato com combustível (por exemplo, metano). Nesta etapa, tem-se a formação dos produtos dióxidos de carbono e água, em seguida a água produzida pode ser condensada, o que permite a obtenção de uma corrente de dióxido de carbono puro, que por sua vez pode ser usado como reagente industrial ou pode ser capturado para armazenamento geológico (MENDIARA et al., 2018). O transportador de oxigênio (catalisador),  $M_xO_{y-1}$ , reduzido pelo contato com o metano, Equação 2.17, é então transferido para o reator de ar (reator de oxidação) onde é regenerado (reoxidado), Equação 2.18, concluindo desta forma um ciclo redox (CHUNG et al., 2017), Figura 2.10. Os gases de saída do reator de ar contendo apenas nitrogênio e oxigênio não reagido podem ser liberados para a atmosfera causando um impacto ambiental mínimo. A energia produzida neste processo pode ser utilizada em turbinas a gás para a produção de eletricidade. O desafio reside em

desenvolver transportadores de oxigênio (catalisadores) que resistam a um grande número de ciclos de redução/oxidação.



A quantidade de calor total liberada no processo de combustão por ciclo químico é similar ao processo convencional, em que combustível está em contato direto com o oxigênio. As reações de oxidação são exotérmicas, enquanto que as reações de redução podem ser exotérmicas ou endotérmicas dependendo do óxido utilizado como transportador de oxigênio e do combustível empregado (DUESO et al., 2012). A vantagem do processo é que possibilita a obtenção de correntes de dióxido de carbono puro, o que elimina a necessidade de uma unidade para separar o CO<sub>2</sub> dos demais componentes na saída do reator (LYNGFELT e LINDERHOLM, 2017). Desta forma, tem-se uma diminuição dos custos. Outra vantagem é a possibilidade de minimizar as emissões de NO<sub>x</sub>, já que as reações de combustão ocorrem sem a presença do nitrogênio e a temperaturas moderadas.

**Figura 2.10** Esquema do processo de combustão por ciclo químico (Adaptado de Adánez e Abad, 2019).



### 2.5.2 Reforma por ciclo químico (*chemical looping reforming*)

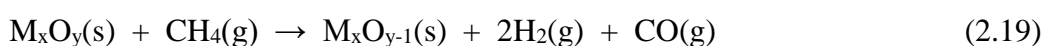
O processo de ciclo químico pode ocorrer visando a reforma do combustível, neste caso chama-se “reforma por ciclo químico”, processo que visa converter o combustível (por exemplo, o metano) a H<sub>2</sub> e CO (gás de síntese). Este processo baseia-se nos mesmos conceitos do processo da combustão por ciclo químico.

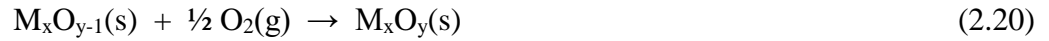
A reforma por ciclo químico corresponde a um processo mais econômico de conversão do gás natural em gás de síntese, uma vez que evitaria a etapa de separação do oxigênio do ar (OSMAN et al., 2018), etapa que corresponde a 40 % dos custos operacionais de uma planta de gás de síntese, o que desfavorece a aplicação da OPM em escala industrial (RODRIGUES, 2009).

A oxidação parcial do metano por ciclo químico evita o contato com os reagentes (metano e oxigênio), o que minimiza os riscos associados às explosões e evita os problemas de desativação do catalisador decorrentes da formação de pontos quentes (*hot spots*). Além disso, existem autores (DAI et al., 2016) que defendem que o processo é auto-suficiente em termos energéticos: a energia requerida para converter o metano, pode ser fornecida pelas reações de oxidação (exotérmicas) que ocorrem no reator de regeneração, por meio da circulação dos transportadores de oxigênio (catalisadores).

A tecnologia envolvida na oxidação parcial por ciclo químico apresenta duas etapas. Estas etapas ocorrem em dois reatores separados, tipicamente dois reatores de leito fluidizado, sem misturar o combustível (metano) e o agente oxidante (O<sub>2</sub>, normalmente o oxigênio presente no ar), Figura 2.11. Em um dos reatores ocorrem as reações de oxidação, tendo como possíveis produtos CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO e H<sub>2</sub> (OSMAN et al., 2018), utilizando o oxigênio da própria estrutura dos catalisadores (*oxygen carriers*) e na ausência de oxigênio na fase gasosa. Nesta etapa, o cátion metálico (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) é reduzido pelo combustível a um metal ou a um cátion metálico cujo teor de oxigênio seja inferior. Em seguida, o composto reduzido (M<sub>x</sub>O<sub>y-1</sub>) é então transferido para outro reator onde é reoxidado na presença do oxigênio do ar.

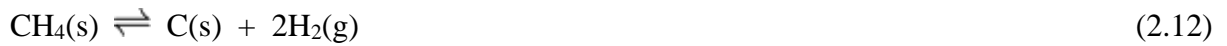
A etapa de reoxidação (regeneração) do catalisador pode resultar na formação de CO<sub>2</sub> também, visto que o processo de redução com metano na etapa anterior pode conduzir a deposição de carbono (coque) sobre o catalisador. Após a etapa de regeneração, o catalisador retorna para o reator onde se processam as reações envolvendo o combustível, fechando assim o ciclo redox, Equações 2.19 e 2.20.





Desse modo, é possível obter elevadas conversões e seletividades a gás de síntese ( $CO + H_2$ ), além de eliminar a necessidade de uma etapa prévia para a separação do oxigênio do ar, situação que ocorre quando se utiliza o combustível e oxigênio em um único reator, conforme o processo convencional da OPM.

A formação de carbono (coque) na superfície dos transportadores de oxigênio pode ocorrer em paralelo as principais reações de combustão e reforma por ciclo químico. A deposição de carbono diminui a eficiência do processo de ciclo químico, o que pode resultar na desativação ao longo do tempo. Os dois processos principais que podem conduzir a deposição de carbono são: a decomposição de metano (Equação 2.12) e a reação de Boudouard (Equação 2.13).

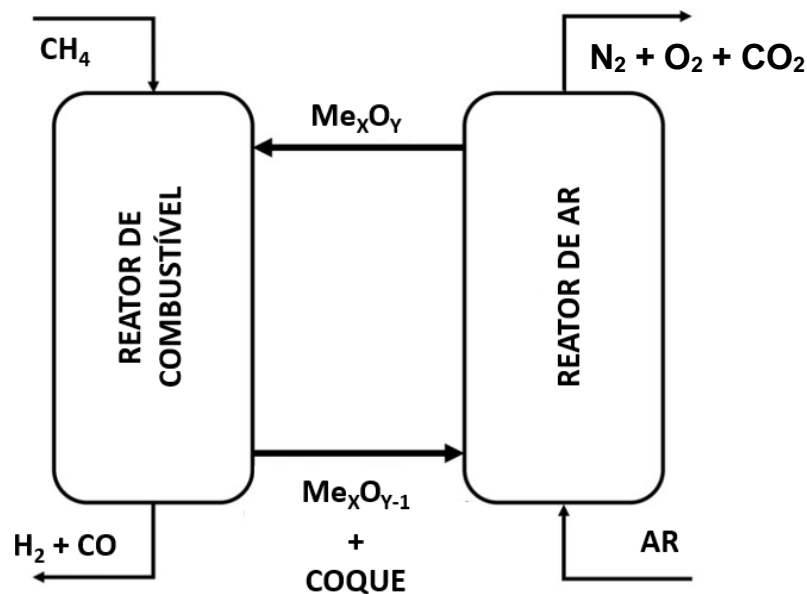


$$(\Delta H^{\circ}_{900^{\circ}C} = 91,417 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta G^{\circ}_{900^{\circ}C} = -39,021 \text{ kJ mol}^{-1})$$



$$(\Delta H^{\circ}_{900^{\circ}C} = -169,587 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta G^{\circ}_{900^{\circ}C} = 34,513 \text{ kJ mol}^{-1})$$

**Figura 2.11** Representação da reforma por ciclo químico (Adaptado de Luo et al., 2014).



A decomposição do metano (Equação 2.12) é endotérmica e termodinamicamente favorecida a elevadas temperaturas. A reação de Boudouard (Equação 2.13) é exotérmica e termodinamicamente favorecida a baixas temperaturas. A taxa de formação do carbono é dependente da quantidade de oxigênio disponível (ADANEZ et al., 2012; ZHU et al., 2018), já que o carbono depositado sobre o catalisador pode ser oxidado pelo oxigênio disponível no meio, formando  $\text{CO}_2$  e/ou  $\text{CO}$ . Normalmente, a deposição de carbono inicia no final da etapa de redução, após consumo da ordem de 80 % do oxigênio disponível (ADANEZ et al., 2012). Este processo de formação de carbono pode ser minimizado pelo aumento do teor de oxigênio, seja pela adição de vapor d'água juntamente com o combustível (RYU et al., 2003) ou pela diminuição da quantidade de combustível em relação a quantidade de transportador de oxigênio utilizada. Uma maneira de controlar a formação de carbono é trabalhar dentro de um intervalo de conversão apropriado, em uma condição abaixo do limite para a formação de carbono (RYU et al., 2003). Outros fatores também podem influenciar a formação de carbono, são eles: tipo de combustível, tipo de transportador de oxigênio (catalisador) utilizado, temperatura e pressão do sistema.

### 2.5.3 Transportadores de oxigênio (*oxygen carriers*)

Em catálise heterogênea, as reações ocorrem na superfície do catalisador entre espécies que estão adsorvidas ou entre uma espécie adsorvida e outra que se encontra na fase gasosa. No entanto, já existem estudos que indicam que espécies da parte interna do catalisador (*bulk*) podem contribuir para as reações, sobretudo se o catalisador for um óxido. Nesta situação, o catalisador pode fornecer espécies de oxigênio de sua própria estrutura para a reação. Os transportadores de oxigênio aplicados nos processos de ciclo químico são baseados nesta propriedade.

Na tecnologia ciclo químico, a seleção dos transportadores de oxigênio consiste em uma etapa de extrema importância, visto que estas espécies são responsáveis pelo transporte do oxigênio entre o reator de ar e o reator do combustível (ZHAO et al., 2014). Para ser classificado como adequado para as operações de “ciclo químico”, o transportador de oxigênio deve ser altamente reativo com o combustível, facilmente reoxidado, capaz de manter a repetitividade dos ciclos redox por longos períodos, termodinamicamente viável para a conversão do combustível em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (combustão) ou em  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  (reforma), resistente a deposição de carbono e a sinterização, de baixo custo, de fácil preparo e ambientalmente sustentável (ADANEZ et al., 2012; TANG et al., 2015; BLOOM et al., 2018). Nas condições em que for

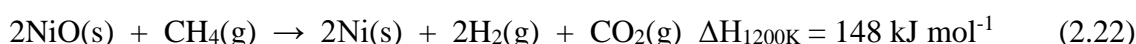
empregado um reator de leito fluidizado, é interessante também que o transportador de oxigênio seja resistente ao atrito.

Os transportadores de oxigênio mais aplicáveis nos processos de ciclo químico são baseados nos metais de transição: níquel, cobre, ferro, manganês e cobalto, embora sejam materiais que proporcionam algumas desvantagens. Os metais ferro, manganês e cobalto, apresentam baixa reatividade (TANG et al., 2015). Os compostos com ferro também são descritos como materiais que apresentam baixas seletividade a OPM (DAI et al., 2016). Os transportadores baseados em cobre possuem pontos de fusão baixos e tender a desativar devido a sinterização.

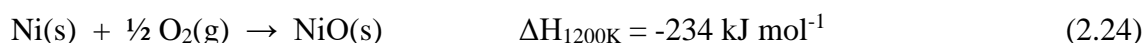
Contudo a reatividade e as seletividades nos processos de combustão ou reforma por ciclo químico podem ser melhoradas com a combinação de diferentes materiais que resultem em um efeito sinérgico ou na formação de uma solução sólida (espinélios, perovskitas,...)

Os transportadores de oxigênio baseados em níquel são os mais estudados de acordo com a literatura (ADANEZ et al., 2012), tanto aplicados na combustão quanto na reforma por ciclo químico. Seguem algumas equações que representam possíveis reações que podem ocorrer nos reatores quando se aplica um transportador de oxigênio contendo óxido de níquel, NiO, Equações 2.21-2.24 (CHIRON et al., 2011).

#### 1ª ETAPA: Redução do transportador de oxigênio



#### 2ª ETAPA: Regeneração do transportador de oxigênio



Transportadores de oxigênio contendo níquel têm apresentado bons desempenhos a elevadas temperaturas (900-1000 °C). A desvantagem reside na maior propensão à desativação decorrente da deposição de carbono, acrescido do problema de sinterização e toxicidade (TANG et al., 2015).



Alguns suportes inorgânicos têm sido investigados com alternativa para melhorar a estabilidade desses materiais. Dentre estes suportes têm-se óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (GAYÁN et al., 2009), que são utilizados como meio de dispersar a fase ativa e minimizar a desativação associada a sinterização. Outra opção tem sido o uso de suportes com propriedades básicas ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,...) como medida para diminuir a formação de coque (ALIPOUR et al., 2014). Além disso, o uso de alguns promotores pode contribuir com a mobilidade do oxigênio e modificar a interação do níquel com o suporte, alterando a redutibilidade dos transportadores de oxigênio, conseqüentemente seu comportamento catalítico.

Uma opção razoável de transportadores de oxigênio para as reações de combustão e reforma por ciclo químico são os óxidos mistos com estrutura tipo perovskita. Estes materiais oferecem uma alta capacidade de armazenamento de oxigênio e habilidade de transferência de oxigênio (ZHENG et al., 2017). A aplicação de materiais com elevada mobilidade de oxigênio é um dos requisitos para este processo (DAI et al., 2016; ZHENG et al., 2017).

A capacidade de transporte de oxigênio,  $R_o$ , é uma característica importante dos transportadores de oxigênio para a operação.  $R_o$  é um indicador da quantidade de oxigênio que pode ser transferida entre os reatores;  $R_o$  reflete a capacidade do sólido de armazenar e fornecer espécies de oxigênio para o meio reacional. A capacidade de transporte de oxigênio pode ser calculada por meio da Equação 2.25 (ADANEZ et al., 2012):

$$R_o = \frac{M_{ox} - M_{Red}}{M_{ox}} \quad (2.25)$$

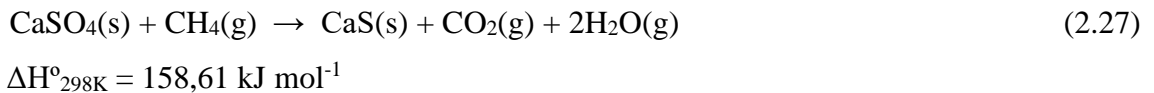
em que  $M_{ox}$  equivale a massa do catalisador oxidado e  $M_{Red}$  a massa do catalisador reduzido. Nos casos em que a fase ativa é suportada em óxidos inertes, a capacidade efetiva de transporte de oxigênio,  $R_{oc}$ , deve considerar a fração mássica da fase ativa,  $x_{oc}$ , Equação 2.26.

$$R_{oc} = x_{oc} R_o \quad (2.26)$$

A Figura 2.12 mostra alguns valores de  $R_o$  para diferentes sistemas redox. Os maiores valores observados são observados nos sistemas  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{CuO}$ . Dentre os sistemas mencionados, sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) é o que apresenta maior capacidade de transportar oxigênio, seguido dos sistemas que envolvem cobalto e níquel. O transportador que baseia-se na redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{Co}^0$  é o segundo com maior capacidade de transferência, os sistemas ( $\text{CoO/Co}$ ) e ( $\text{NiO/Ni}$ ) ocupam o terceiro lugar.

Song e colaboradores (2009) aplicaram o sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) como transportador de oxigênio na reação de combustão por ciclo químico. Os autores concluíram que o sal é um bom candidato para a aplicação. Seguem as equações que representam as alterações de fase durante o processo de redução/oxidação com  $\text{CaSO}_4$  tendo o metano como combustível e o oxigênio do ar como oxidante, Equações 2.27 e 2.28:

Redução:



Oxidação:

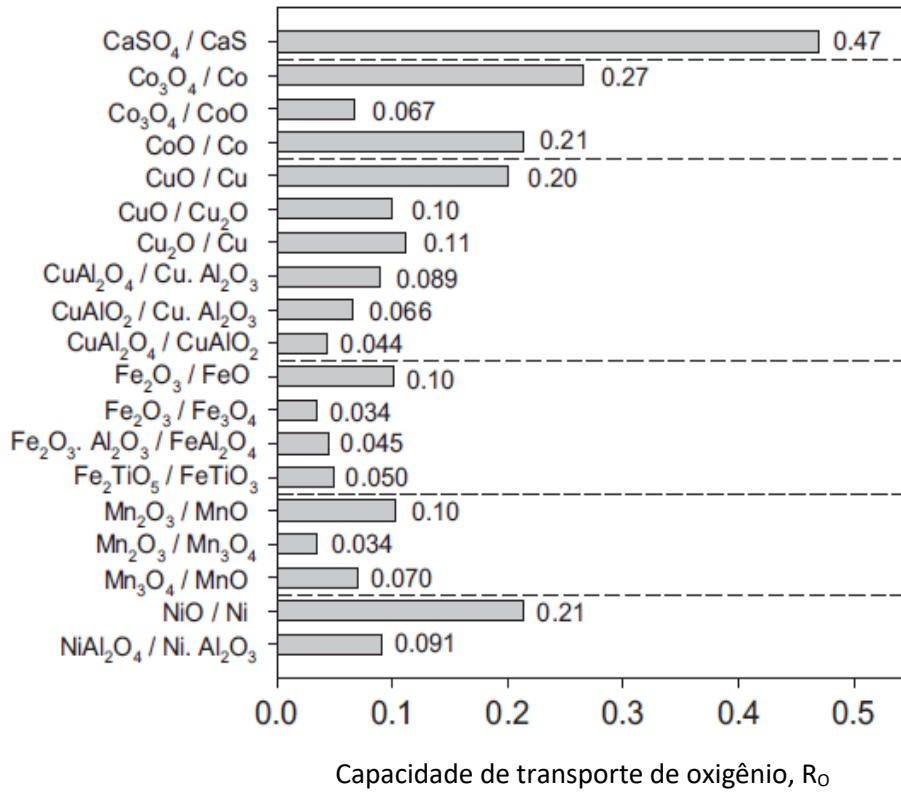


Na combustão por ciclo químico, por exemplo, transportadores de oxigênio contendo 2% de NiO ou CuO são adequados, devido a elevada capacidade de transporte de oxigênio. No entanto, sistemas contendo  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (> 6 %) ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (> 12 %) requerem teores maiores, devido a baixa capacidade desses materiais em fornecer espécies de oxigênio à reação (ADANEZ et al., 2012).

Além da capacidade de oxigênio, é interessante considerar também o balanço energético dos sistemas de ciclo químico. A Tabela 2.2 mostra as entalpias dos processos de oxidação e redução para diferentes sistemas redox aplicados em ciclo químico. A distribuição energética entre os reatores (combustível e ar) vai depender do combustível e do transportador de oxigênio utilizados.

A interação do óxido metálico com o suporte pode mudar a termodinâmica do sistema redox. Este fato é importante para o sistema  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Neste caso, o aluminato de cobre ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ) pode ser formado e esta formação altera a redução de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$  com metano. Na ausência do suporte o processo de redução é exotérmico; com a formação da fase aluminato de cobre, a redução de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$  é endotérmica. Uma tendência oposta é observada para o sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (ADANEZ et al., 2012).

**Figura 2.12** Capacidade de transporte de oxigênio,  $R_o$ , para diferentes sistemas redox (Adaptado de ADANEZ et al., 2012).



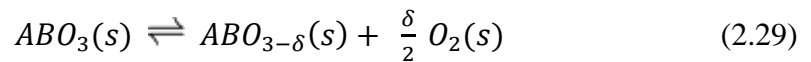
**Tabela 2.2** Entalpia de reação padrão ( $\Delta H_r^0$ ) para reações de oxidação e redução de diferentes transportadores de oxigênio. Os dados  $\Delta H_r^0$  são referentes a reação química balanceada para 1 mol de CH<sub>4</sub>, CO, C ou O<sub>2</sub> e são expressos em kJ mol<sup>-1</sup> (ADANEZ et al., 2012).

Sistema redox	$\Delta H_r^0$ (kJ/mol gás ou C)				
	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	C	O <sub>2</sub>
CaSO <sub>4</sub> /CaS	158,6	-1,6	-42,7	86,9	-480,5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Co	107,9	-14,3	-55,4	61,6	-455,1
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CoO	-16,8	-45,5	-86,6	-0,8	-392,7
CoO/Co	149,5	-3,9	-45,0	82,4	-475,9
CuO/Cu	-178,0	-85,8	-126,9	-81,4	-312,1
CuO/Cu <sub>2</sub> O	-236,6	-100,4	-141,6	-110,7	-282,8
Cu <sub>2</sub> O/Cu	-119,5	-71,1	-112,3	-52,1	-341,4
CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Cu.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	282,2	29,3	-11,8	148,7	-542,2
CuAlO <sub>2</sub> /Cu.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-24,1	-47,3	-88,4	-4,4	-389,1
CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CuAlO <sub>2</sub>	588,5	105,9	64,7	301,9	-695,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	141,6	-5,8	-47,0	78,4	-472,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeO	318,4	38,3	-2,8	166,8	-560,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-62,3	-56,8	-98,0	-23,5	-370,0
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> /FeTiO <sub>3</sub>	106,5	-14,6	-55,8	60,9	-454,4
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MnO	-48,0	-53,3	-94,4	-16,4	-377,1
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-396,6	-140,4	-181,6	-190,7	-202,8
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MnO	126,3	-9,7	-50,8	70,8	-464,3
NiO/Ni	156,5	-2,1	-43,3	85,9	-479,4
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Ni.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	158,6	-1,6	-42,8	86,9	-480,4

#### 2.5.4 Perovskitas aplicadas na combustão por ciclo químico

Os transportadores de oxigênio do tipo perovskita são atraentes para os processos de ciclo químico devido à elevada quantidade de vacâncias na superfície, à alta mobilidade de oxigênio de rede no *bulk* (ZHENG et al., 2017) e por apresentarem resistência a desativação associada ao envenenamento por enxofre (YANG e GUO, 2018). A mobilidade de oxigênio na estrutura perovskita é decorrente da capacidade desses óxidos de acomodar deficiência de oxigênio sem

resultar em grande desestabilização da rede. A mobilidade de oxigênio é expressa pelo parâmetro  $\delta$  ( $ABO_{3-\delta}$ ), Equação 2.29.



A substituição parcial dos sítios A e/ou B pode resultar no alongamento ou na contração das ligações A-O e B-O, causando distorções da estrutura cúbica (ideal) e favorecendo o surgimento dos defeitos estruturais. A presença de vacâncias e de defeitos estruturais no transportador de oxigênio é responsável pela mobilidade de oxigênio dentro da rede cristalina. Quanto maior for o número de vacâncias, maior será a mobilidade de oxigênio. As vacâncias iônicas também afetam a adsorção de reagentes da fase gasosa, o que reflete no desempenho catalítico (FERRI e FORNI, 1998; TONIOLO, 2010).

Outra característica que motiva a aplicação desses materiais em reações cíclicas é a facilidade de serem reversivelmente reduzidos e oxidados sob fluxos alternados de um combustível e um agente oxidante a elevadas temperaturas.

Seguem alguns trabalhos que aplicaram óxidos perovskita na combustão por ciclo químico:

Hwang e colaboradores (2018) estudaram o óxido  $CoTiO_3$  na combustão por ciclo químico tendo como combustíveis o hidrogênio e o metano. Os testes ocorreram a 900 °C. A capacidade de transferência de oxigênio foi de 10,2%, valor próximo ao teórico. A maior taxa de transferência de oxigênio foi observada tendo o metano como agente redutor.

Ksepko (2018) sintetizou óxidos  $Sr(Fe_{1-x}Cu_x)O_{3-\delta}$  e aplicaram na combustão por ciclo químico, em que o hidrogênio era o combustível. Os testes foram realizados em temperaturas entre 600-800 °C e os testes para avaliar a estabilidade a 950 °C. As amostras foram ativas e estáveis durante os experimentos. Apresentaram boa reatividade com hidrogênio sendo consideradas promissoras para processos de geração de energia. Os processos de redução e reoxidação ocorreram em um pequeno intervalo de tempo.

Ksepko (2014) aplicou o óxido  $Sr(Mn_{1-x}Ni_x)O_3$  na combustão por ciclo químico com hidrogênio a 950 °C. As amostras foram estáveis nas condições dos testes. O sistema foi considerado potencialmente útil para o processo em que o hidrogênio é o combustível.

Rydén e colaboradores (2008) empregaram óxidos perovskita ( $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ ) e óxidos mistos na combustão por ciclo químico do metano. Dentre as amostras testadas as que exibiram melhor desempenho na aplicação foram  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mg-ZrO}_2$  e  $\text{NiO/MgAl}_2\text{O}_4$ .

Capítulo 3

**Experimental**

## 3.1 Síntese

### 3.1.1 Óxidos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

As perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,5; 1,0$ ) listadas na Tabela 3.2 foram sintetizadas pelo método citrato (ARAÚJO et al., 2005; CIMINO et al., 2003; LIMA et al., 2006; PECCHI et al., 2008; ROBERT et al., 2006). Nesta preparação, empregou-se quantidades estequiométricas dos precursores metálicos,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Os reagentes utilizados durante a síntese estão listados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** Descrição dos reagentes utilizados na síntese dos precursores.

Reagente	Fórmula molecular	Pureza (%)	Procedência
Nitrato de lantânio (III) hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	VETEC
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97	VETEC
Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98	VETEC
Ácido cítrico monohidratado	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5	VETEC

Os precursores metálicos foram adicionados a uma solução de ácido cítrico previamente aquecida à 40 °C sob agitação constante, em uma razão molar ácido cítrico/metálico 1,5:1. Após a adição de cada precursor a temperatura do sistema foi gradualmente elevada até a formação de um gel viscoso. Este foi aquecido a 300 °C por 2 h, em seguida calcinado a 800 °C por 4 h sob fluxo de ar de 50 mL min<sup>-1</sup>. Parte dos precursores calcinados a 800 °C foram submetidos a uma nova calcinação a 1000 °C, sob fluxo de ar sintético por 2 h, para gerar os catalisadores a serem utilizados nos experimentos de combustão do metano por ciclo químico e combustão catalítica do metano.



**Tabela 3.2** Graus de substituição, óxidos sintetizados e os catalisadores aplicados em cada reação (OPM, combustão por ciclo químico e combustão catalítica do metano).

<b>Oxidação parcial do metano</b>			
<b>Grau de substituição (x)</b>	<b>Precursor</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Temperatura de calcinação</b>
<b>0,0</b>	LaNiO <sub>3</sub>	Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800 °C
<b>0,2</b>	LaNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	Ni <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800 °C
<b>0,5</b>	LaNi <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>	Ni <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800 °C
<b>1,0</b>	LaCoO <sub>3</sub>	Co/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800 °C
<b>Combustão do metano por ciclo químico/combustão catalítica do metano</b>			
<b>0,0</b>	-	LaNiO <sub>3</sub>	1000 °C
<b>0,2</b>	-	LaNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	1000 °C
<b>0,5</b>	-	LaNi <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>	1000 °C
<b>1,0</b>	-	LaCoO <sub>3</sub>	1000 °C

### 3.1.2 Catalisador PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O catalisador PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é descrito como um dos mais ativos para a combustão catalítica do metano (OZAWA et al., 2003; DOMINGOS et al., 2007; SIMPLÍCIO et al., 2009; AUVRAY et al., 2018; CUI et al., 2019). Por esta razão o mesmo foi sintetizado a fim de ser aplicado na combustão catalítica do metano como catalisador padrão. Para tal a metodologia empregada foi a impregnação por via úmida (SIMPLÍCIO et al., 2009; PARK et al., 2014). Inicialmente o precursor da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pseudoboemita, Pural) foi calcinado a 1000 °C por 2 h. Em seguida foi preparado uma suspensão do óxido  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em tolueno. A esta mistura adicionou-se acetilcetonato de paládio (Merck), mantendo o sistema sob agitação por 24 h. O material foi seco em estufa à 120 °C por 12 h, calcinado a 650 °C por 2h sob fluxo de ar sintético de 50 mL min<sup>-1</sup>. A preparação foi realizada de modo a obter um teor de paládio no suporte de 1% w/w.

## 3.2 Caracterização

### 3.2.1 Difração de raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas dos precursores foi realizada pela análise de difração de raios X, usando um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação de cobre ( $K\alpha$  do Cu,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Para as amostras calcinadas a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , os difratogramas foram registrados num intervalo  $2\theta$  de  $10$  a  $80^\circ$ , com uma velocidade de varredura de  $2 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$ . Adicionalmente foram obtidos difratogramas no intervalo de  $34$ - $46^\circ$ , com velocidade de varredura de  $0,2 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$ , a fim de identificar possíveis fases segregadas. Para os materiais calcinados a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , os difratogramas foram registrados no intervalo de  $20$ - $60^\circ$  com velocidade de varredura  $0,2 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$ . As amostras em pó foram analisadas sem nenhum tratamento prévio.

Os difratogramas obtidos permitiram a identificação das fases cristalinas dos precursores também o cálculo dos tamanhos médios dos cristais determinados pela equação de Scherrer (LI et al., 1999), Equação 3.1.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\sqrt{(\beta_c^2 - \beta_s^2) \cos\theta}} \quad (3.1)$$

em que  $D$  equivale ao tamanho médio do cristal (nm),  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação (Cu  $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ),  $\beta_c$  a largura a meia altura do pico de difração da amostra (rad),  $\beta_s$  a largura a meia altura do pico de difração do padrão (rad),  $\theta$  o ângulo de difração do plano cristalográfico (hkl).

As análises de difração de raios X com variação da temperatura e atmosfera controlada também foram realizadas no equipamento Shimadzu já mencionado acoplado a uma câmara Anton-Paar (modelo HTK 1200; controlador de temperatura Shimaden SR52). Neste experimento, as amostras  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  foram reduzidas *in situ* a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sob fluxo de 5% de  $\text{H}_2/\text{He}$  (v/v). O sistema foi resfriado e, posteriormente as amostras foram submetidas a um fluxo de uma mistura de  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ , na qual a razão molar  $[\text{CH}_4]/[\text{O}_2]$  era igual a dois, isto é a estequiometria da OPM. A mistura era composta por 2 % de  $\text{CH}_4$ , 1% de  $\text{O}_2$  tendo hélio como balanço. Por meio deste experimento foi possível identificar as alterações de fases do catalisador durante o seu

contato com os gases reagentes ( $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ ). Nesta mesma unidade realizou-se um segundo experimento de DRX *in situ* com a finalidade de verificar as alterações de fases dos precursores ( $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ) quando estes são submetidos a um fluxo de  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$  ( $[\text{CH}_4]/[\text{O}_2] = 2$ ), sem o prévio tratamento de redução com  $\text{H}_2$ . Nestes experimentos foram realizadas varreduras no intervalo de 50-850 °C.

Com o objetivo de calcular o tamanho médio dos cristais para o catalisador obtido por meio da redução do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  nas diferentes condições (reduzido com hidrogênio e reduzido com  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ) foram obtidos outros dois difratogramas. O primeiro foi obtido a 800 °C após tratamento de redução com uma mistura de hidrogênio em hélio (5% v/v) e o segundo foi registrado também a 800 °C após tratamento com a mistura reacional (2%  $\text{CH}_4$ , 1%  $\text{O}_2$ , 97% He). Os cálculos dos tamanhos médio dos cristais foram realizados com base na equação de Scherrer (Equação 3.1).

As alterações de fases que ocorreram durante os testes de ciclo químico também foram estudadas por difração de raios X com variação de temperatura. Inicialmente os difratogramas foram obtidos com a amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  (calcinação a 1000 °C) sendo submetida a aquecimento sob fluxo de metano em hélio (5 % v/v) nas temperaturas de 400, 500, 670, 750, 800 e 850 °C. Em seguida, o sistema foi resfriado. Logo após, outros difratogramas foram obtidos sob fluxo de ar sintético nas temperaturas de 200, 400, 600, 700 e 800 °C. Semelhantes experimentos foram realizados com a amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  (calcinação a 1000 °C).

Os difratogramas obtidos em todos os experimentos de DRX com variação de temperatura e atmosfera controlada foram registrados num intervalo  $2\theta$  de 20 a 60°, com uma velocidade de varredura de 2 °  $\text{min}^{-1}$ . Estes experimentos ocorreram a uma taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  e as temperaturas de interesse e fluxo da mistura foram mantidos durante as varreduras angulares. As análises dos difratogramas foram efetuadas com o programa X'Pert High Score.

### 3.2.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química dos precursores foi determinada por fluorescência de raios X, utilizando o método semi-quantitativo (Quali-Quanti). As medidas foram executadas em um equipamento Shimadzu, modelo XRF-1800. As amostras foram analisadas sob a forma de pastilhas prensada que correspondiam a uma mistura de ácido bórico mais a amostra, em uma proporção de 1:1. Estas foram analisadas sem pré-tratamento.

### 3.2.3 Área superficial específica (método BET)

A área superficial específica dos precursores  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinados a 800 °C) foi determinada através da adsorção de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) pelo método BET. Estes materiais foram previamente tratados a 350 °C, sob fluxo de  $\text{N}_2$  durante 2 h. O equipamento utilizado nas medidas foi um ASAP 2020 (Micromeritics). Determinou-se também as áreas superficiais específicas dos catalisadores, após um tratamento de redução dos precursores com  $\text{H}_2$  nas mesmas condições do pré-tratamento do teste catalítico que será descrito posteriormente.

As medidas dos óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinados a 1000 °C) foram realizadas com um Quantachrome Autosorb 1-C por adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K após a degaseificação amostras durante 2 h a 150 °C.

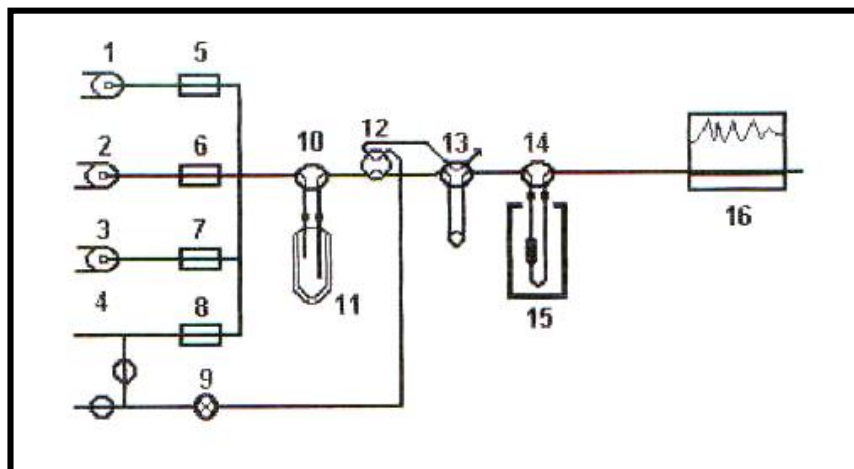
### 3.2.4 Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR- $\text{H}_2$ )

A redutibilidade dos precursores foi avaliada através da análise de TPR- $\text{H}_2$ . A técnica consiste na redução dos óxidos metálicos por meio da passagem de uma mistura gasosa contendo o gás redutor, neste caso hidrogênio, mais um diluente.

O perfil de TPR- $\text{H}_2$  é composto por um ou mais picos, cada pico representa uma etapa do mecanismo de redução e é caracterizado por uma temperatura de máximo consumo de hidrogênio.

O procedimento desta análise consistiu em inserir 20 mg da amostra a ser analisada em um reator de quartzo. Este reator foi acoplado a um forno com controle de temperatura. O fluxo de uma mistura 5% (v/v) de  $\text{H}_2$  em hélio foi ajustado de modo a obter uma vazão de 30 mL  $\text{min}^{-1}$ . A temperatura do sistema foi elevada gradativamente até 800 °C, sendo a taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . As medidas para os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinados a 800 °C) foram realizadas em uma unidade multipropósito (Figura 3.1) acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200. A unidade é constituída por um reator de quartzo, um forno ligado a um controlador de temperatura, um painel seletor de gases e um sistema de detecção já citado. A evolução da concentração de hidrogênio na saída do reator foi registrada através do sinal de fragmento de massa  $m/z$  igual a 2.

**Figura 3.1** Unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas, utilizada nos experimentos à temperatura programada. Fonte: RODRIGUES, 2009.



Legenda da Figura 3.1:

1. Válvula de seleção de gases (canal 1)	10. Válvula de by-pass do saturador
2. Válvula de seleção de gases (canal 2)	11. Saturador
3. Válvula de seleção de gases (canal 3)	12. Válvula de seleção (reação/pulsos)
4. Válvula de seleção de gases (canal 4, He)	13. Válvula de injeção de pulsos
5. Controlador de fluxo mássico (canal 1)	14. Válvula de by-pass do reator
6. Controlador de fluxo mássico (canal 2)	15. Forno do reator
7. Controlador de fluxo mássico (canal 3)	16. Espectrômetro de massas
8. Controlador de fluxo mássico (canal 4)	
9. Válvula de ajuste de fluxo para arraste dos pulsos	

### 3.2.5 Reação superficial à temperatura programada com metano (TPSR-CH<sub>4</sub>)

Os experimentos de TPSR-CH<sub>4</sub> foram realizados tendo como objetivo estudar a etapa determinante desta reação. Para tal as amostras calcinadas a 800 °C foram previamente reduzidas (Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O pré-tratamento consistiu em aquecer as amostras sob fluxo de uma mistura de 5% H<sub>2</sub>/He (v/v). O aquecimento ocorreu a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> até 800 °C, temperatura mantida por 30 min. Após a etapa da redução, as amostras foram resfriadas sob fluxo de hélio até a temperatura ambiente e,

posteriormente submetidas a um fluxo de uma mistura contendo 5% de metano em hélio em uma rampa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . As amostras calcinadas a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  também foram analisadas por TPSR- $\text{CH}_4$ , sendo que para estas amostras não houve o pré-tratamento com hidrogênio, as demais condições foram mantidas. Estes experimentos foram executados no mesmo sistema descrito no item 3.3.4.

Os fragmentos de massa utilizados para monitorar as concentrações dos reagentes e produtos foram:  $m/z = 15$  e  $16$  ( $\text{CH}_4$ );  $m/z = 2$  ( $\text{H}_2$ );  $m/z = 28$  ( $\text{CO}$ );  $m/z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ );  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ).

### 3.2.6 Reação superficial à temperatura programada (TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$ )

Os dados obtidos por meio dos perfis de TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$  contribuem para a proposta do mecanismo da reação e fornecem um bom indício das propriedades dos sistemas catalíticos. Em um reator de quartzo foi adicionado uma mistura composta por 100 mg do precursor catalítico mais 100 mg de grânulos de quartzo. Estes experimentos foram realizados com amostras previamente tratadas com uma mistura de 5% (v/v)  $\text{H}_2$  em hélio, a uma vazão de  $30\text{ mL min}^{-1}$ . As amostras foram aquecidas a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  e esta temperatura foi mantida por 30 min. Este pré-tratamento foi realizado como a finalidade de transformar o precursor catalítico ( $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ) no catalisador ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ ). Após o resfriamento até a temperatura do laboratório sob fluxo de hélio, cada amostra foi aquecida até  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  em uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sob fluxo de uma mistura padrão contendo 2% de  $\text{CH}_4$ , 1% de  $\text{O}_2$  e hélio como balanço. Os experimentos de TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (OPM) também foram realizados sem o prévio tratamento com hidrogênio com todas as amostras. Estas medidas foram realizadas na unidade descrita no item 3.3.4.

Os catalisadores ( $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ) calcinados a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  foram avaliados na combustão catalítica do metano (oxidação total do metano) por meio da TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$ . Durante os experimentos as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob fluxo de uma mistura contendo 1%  $\text{CH}_4$ , 4%  $\text{O}_2$  e 95%  $\text{N}_2$  ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ) mais nitrogênio puro ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ). Para a realização destes testes também utilizou-se 100 mg da amostra diluída com 100 mg de quartzo em pó. Para as amostras  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  foram realizados três ciclos de TPSR seguindo o procedimento descrito. Após a conclusão de cada TPSR, o sistema foi purgado com hélio.

Os fragmentos de massa utilizados para monitorar as concentrações dos reagentes e produtos foram:  $m/z = 15$  e  $16$  ( $\text{CH}_4$ );  $m/z = 32$  ( $\text{O}_2$ );  $m/z = 2$  ( $\text{H}_2$ );  $m/z = 28$  ( $\text{CO}$ );  $m/z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ );  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ).

### 3.2.7 Ciclos TPR/TPO

As amostras  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinadas a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) foram submetidas a ciclos de redução/oxidação (TPR/TPO). Estes experimentos foram realizados em um analisador Micromeritics Autochem II TPD/TPR equipado com um detector TC. Aproximadamente  $100\text{ mg}$  da amostra foram inseridas em um reator de quartzo com formato em U. Estas amostras foram previamente tratadas com ar sintético a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por  $1\text{ h}$ . Em seguida foram resfriadas até a temperatura ambiente sob fluxo de hélio. Posteriormente os óxidos foram reduzidos sob fluxo de uma mistura  $5\%$  (v/v) de  $\text{H}_2$  em argônio ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente até  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ( $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Após a redução, os materiais foram resfriados sob fluxo de hélio até a temperatura ambiente. Logo em seguida foram reoxidados com uma mistura de  $0,5\%$   $\text{O}_2$  em hélio ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ). Nesta etapa os materiais foram aquecidos até  $800\text{ }^\circ\text{C}$  e mantidos nesta temperatura por  $90\text{ min}$  sob fluxo da mistura oxidante. Os ciclos de TPR/TPO foram repetidos até serem obtidos dois ciclos de TPR semelhantes. A água produzida durante a redução foi condensada em um recipiente antes do TCD como meio de detectar apenas o hidrogênio. Os consumos de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  foram estimados através da integração das áreas dos perfis de TPR e TPO, após o instrumento ser calibrado com um padrão de óxido de cobre puro.

### 3.2.8 Dessorção de oxigênio à temperatura programada (TPD- $\text{O}_2$ )

As medidas de dessorção de oxigênio à temperatura programada foram realizadas com o objetivo de avaliar a quantidade de oxigênio disponível para participar dos testes de combustão do metano por ciclo químico. As amostras avaliadas por este experimento foram os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  calcinados a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . As medidas ocorreram em um analisador Micromeritics Autochem II TPD/TPR equipado com um detector TC. Aproximadamente  $250\text{ mg}$  da amostra foram inseridas em um reator de quartzo em forma de U. As amostras foram previamente tratadas com ar sintético ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ). Nesta etapa os catalisadores foram aquecidos a uma taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  sendo mantidos nesta temperatura por  $30\text{ minutos}$ . Posteriormente o sistema foi resfriado até a

temperatura ambiente sob fluxo de hélio. As análises foram efetuadas aquecendo os óxidos da temperatura ambiente até 1000 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) sob fluxo de hélio. Durante as análises a temperatura de 1000 °C foi mantida por 90 minutos.

### 3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica foi empregada com o propósito de verificar a morfologia dos óxidos sintetizados. Foram submetidas a esta análise as amostras LaNiO<sub>3</sub> e LaNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> após calcinação a 1000 °C e após a avaliação catalítica (combustão por ciclo químico). O estudo foi realizado com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6610LV. Para a análise, as amostras foram dispostas em fitas de carbono, sendo analisadas sem pré-tratamento.

O equipamento utilizado pertence ao LAMUME (Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica), laboratório localizado no Instituto de Física Nuclear da Universidade Federal da Bahia.

### 3.2.10 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Os óxidos LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 800 °C foram estudados por XPS a fim de avaliar a composição da superfície e os estados de oxidação dos elementos presentes. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Kratos Axis Ultra DLD usando uma radiação monocromática Al K $\alpha$  (1486,6 eV). Os espectros gerais e os espectros em alta resolução foram obtidos com *pass energy* de 80 e 40 eV, respectivamente. As energias de ligação dos elementos das amostras foram determinadas usando como referência a energia de ligação do C 1s (284,8 eV). Para o tratamento dos dados utilizou-se o programa CasaXPS. Nesta análise estudou-se as amostras que apresentaram melhor desempenho durante os testes de longa duração na oxidação parcial do metano (OPM). Estas amostras (LaNiO<sub>3</sub> e LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>) foram analisadas após a calcinação (800 °C) e após um tratamento de redução/passivação realizado *ex situ*. O procedimento de redução foi similar ao empregado durante os testes catalíticos de longa duração (OPM). As amostras calcinadas (800 °C) foram submetidas a aquecimento até 800 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) sob fluxo de hidrogênio (30 mL min<sup>-1</sup>). Após 2 h a 800 °C, o fluxo de hidrogênio foi substituído por hélio e as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. Posteriormente o



hélio foi trocado por um fluxo de uma mistura padrão contendo 5% de oxigênio em hélio (v/v) a fim de passivar as amostras reduzidas.

A análise dos elementos, lantânio (La) e níquel (Ni), mereceu especial atenção devido a sobreposição observada na região de La 3d<sub>3/2</sub> e Ni 2p<sub>3/2</sub>, principais regiões de quantificação do La e do Ni (ISMAGILOV et al., 2014). Esta sobreposição dificulta a quantificação do Ni 2p<sub>3/2</sub>, o que tornou necessário o registro da região Ni 3p. Nesta região espectral (Ni 3p) existe sobreposição entre Ni 3p e Co 3p, o que também limita a precisão na quantificação das espécies de Ni. Com a intenção de ter mais dados para ajudar na identificação das espécies de lantânio e níquel nas amostras, dois compostos de referência também foram submetidos a análise: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiO, ambos fornecidos pela Aldrich.

### 3.2.11 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Esta técnica foi utilizada para determinar o tamanho médio das partículas, composição química e morfologia. As imagens de microscopia de transmissão foram realizadas em um microscópio FEI Titan ChemiSTEM. As imagens de campo escuro de alto ângulo foram obtidas com um detector HAADF (*high angle anular dark field*). As imagens obtidas com o detector HAADF fornecem informações estruturais e químicas com resolução atômica. As imagens foram obtidas em um microscópio com tensão de aceleração de 200 kV.

Empregou-se a TEM na análise das amostras com grau de substituição 0,2, após este óxido ser submetido a tratamento com hidrogênio e após ser tratado com a mistura reacional (CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>). O tratamento com hidrogênio foi semelhante ao realizado no procedimento para as medidas de XPS (item 3.2.10), redução seguida de passivação. Para as medidas com a mistura reacional (CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>), LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> foi aquecido da temperatura ambiente até 800 °C, permanecendo nesta temperatura por 2 h sob fluxo de uma mistura de metano e oxigênio puros, em uma vazão total de 100 mL min<sup>-1</sup>, razão [CH<sub>4</sub>]/[O<sub>2</sub>] igual a dois. Em seguida, o sistema foi resfriado sob fluxo de hélio. Posteriormente o hélio foi substituído por um fluxo de uma mistura padrão contendo 5% de oxigênio em hélio (v/v).

Estas análises foram realizadas no Laboratório Ibérico Internacional de Nanotecnologia, em Braga (Portugal).

### 3.2.12 Teste catalítico de longa duração (OPM)

Com o intuito de avaliar o desempenho catalítico (atividade, estabilidade e seletividade) dos catalisadores sintetizados na OPM realizou-se testes catalíticos por um período de 24 h. Para esta avaliação utilizou-se uma massa de 5 mg do precursor sendo esta diluída em 45 mg de carbetto de silício (SiC). Com o propósito de obter catalisadores, os precursores  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  foram previamente submetidos a um tratamento de redução. Este pré-tratamento consistiu em aquecer os precursores a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $800\text{ }^\circ\text{C}$  sob fluxo de hidrogênio puro ( $30\text{ mL min}^{-1}$ ) e manter a temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h. Em seguida, o sistema foi purgado com nitrogênio ( $30\text{ mL min}^{-1}$ ) durante 30 min. A reação foi conduzida a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  sob fluxo de metano e oxigênio puros, em uma vazão total de  $100\text{ mL min}^{-1}$ , razão  $[\text{CH}_4]/[\text{O}_2]$  igual a dois. Os gases na saída do reator foram detectados utilizando um cromatógrafo a gás equipado com detectores de condutividade térmica e de ionização de chama e uma coluna Carboxen 1010.

A amostra que apresentou melhor desempenho catalítico (atividade e seletividade) e menor tendência a desativação associada a formação de coque foi a obtida por meio da redução da perovskita  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ . Com a finalidade de avaliar o efeito do pré-tratamento de redução com hidrogênio, realizou-se com a mesma amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  um teste catalítico de longa duração sem pré-tratamento com hidrogênio. Neste segundo teste, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até  $800\text{ }^\circ\text{C}$  sob fluxo da mistura reacional (metano e oxigênio puros, em uma vazão total de  $100\text{ mL min}^{-1}$ , razão  $[\text{CH}_4]/[\text{O}_2]$  igual a dois). Após o término dos testes catalíticos as amostras foram resfriadas sob fluxo de nitrogênio até a temperatura ambiente.

As conversões de metano ( $X_{\text{CH}_4}$ ) e seletividades ( $S_i$ ) foram calculadas de acordo com as Equações 3.2 e 3.3.

$$X_{\text{CH}_4} (\%) = \left[ \frac{n_{\text{CH}_4(\text{in})} - n_{\text{CH}_4(\text{out})}}{n_{\text{CH}_4(\text{in})}} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

$$S_i (\%) = \left[ \frac{n_i}{n_{\text{TOTAL}}} \right] \times 100 \quad (3.3)$$

em que  $n_{\text{CH}_4(\text{in})}$  corresponde ao número de mols de metano alimentado,  $n_{\text{CH}_4(\text{out})}$  ao número de mols de metano não reagido.

### 3.2.13 Teste catalítico (combustão do metano por ciclo químico)

Os experimentos de combustão por ciclo químico foram realizados no analisador térmico (Setaram Labsys Evo TGA-DTA-DSC 1600). Nestes testes, os catalisadores foram submetidos a sucessivos ciclos de redução e oxidação. Cada ciclo foi constituído de uma etapa de redução ( $\text{CH}_4$ ) e outra de oxidação ( $\text{O}_2$ ), estas etapas foram separadas por um intervalo de passagem de gás inerte (nitrogênio). Estes experimentos foram realizados com o objetivo de avaliar a variação de massa dos catalisadores bem como a sua estabilidade durante os ciclos redox. Os gases na saída foram transportados por uma linha de transferência aquecida e conectada a uma célula IR de um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum GX de modo a detectar todas as espécies gasosas ativas a IR que foram produzidas durante as etapas cíclicas.

Para estes experimentos utilizou-se 30 mg de amostra. Inicialmente com a amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  foram realizados ciclos de redução/oxidação em quatro diferentes temperaturas (700, 800, 850 e 950) °C. Durante a execução dos ciclos de redução/oxidação a temperatura do sistema não foi alterada. Para a realização destes testes, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até a temperatura do teste a uma taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  sob fluxo de ar sintético (100 mL  $\text{min}^{-1}$ ), permanecendo na temperatura do teste por 20 min. Posteriormente houve uma etapa de limpeza do sistema com nitrogênio (100 mL  $\text{min}^{-1}$ ) por 3 minutos. Em seguida realizou a redução do óxido com uma mistura contendo 5% metano em nitrogênio (fluxo total: 100 mL  $\text{min}^{-1}$ ); esta etapa teve duração de 10 minutos. Após a etapa de redução, realizou-se novamente uma limpeza da linha com nitrogênio (100 mL  $\text{min}^{-1}$ ) por 3 minutos. Posteriormente, o catalisador foi então reoxidado com ar sintético (100 mL  $\text{min}^{-1}$ ) por 10 minutos. De acordo com este procedimento foram realizados 10 ciclos de oxidação/redução em cada temperatura (700, 800, 850 e 950) °C. A Tabela 3.3 resume as etapas realizadas durante estes primeiros testes.

Com os resultados obtidos de TGA calculou-se a fração reduzida ( $f_R$ ) através da equação 3.4 (DUESO et al., 2010).

$$f_R = \frac{(M_{ox} - M)}{(M_{ox} - M_{Red})} \quad (3.4)$$

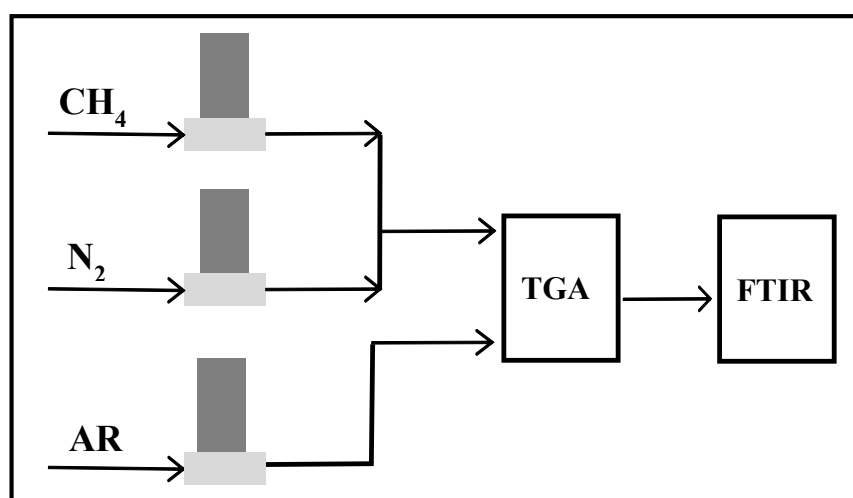
onde M equivale a massa instantânea do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ;  $M_{ox}$  corresponde a massa do catalisador completamente oxidado (massa inicial);  $M_{Red}$  representa a massa do catalisador após a etapa de redução com a mistura de  $\text{CH}_4/\text{N}_2$ .

**Tabela 3.3** Descrição das etapas realizadas durante os testes preliminares da combustão do metano por ciclo químico.

Etapa	Gases	Duração (min)
Pré-tratamento	Ar sintético	20
Limpeza	Nitrogênio	3
Redução	Metano; Nitrogênio	10
Limpeza	Nitrogênio	3
Oxidação	Ar sintético	10

Com base nos resultados dos testes preliminares, a temperatura de 950 °C foi identificada como a mais adequada para a realização dos experimentos. Sendo assim, realizou-se os testes redox com todas as demais amostras  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  previamente calcinadas a 1000 °C. Todas as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 950 °C sob atmosfera de ar sintético ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ). Houve uma etapa de limpeza com nitrogênio. Em seguida, as amostras foram submetidas a fluxos alternados de metano (5%  $\text{CH}_4/\text{He}$ ) ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) e ar sintético ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ). Entre as etapas de redução e oxidação, o sistema foi purgado com nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) por 30 minutos. As etapas de redução tiveram duração de 4 minutos e as de oxidação 7 minutos. Todas as amostras foram resfriadas sob fluxo de nitrogênio. Nestas condições foram realizados 8 ciclos de redução/oxidação. A Figura 3.2 ilustra o esquema da unidade em que os testes redox foram realizados.

**Figura 3.2** Analisador térmico associado a um espectrômetro IR, Lisi (2017).



### **3.2.14 Análise termogravimétrica (TGA)**

Os materiais obtidos após os testes catalíticos de longa duração (OPM) foram estudados por análise termogravimétrica (TGA) como meio de avaliar o carbono depositado sobre os catalisadores. A técnica consiste em monitorar as variações de massa da amostra em função do aumento da temperatura. Os materiais foram submetidos a aquecimento (programação controlada de temperatura) sob atmosfera oxidante sendo a variação da massa registrada. Estas análises foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50. Todos os ensaios foram executados sob fluxo de ar sintético ( $30 \text{ mL min}^{-1}$ ) em uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **3.2.15 Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Jasco NRS- 5100- Laser Raman Spectrometer, com resolução  $14 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 532,13 \text{ nm}$ , equipado com detector CCD ( $T = -69 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Foram utilizadas as objetivas de 20x, a potência do laser foi de  $3,1 \text{ mW}$ . A amostra foi exposta ao laser 3 vezes e por 30 segundos. Esta técnica foi utilizada com o objetivo de identificar as espécies de carbono depositado sobre a superfície do catalisador após o teste catalítico de longa duração (OPM).

Capítulo 4

# **Resultados e Discussão**

## 4.1 Difração de raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes nos materiais sintetizados foi realizada por meio da difração de raios X. De acordo com os difratogramas, Figura 4.1 (a), pode-se propor que os materiais calcinados a 800 °C apresentam elevada cristalinidade ao observar a formação de picos intensos e estreitos nos difratogramas. Todos os precursores  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinados a 800 °C) apresentaram picos característicos da fase perovskita em arranjo romboédrico. A amostra  $\text{LaCoO}_3$  apresentou picos referentes a fase secundária  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (PDF: 00-042-1467), como ilustra a Figura 4.1 (b). Os difratogramas não apresentaram evidências da presença de NiO segregado.

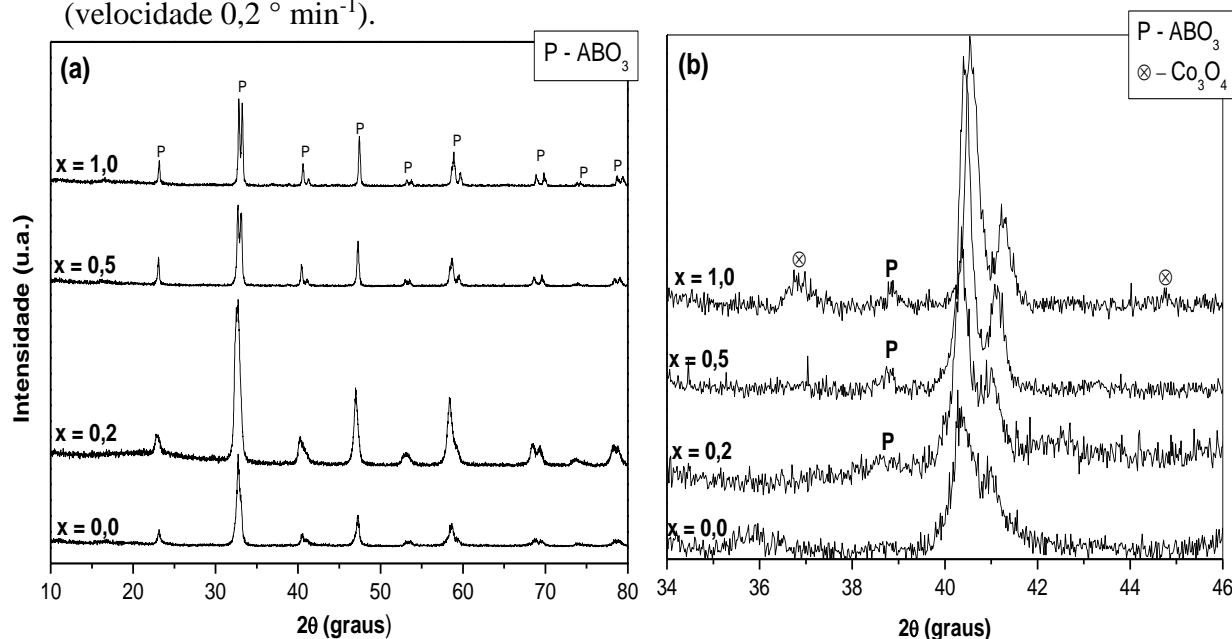
Com base nos difratogramas, verifica-se que a adição de cobalto modificou a estrutura perovskita, a substituição do níquel pelo cobalto favoreceu uma mudança do grupo espacial. A amostra com grau de substituição (x) 0,0 apresentou grupo espacial R-3m (PDF 00-033-0711) e a amostra com x equivalente a 1,0 apresentou o grupo espacial R-3c (PDF: 01-079-2451). O efeito observado foi atribuído a diferença dos raios iônicos,  $\text{Ni}^{3+}$  (0,56 Å) e  $\text{Co}^{3+}$  (0,52 Å). O menor raio iônico do  $\text{Co}^{3+}$  contribui para o decréscimo da distância B-O (SILVA et al., 2011; VALDERRAMA et al., 2008), o que pode favorecer distorções na estrutura. A amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  apresentou grupo espacial R-3m (PDF 00-033-0711) e a amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  grupo espacial R-3c (PDF: 01-079-2451).

Após a identificação das fases cristalinas calculou-se o tamanho médio do cristal da fase perovskita por meio da Equação de Scherrer (Equação 3.1), tendo como referência o intervalo de  $2\theta$  entre 45° e 49°. Os resultados estão listados na Tabela 4.1. Verifica-se que as amostras apresentam valores entre 24-62 nm. Não há uma alteração regular do tamanho médio do cristal em função do aumento do teor de cobalto na estrutura.

Estudo anterior (ARAUJO et al., 2005) sintetizaram óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (x = 0,0; 0,3; 0,5; 1,0) pelo método citrato e calcinaram a 800 °C. Os autores obtiveram como fase única a estrutura perovskita em arranjo romboédrico e grupo espacial R-3c. Silva e colaboradores (2011) sintetizaram óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (x = 0,0; 0,2; 0,4) pelo método da combustão com ureia, estes sistemas foram calcinados a 750 °C. Os autores identificaram a estrutura perovskita associada a outras espécies secundárias (NiO e  $\text{La}(\text{OH})_3$ ). A fase perovskita obtida apresentou arranjo romboédrico. As amostras apresentaram tamanhos médio dos cristalitos entre 11,9 e 17,8 nm. As medidas foram realizadas com o auxílio da equação de Scherrer. Oliveira e colaboradores (2018)

prepararam o óxido  $\text{LaNiO}_3$  através da complexação com quitosana e calcinaram a  $900^\circ\text{C}$ . Obtiveram o material com tamanho médio dos cristais de  $18,1\text{ nm}$ . Neste trabalho, a equação de Scherrer também foi utilizada como ferramenta.

**Figura 4.1** Difratomogramas dos precursores com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinados a  $800^\circ\text{C}$ ): (a) Intervalo de  $10\text{-}80^\circ$  (velocidade  $2^\circ\text{ min}^{-1}$ ); (b) Intervalo de  $34\text{-}46^\circ$  (velocidade  $0,2^\circ\text{ min}^{-1}$ ).



**Tabela 4.1** Fases cristalinas identificadas por DRX e tamanho médio do cristal  $\text{ABO}_3$  calcinado a  $800^\circ\text{C}$ .

Amostra	Fases	Tamanho médio do cristal – $\text{ABO}_3$ (nm)
$\text{LaNiO}_3$	$\text{LaNiO}_3$	34
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{LaNiO}_3$ ; $\text{LaCoO}_3$	24
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	$\text{LaNiO}_3$ ; $\text{LaCoO}_3$	51
$\text{LaCoO}_3$	$\text{LaCoO}_3$ ; $\text{Co}_3\text{O}_4$	62

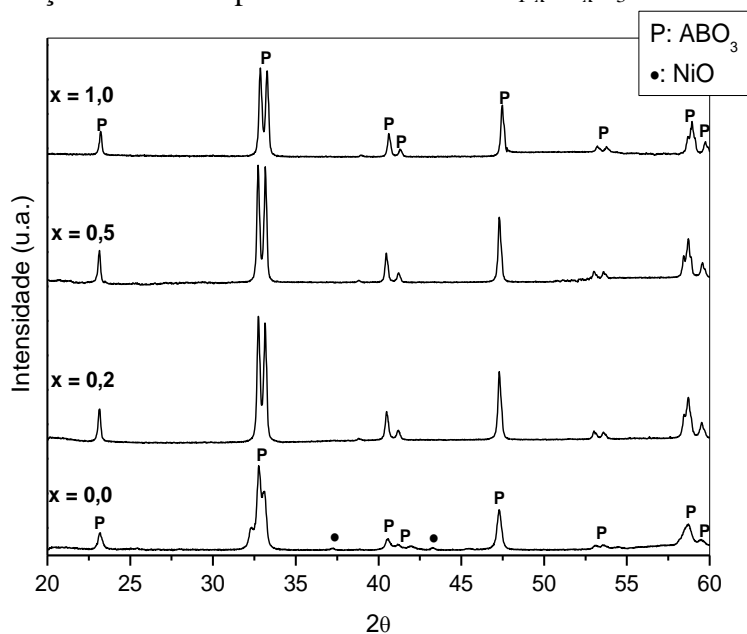
Os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  calcinados a  $1000^\circ\text{C}$  também apresentam a estrutura perovskita como fase principal em um arranjo romboédrico, Figura 4.2. Os resultados indicam que a inserção do cobalto na estrutura causa uma modificação dos parâmetros de rede (a, b e c), conforme mostram os dados da Tabela 4.2.



O difratograma da amostra não substituída,  $\text{LaNiO}_3$ , apresenta picos característicos de óxido perovskita (PDF 00-033-0711) com grupo espacial R-3m e há indicio da presença de óxido de níquel como fase secundária. A fase óxido de níquel (PDF 01-071-1179) apresenta simetria cúbica e grupo espacial Fm-3m. Os dados das demais amostras não indicam formação de outras fases além da estrutura de interesse (perovskita).

As amostras parcialmente substituídas ( $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ) apresentam grupo espacial R-3c (PDF 00-032-0296) e óxido  $\text{LaCoO}_3$ , assim como o  $\text{LaNiO}_3$ , possui também simetria romboédrica com grupo espacial R-3m (PDF 00-009-0358). Ao comparar as amostras  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaCoO}_3$ , nota-se que a substituição do níquel pelo cobalto proporcionou uma modificação na rede romboédrica, gerando uma pequena diminuição dos vetores a e b e uma expansão do vetor c, Tabela 4.2.

**Figura 4.2** Difração de raios X para os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  calcinados a 1000 °C.



**Tabela 4.2** Parâmetros de célula, sistema cristalino e grupo espacial obtidos para os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinados a 1000 °C).

Amostra	Parâmetros de célula	Sistema cristalino	Grupo espacial
$\text{LaNiO}_3$	a = 5,4570 Å b = 5,4570 Å c = 6,5720 Å	Romboédrica	R-3m
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	a = 5,4660 Å b = 5,4660 Å c = 13,1280 Å	Romboédrica	R-3c
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	a = 5,4660 Å b = 5,4660 Å c = 13,1280 Å	Romboédrica	R-3c
$\text{LaCoO}_3$	a = 5,4240 Å b = 5,4240 Å c = 13,0680 Å	Romboédrica	R-3m
$\text{NiO}$	a = 4,1780 Å b = 4,1780 Å c = 4,1780 Å	Cúbica	Fm-3m

De acordo com a equação de Scherrer calculou-se os tamanhos médios dos cristalitos, tendo como base o intervalo de  $2\theta$  entre  $45^\circ$  e  $49^\circ$ , os resultados estão apresentados na Tabela 4.3. Observa-se que a adição do cobalto contribuiu para a obtenção de cristais maiores, não se nota um aumento linear em função da adição de cobalto.

**Tabela 4.3** Fases cristalinas identificadas por DRX e tamanho médio do cristal  $\text{ABO}_3$  calcinado a 1000 °C.

Amostra	Fases	Tamanho médio do cristal – $\text{ABO}_3$ (nm)
$\text{LaNiO}_3$	$\text{LaNiO}_3$ ; NiO	41
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{LaNiO}_3$ ; $\text{LaCoO}_3$	60
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	$\text{LaNiO}_3$ ; $\text{LaCoO}_3$	68
$\text{LaCoO}_3$	$\text{LaCoO}_3$	63

## 4.2 Fluorescência de raios X (FRX)

Os teores de lantânio, níquel e cobalto dos precursores sintetizados foram determinados por fluorescência de raios X. Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 4.4.

Verifica-se que os teores experimentais dos metais na estrutura são semelhantes aos valores teóricos, indicando que a metodologia de preparação dos precursores pela rota citrato foi adequada para a síntese destes materiais.

**Tabela 4.4** Composição química dos precursores  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ .

Precursor	Teor experimental dos metais (% em massa)			Teor nominal dos metais (% em massa)		
	La	Ni	Co	La	Ni	Co
$\text{LaNiO}_3$	56,4	24,1	-	56,6	23,9	-
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	55,4	19,2	5,9	56,6	19,1	4,8
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	54,5	11,8	14,0	56,5	11,9	12,0
$\text{LaCoO}_3$	52,7	-	27,8	56,5	-	24,0

## 4.3 Área superficial específica pelo método BET

Os valores de área superficial específica para os materiais  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinaados a 800 °C) antes e após o tratamento com hidrogênio ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ ), assim com as áreas específicas das amostras calcinadas a 1000 °C estão apresentados na Tabela 4.5.

Observa-se que os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinaados a 800 °C) apresentam áreas específicas no intervalo de 5,3-7,6  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Os valores obtidos são baixos em função da temperatura de calcinação utilizada para a obtenção da fase perovskita (ARAUJO et al., 2005). Além dos valores serem baixos, nota-se também que a substituição do níquel pelo cobalto não alterou a área BET das fases oxidadas. Entretanto, apesar das amostras substituídas (reduzidas/passivadas) terem também apresentado valores baixos de área total, as amostras contendo maiores teores de cobalto ( $x = 0,5$  e  $1,0$ ) tendem a mostrar um leve aumento da área específica quando comparado as respectivas amostras oxidadas, sugere-se que este aumento possa estar relacionado a presença de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  segregado, promotor potencial de defeitos superficiais nas amostras.

Nota-se que as perovskitas calcinadas a 1000 °C apresentam área específica com valores entre 2,9 e 4,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Não há uma relação linear entre o grau de substituição e área específica medida.

**Tabela 4.5** Área superficial específica dos precursores LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 800 °C, dos respectivos catalisadores obtidos por meio do tratamento de redução (H<sub>2</sub>) e dos óxidos LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 1000 °C.

Amostra/ Temperatura de calcinação	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) LaNi <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
LaNiO <sub>3</sub> (800 °C)	5,8	5,6
LaNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub> (800 °C)	6,2	6,1
LaNi <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub> (800 °C)	5,3	7,5
LaCoO <sub>3</sub> (800 °C)	5,5	7,6
LaNiO <sub>3</sub> (1000 °C)	4,3	-
LaNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub> (1000 °C)	2,9	-
LaNi <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub> (1000 °C)	3,5	-
LaCoO <sub>3</sub> (1000 °C)	4,8	-

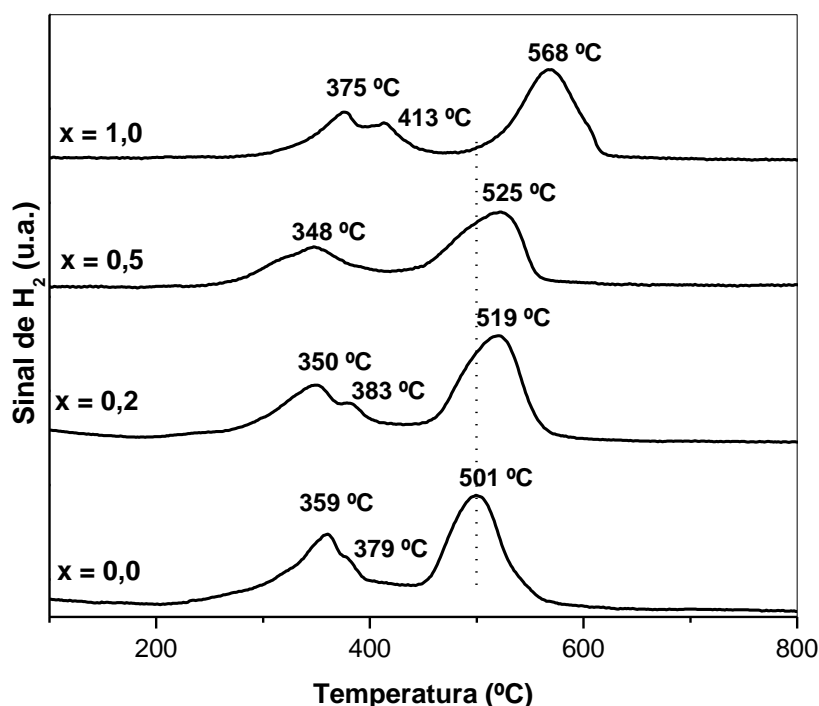
#### 4.4 Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>)

Os perfis de redução com hidrogênio (TPR-H<sub>2</sub>) dos óxidos LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (calcinados a 800 °C) são exibidos na Figura 4.3. Diferentes picos são observados nos perfis de todas as amostras.

O primeiro consumo de hidrogênio foi notado na faixa de temperatura entre 350 e 375 °C; este consumo foi atribuído a redução de Ni<sup>3+</sup> e Co<sup>3+</sup>, espécies presentes na estrutura perovskita, a Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>. Conforme estudos anteriores (VALDERRAMA et al., 2005; SANTOS et al., 2018), esta etapa corresponde a transformação da estrutura ABO<sub>3</sub> em A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (óxido perovskita com deficiência de oxigênio). As amostras LaNiO<sub>3</sub>, LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> e LaCoO<sub>3</sub> exibiram também um ombro aproximadamente entre 377 e 413 °C, que foi atribuído à redução do íon Ni<sup>2+</sup> e/ou do íon Co<sup>3+</sup> que não está presente na estrutura perovskita. O terceiro pico, mais intenso que os dois anteriores, apresenta um máximo em torno de 501 e 568 °C; este consumo está associado a redução dos íons do

sítio B ( $\text{Ni}^{2+}$  e/ou  $\text{Co}^{2+}$ ) presentes na estrutura perovskita com deficiência de oxigênio ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ), o que resulta na formação de partículas metálicas de níquel e cobalto ( $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$ ). Desta forma, o processo de redução dos óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  favorece o colapso da estrutura perovskita e resulta em partículas metálicas dispersas no óxido  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ ), como confirmado por análise de DRX (LAGO et al., 1997; VALDERRAMA et al., 2008; SILVA et al., 2011; SANTOS et al., 2018).

**Figura 4.3** Perfis de redução com hidrogênio das amostras  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinaadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ).

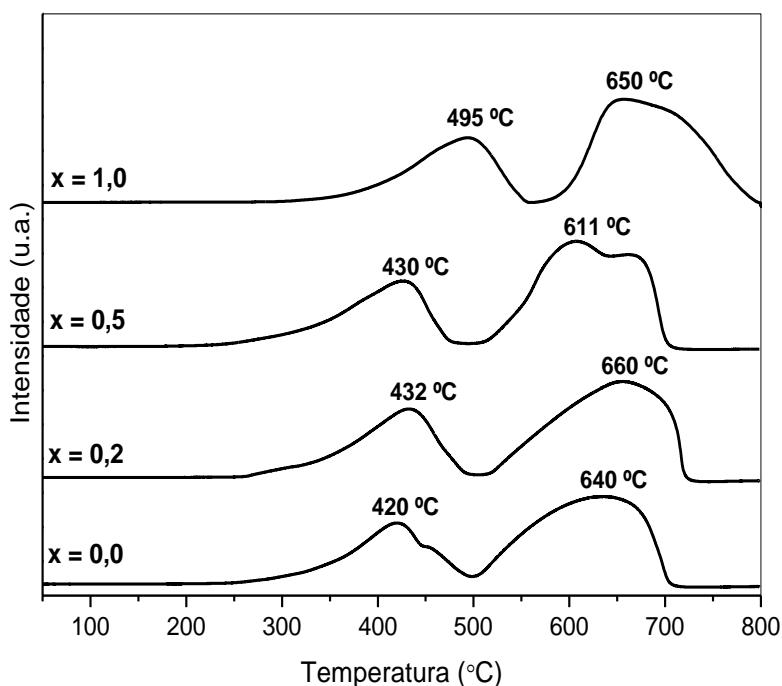


A temperatura referente ao segundo pico desloca-se significativamente para valores mais elevados com o aumento da concentração de cobalto na composição dos materiais, Figura 4.2. Efeito similar foi observado por Araujo e colaboradores (2005). Esta modificação foi associada a substituição do níquel pelo cobalto.

De maneira alternativa, o níquel é conhecido como elemento mais eficiente que o cobalto para ativar o hidrogênio. Assim o decréscimo da temperatura correspondente a velocidade de máximo consumo de hidrogênio nas curvas de TPR, à medida que vai aumentando a razão Ni/Co, pode ser atribuído a um efeito catalítico do níquel na redução do cobalto da estrutura perovskita.

No entanto, observa-se que os sistemas calcinados a 1000 °C apresentaram temperaturas de redução superiores quando comparado as amostras calcinadas a 800 °C, Figura 4.4. As amostras em que  $x = 0,2$  e  $1,0$  calcinadas a 1000 °C não apresentaram um ombro associado a 1ª etapa de redução como nas amostras calcinadas a 800 °C, evento que foi atribuído a redução de óxidos segregados ( $\text{NiO}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), fases que não estão presentes nos sistemas ( $x = 0,2$  e  $1,0$ ) calcinados a 1000 °C. Em ambos os casos (800 e 1000 °C), observa-se um ombro vinculado a 1ª etapa de redução da amostra  $\text{LaNiO}_3$ , evento atribuído a redução de  $\text{NiO}$ , fase identificada apenas no DRX da amostra calcinada a 1000 °C.

**Figura 4.4** Perfis de redução à temperatura programada em função da temperatura para os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$ ) calcinados a 1000 °C.



## 4.5 Oxidação parcial do metano (OPM)

Para a aplicação na OPM, os sistemas  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$  foram caracterizados por TPSR- $\text{CH}_4$  (item 4.5.1), TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (item 4.5.2), difração de raios X com variação de temperatura sob atmosfera de  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (item 4.5.3), microscopia eletrônica de transmissão (TEM-EDX) (item 4.5.4) e pela espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), item 4.5.5. Com o intuito de identificar o desempenho (atividade e seletividade) dos materiais na OPM, os mesmos foram submetidos a testes catalíticos de longa duração (24 h), item 4.5.6. Por fim, os catalisadores usados foram caracterizados por análise termogravimétrica (item 4.5.7) e pela espectroscopia Raman (item 4.5.7).

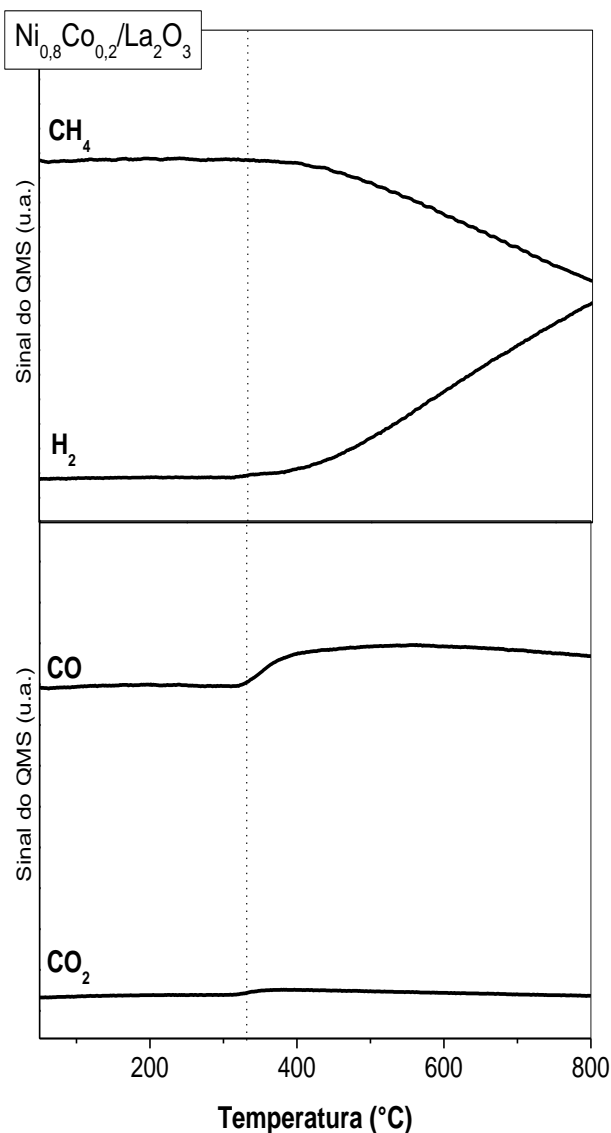
### 4.5.1 Reação à temperatura programada com metano (TPSR- $\text{CH}_4$ )

O metano é considerado o hidrocarboneto mais difícil de ser oxidado. A quebra de uma ligação C-H ( $412,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) requer mais energia quando comparada a uma ligação C-C ( $347,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), o que confere uma maior estabilidade ao metano quando comparado aos demais compostos contendo ligações C-C. A ruptura da primeira ligação C-H é comumente considerada a etapa determinante do processo de oxidação e geralmente ocorre em elevadas temperaturas (FEIO et al., 2008). Com o objetivo de estudar este processo realizou-se experimentos de adsorção de metano à temperatura programada.

A adsorção do metano sobre os catalisadores é dependente da composição dos materiais empregados, da natureza da fase ativa (óxido ou metal) e das condições reacionais (BURCH et al., 1999; RODRIGUES, 2009). Deste modo, estes experimentos foram realizados com os compostos  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$  obtidos a partir dos óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  por meio de um tratamento de redução com hidrogênio, condição similar a empregada durante os testes catalíticos (OPM).

Os perfis obtidos indicam que o processo de decomposição de metano ocorreu em uma única etapa, formando  $\text{H}_2$  (componente majoritário), CO e pequenas quantidades de  $\text{CO}_2$ , Figura 4.5. Não foram observados indícios de desativação durante os experimentos TPSR- $\text{CH}_4$  nem durante o intervalo de tempo dos testes catalíticos (24 h), item 4.5.6, o que sugere uma baixa tendência a desativação associada à formação de coque.

**Figura 4.5** Perfil de reação com metano da amostra  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$  obtida após tratamento de redução com  $\text{H}_2$  a partir da perovskita  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ .



A partir destes resultados pode-se inferir que a interação dos metais ( $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$ ) com a molécula  $\text{CH}_4$  permite o aumento da polaridade da ligação C-H quando relacionada à polaridade da ligação C-H das moléculas de  $\text{CH}_4$  livres do contato com  $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$ . O aumento da polaridade da ligação C-H pode chegar ao ponto de promover a sua quebra, produzindo intermediários do tipo  $\text{CH}_x$  e H. Sucessivas rupturas C-H podem ocorrer, permitindo a formação de carbono (C) e hidrogênio (H) adsorvidos na superfície do catalisador (FEIO et al., 2008). Uma vez que a primeira ligação é rompida, reações subsequentes com formação de intermediários e produtos são relativamente rápidas, conforme ilustram as Equações 4.1-4.5 (BURCH et al., 1999; CHOUDHARY et al., 1998). Os átomos de hidrogênio (H), espécies que apresentam alta reatividade,



combinam-se gerando hidrogênio molecular. O carbono adsorvido ( $C_{ad}$ ) pode ligar-se ao átomo de oxigênio da ligação La-O, produzindo CO e  $CO_2$ .



A temperatura de produção de  $H_2$  e CO evidencia a intensidade da interação entre a fase ativa e as moléculas de  $CH_4$ : quanto menor a temperatura requerida para a ruptura da ligação C-H possivelmente maior será a atividade catalítica do material em questão. Os dados de temperatura de formação de  $H_2$  e CO estão listados na Tabela 4.6. Pode-se propor a partir destes resultados a seguinte ordem de atividade catalítica para os sistemas  $Ni_{1-x}Co_x/La_2O_3$  obtidos pelo tratamento de redução dos óxidos  $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ :  $Ni_{0,8}Co_{0,2}/La_2O_3 \geq Ni/La_2O_3 > Ni_{0,5}Co_{0,5}/La_2O_3 > Co/La_2O_3$ .

**Tabela 4.6** Temperatura inicial da decomposição de  $CH_4$  durante os experimentos de TPSR- $CH_4$  para os óxidos previamente reduzidos com  $H_2$  ( $Ni_{1-x}Co_x/La_2O_3$ ).

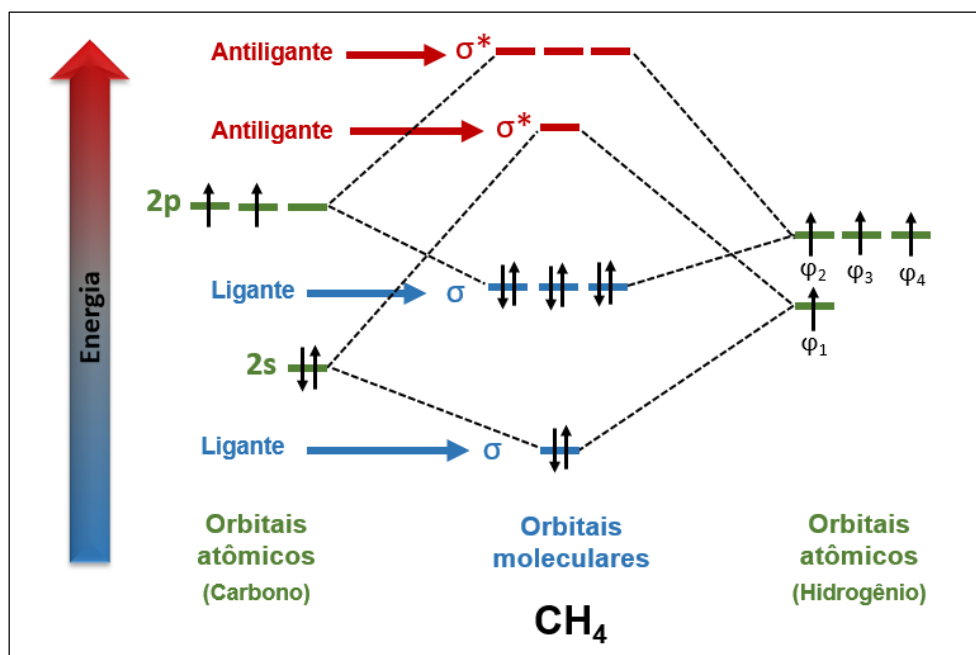
Catalisador	Temperatura (°C)
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	344
Ni <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	331
Ni <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	507
Co/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	570

Os resultados refletem a interação entre as fases ativas ( $Ni^0$  e  $Co^0$ ) e a molécula de metano. As interações ( $Ni^0$ --- $CH_4$ ;  $Co^0$ --- $CH_4$ ) contribuem para a diminuição da

densidade eletrônica compartilhada entre o carbono e o hidrogênio. A polaridade das ligações C-H aumenta quando comparada as ligações C-H das moléculas que não interagem com o catalisador. Esta polaridade pode chegar ao ponto de promover a ruptura das ligações C-H. Este processo decorre de uma doação de elétrons do metal para o metano por meio dos orbitais moleculares desocupados de menor energia (LUMO) do metano, orbitais antiligante, Figura 4.6.

As energia dos orbitais HOMO (orbitais moleculares ocupados de maior energia) e dos orbitais LUMO são úteis como parâmetros para estudar a reatividade química. A capacidade das fases ( $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$ ) em ativar a ligação C-H da molécula de metano pode ser explicada considerando o nível de energia dos orbitais LUMO do metano e o nível de energia dos orbitais HOMO dos metais ( $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$ ). Quando menor a diferença de energia entre os orbitais HOMO do metal e os orbitais LUMO do metano mais facilmente os elétrons do metal serão doados para os orbitais do metano. Por consequência, maior será a capacidade do metal em ativar a ligação C-H e promover a sua ruptura.

**Figura 4.6** Diagrama de orbital molecular do metano (adaptado de Bleam, 2012).



Quando maior a energia dos orbitais HOMO do metal, maior a sua capacidade elétron-doadora, mais facilmente os elétrons podem ser removido do átomo, menor a

energia de ionização ( $E_i$ ). Neste sentido, a energia dos orbitais HOMO ( $E_{HOMO}$ ) tem uma relação inversa com a energia de ionização (RODRIGUES, 2009), Equação 4.6.

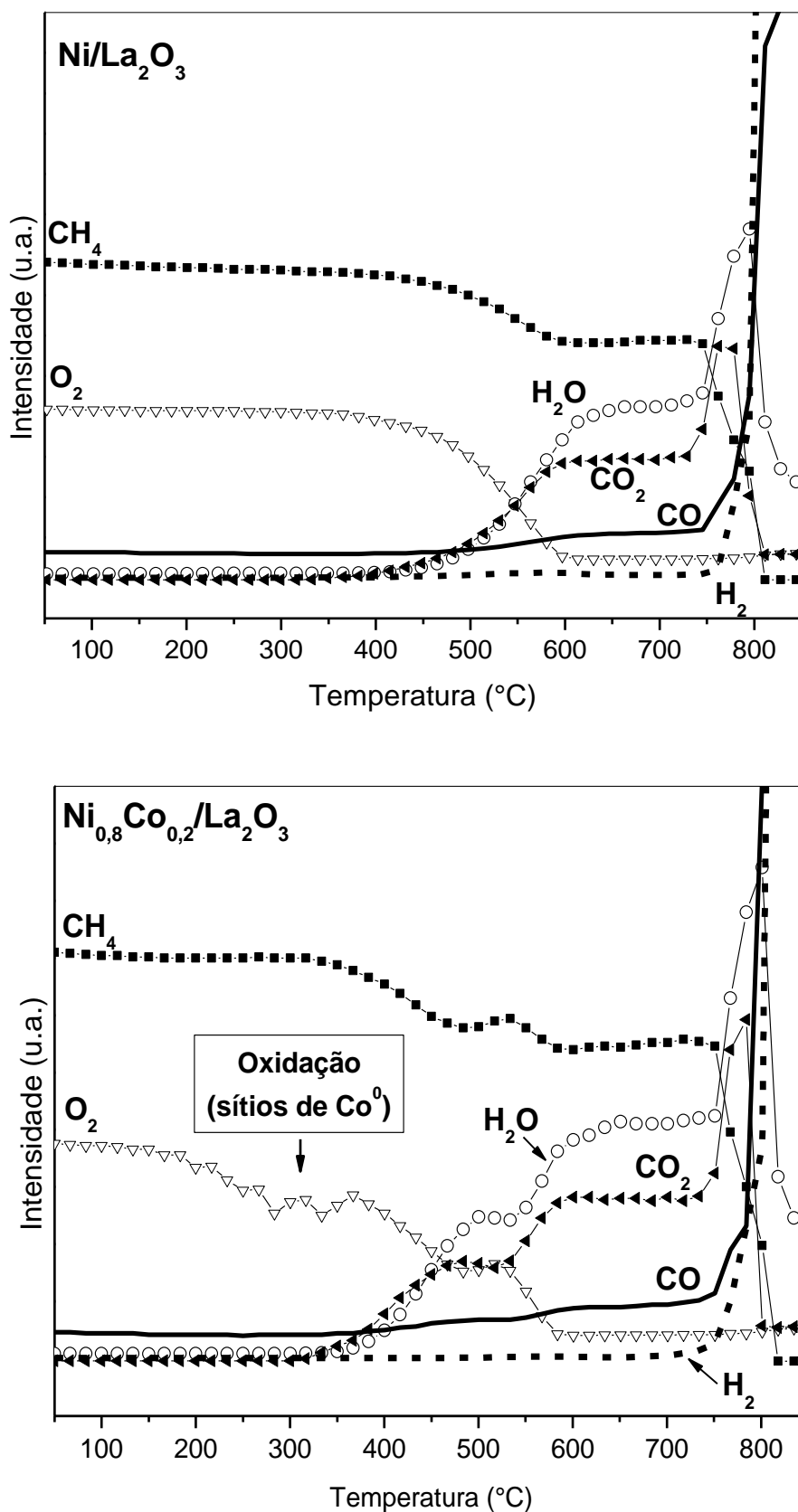
$$E_{HOMO} = -E_i \quad (4.6)$$

De acordo com a literatura (ATKINS e JONES, 2012), a energia de ionização do níquel ( $737 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) é menor em analogia a energia de ionização do cobalto ( $760 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Portanto, a energia dos elétrons nos orbitais HOMO do níquel ( $-737 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) é superior quando comparada a energia dos elétrons do cobalto ( $-760 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), Equação 4.6. Desta forma, a diferença de energia entre os orbitais HOMO do níquel e os orbitais LUMO do metano é menor frente a diferença envolvendo o cobalto. Como consequência, o níquel tem uma maior capacidade de ativar a ligação C-H das moléculas de  $\text{CH}_4$  do que o cobalto. Sendo esta a possível justificativa para os catalisadores com maiores teores de níquel ( $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$ ) terem conduzido temperaturas mais baixas de decomposição do metano durante os experimentos de TPSR- $\text{CH}_4$ .

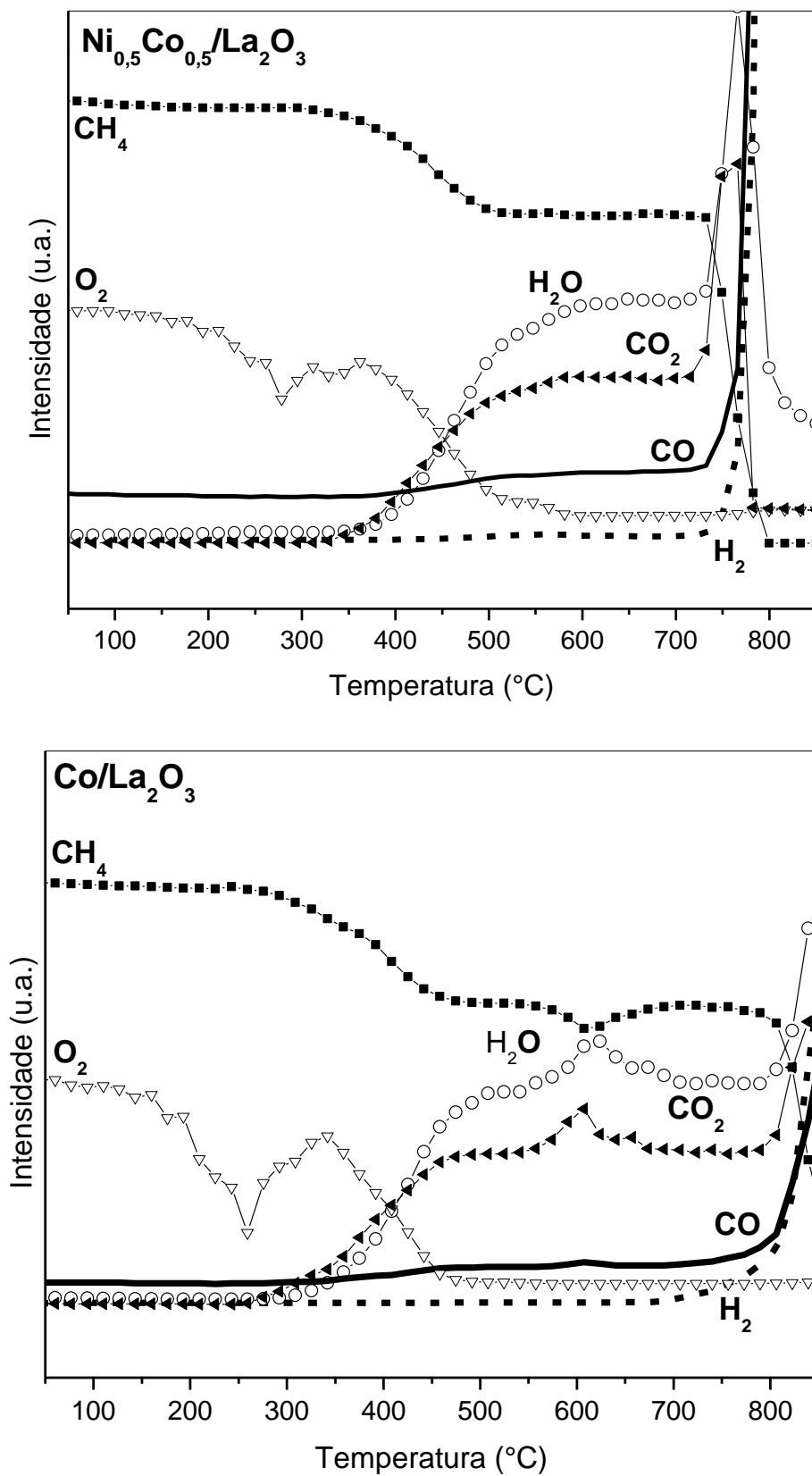
#### 4.5.2 Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR-OPM)

Os perfis de consumo dos reagentes e da formação dos produtos foram acompanhados por medidas de TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (OPM), Figuras 4.7- 4.10. Os experimentos de TPSR foram realizados com o propósito de identificar o mecanismo da OPM sobre os sistemas  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ . Inicialmente o estudo foi realizado com as amostras previamente reduzidas com hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), portanto níquel e cobalto estavam no estado metálico ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ ) no momento da introdução da mistura reacional ( $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ ), Figuras 4.7 e 4.8. Em seguida, foram realizados experimentos sem o prévio tratamento com  $\text{H}_2$ , Figuras 4.9 e 4.10, a fim de verificar o efeito do pré-tratamento sobre o mecanismo de reação.

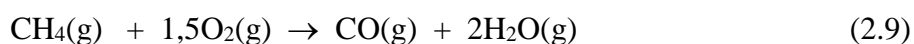
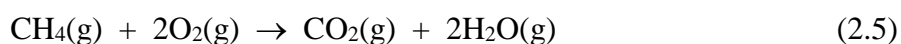
**Figura 4.7** Perfis de TPSR-CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (OPM) dos sistemas Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos após tratamento de redução com H<sub>2</sub> das perovskitas LaNiO<sub>3</sub> e LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.



**Figura 4.8** Perfis de TPSR-CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (OPM) dos sistemas Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos após tratamento de redução com H<sub>2</sub> das perovskitas LaNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> e LaCoO<sub>3</sub>, respectivamente.



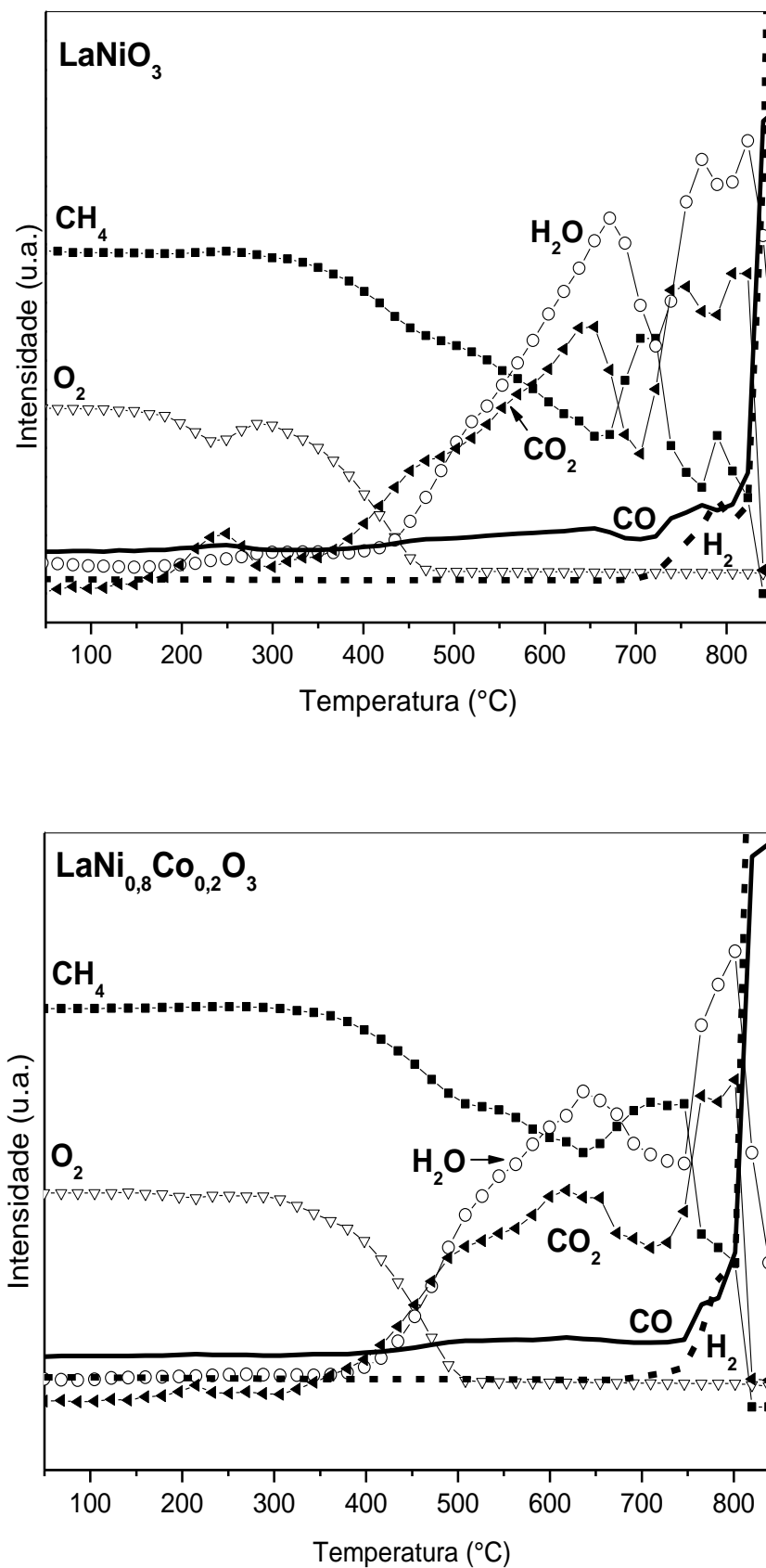
A oxidação parcial do metano sobre os sistemas  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ocorre em duas etapas principais: na primeira etapa ocorre à reação de metano e oxigênio, com formação de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Com o aumento da temperatura, metano,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  são consumidos, produzindo hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e CO, produtos de interesse. Portanto, em baixas temperaturas há reações de combustão do metano (completa e incompleta), originando CO,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , Equações 2.5 e 2.9. Em temperaturas superiores o gás de síntese ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) é produzido por meio da reforma a vapor, Equação 1.1, e da reforma a seco do metano, Equação 1.4.



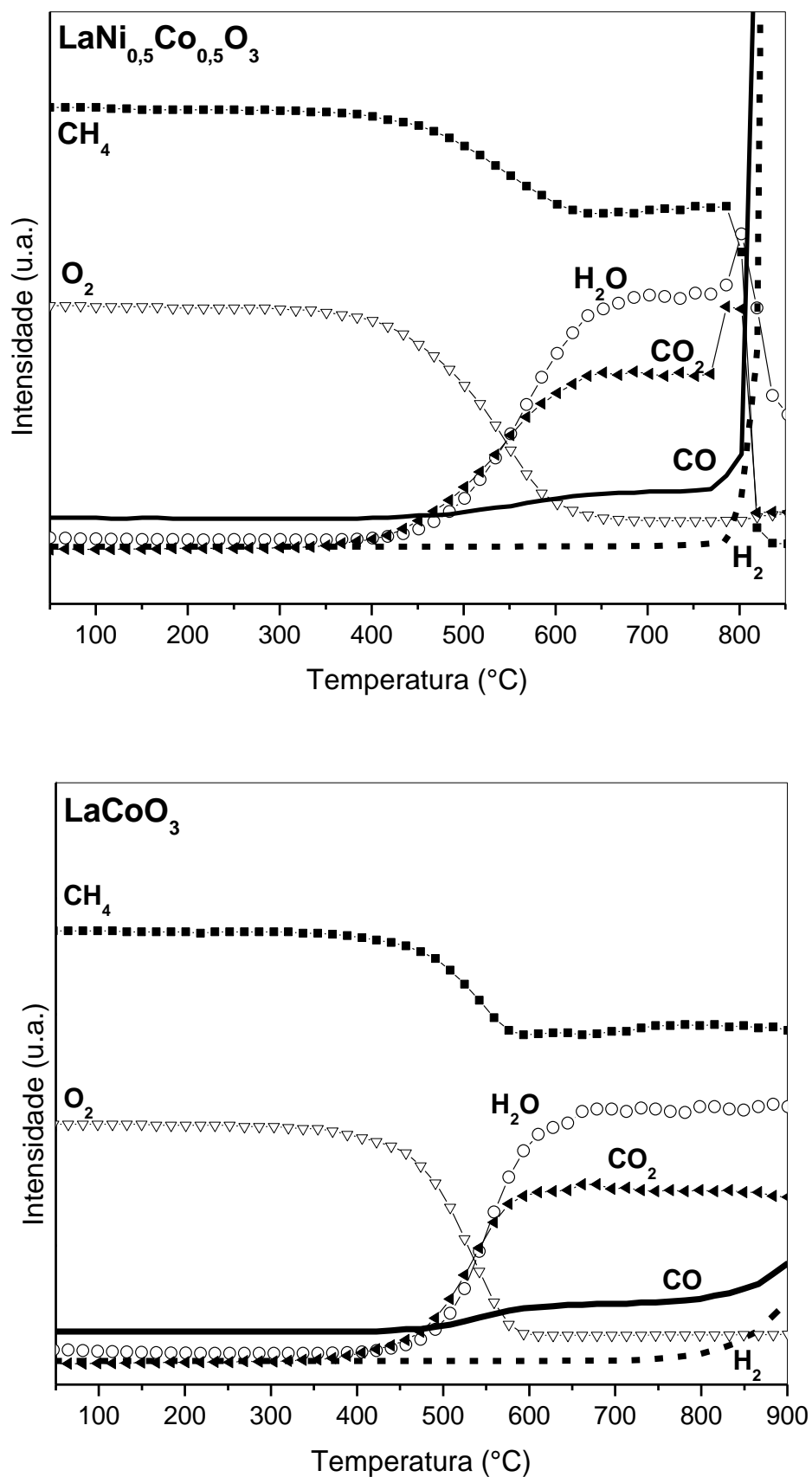
Os perfis das amostras reduzidas contendo cobalto ( $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$ ), Figuras 4.7 e 4.8, apresentam um consumo de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) a baixas temperaturas (150-350 °C). Neste intervalo de temperatura não foi observado produção de CO e  $\text{CO}_2$ , conforme os dados de DRX *in situ* sob atmosfera de  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (item 4.5.3), o consumo de  $\text{O}_2$  observado está associado a oxidação dos sítios de cobalto metálico ( $\text{Co}^0$ ). A temperaturas moderadas os sítios  $\text{Co}^0$  são oxidados, produzindo óxido de cobalto II (CoO) ou óxidos de cobalto ( $\text{CoO}_x$ ). A presença do óxido de cobalto favorece as reações de combustão do metano, que tem como produtos CO,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Em temperaturas superiores os sítios oxidados são novamente reduzidos pelo metano produzindo  $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$ , fases ativas para as reações de reforma a seco e a vapor, processos que conduzem a produção de  $\text{H}_2$  e CO.

Os dados para as amostras reduzidas ( $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$ ) indicam que a etapa de combustão do metano (1ª etapa) sobre estes materiais ocorre em dois passos secundários, ambos com formação de CO,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Este dado foi associado a oxidação das partículas de  $\text{Co}^0$  evidenciada em temperaturas moderadas, a oxidação destes sítios pode resultar na formação de diferentes espécies contendo cobalto e cada espécie conduz a reação a distintas temperaturas.

**Figura 4.9** Perfis de TPSR-CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (OPM) dos sistemas LaNiO<sub>3</sub> e LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> sem o prévio tratamento de redução com H<sub>2</sub>.



**Figura 4.10** Perfis de TPSR-CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (OPM) dos sistemas LaNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> e LaCoO<sub>3</sub> sem o prévio tratamento de redução com H<sub>2</sub>.





As amostras oxidadas ( $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ) apresentaram consumo de oxigênio acompanhado da formação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), no intervalo de temperatura entre 146-287 °C, Figura 4.9. Este consumo foi atribuído a oxidação de íons carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), espécies que podem ser formadas durante a manipulação da amostra no laboratório.

As temperaturas da etapa de combustão do metano e da etapa de formação do gás de síntese estão listadas na Tabela 4.7. Ao comparar as temperaturas da etapa de combustão do metano para as diferentes amostras analisadas (reduzidas e oxidadas), verifica-se que para as amostras reduzidas ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ ) o aumento do teor de cobalto diminuiu a temperatura necessária para esta etapa. Sabe-se que a combustão do metano é favorecida pela presença de sítios óxidos. Além disso, verifica-se que as temperaturas de consumo total de oxigênio, Tabela 4.7, para as amostras previamente reduzidas com  $\text{H}_2$ , tendem a diminuir à medida que aumenta o teor de cobalto da estrutura, sugerindo uma maior interação entre o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e a fase ativa  $\text{Co}^0$  quando comparada a interação  $\text{Ni}^0\text{---O}_2$ , o que favorece em maior extensão a formação de óxidos de cobalto, espécies que são ativas a combustão do metano. Para os experimentos realizados com as amostras inicialmente oxidadas ( $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ), notou-se que a substituição do níquel pelo cobalto desfavorece a combustão do metano, sugerindo que para os compostos oxidados o níquel é mais ativo quando comparado ao cobalto (LIU et al., 2017).

Em relação as temperaturas da etapa de formação do gás de síntese, Tabela 4.7, observa-se que em linhas gerais os catalisadores contendo cobalto conduzem a formação de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  a temperaturas superiores, fato observado tanto para as amostras reduzidas quanto para as amostras oxidadas. Este resultado sugere a menor atividade dos materiais contendo cobalto em relação à amostra não substituída ( $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ ). O aumento do teor de cobalto desfavorece a etapa de formação dos sítios metálicos (espécies ativas na OPM), aumentando assim a temperatura requerida para a produção de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ .

Cabe mencionar que o TPSR em fase homogênea não apresentou conversões significativas neste intervalo de temperatura, sugerindo que os dados obtidos são decorrentes da presença do catalisador e não apenas associados a efeitos térmicos.

Experimento semelhante foi realizado por Silva e colaboradores (2011): estes pesquisadores sintetizaram precursores  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0; 0,2; 0,4$ ) pelo método da combustão com ureia. Em seguida estes materiais foram submetidos a um tratamento de redução. Os resultados obtidos indicam que até a temperatura de 700 °C a atividade

catalítica dos catalisadores contendo níquel ou cobalto eram similares, o que difere dos resultados alcançados neste trabalho. Em temperaturas superiores a conversão de metano para o  $\text{LaNiO}_3$  foi superior quando comparado as demais amostras.

Com os dados obtidos neste trabalho pode-se inferir que o aumento do teor de cobalto favorece a reação da combustão (1ª etapa) sobre os materiais inicialmente reduzidos, mas prejudicou a reação de combustão nos experimentos que iniciaram com as amostras oxidadas. Na etapa de produção do gás de síntese (2ª etapa), conclui-se que o níquel favorece as reações de reforma (seco e a vapor) em ambas condições (amostras oxidadas e reduzidas). Fato que pode ser justificado considerando os experimentos de DRX *in situ* sob fluxo de  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (item 4.5.3), os dados indicam que independente do prévio tratamento com  $\text{H}_2$ , em temperaturas superiores o sistema catalítico é composto por níquel e cobalto metálicos juntamente com óxido lantânio. As fases ( $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$ ) catalisam as reações de reforma do metano.

**Tabela 4.7** Temperaturas relacionadas à combustão do metano (1ª etapa) e a produção do gás de síntese (2ª etapa) durante os experimentos de TPSR-OPM sobre as amostras reduzidas ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ ) e oxidadas ( $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ).

Catalisador	Temperatura da combustão do metano (°C)	Temperatura de consumo total do oxigênio (°C)	Temperatura de produção do gás de síntese (°C)
Após pré-tratamento com $\text{H}_2$			
$\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$	417	597	747
$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$	336	584	753
$\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{La}_2\text{O}_3$	331	580	732
$\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$	278	474	767
Sem pré-tratamento com $\text{H}_2$			
$\text{LaNiO}_3$	320	470	721
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	345	509	748
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	384	635	787
$\text{LaCoO}_3$	391	595	796

### 4.5.3 Difração de raios X com variação de temperatura sob atmosfera de CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>

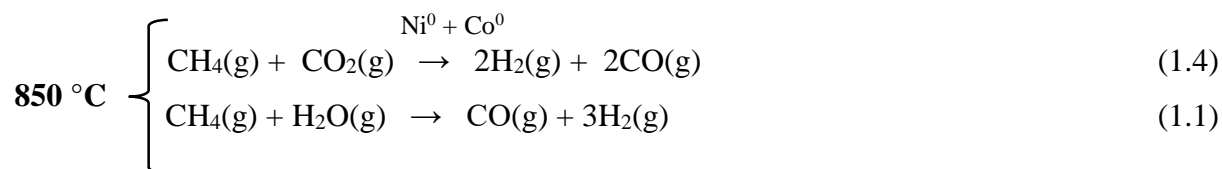
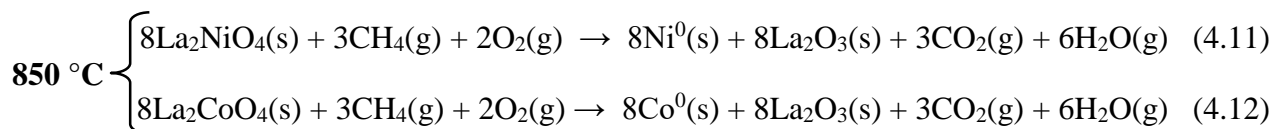
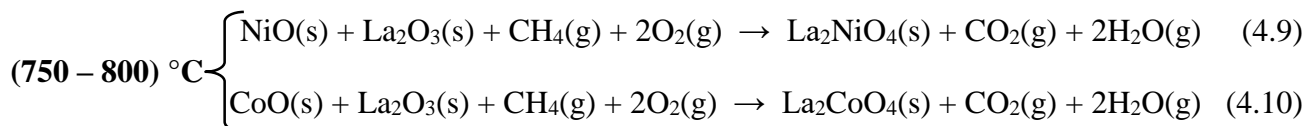
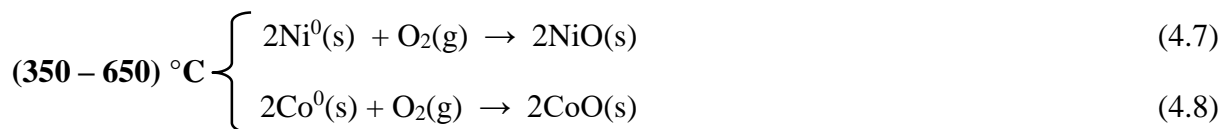
Experimentos de difração de raios X com variação de temperatura e sob atmosfera reacional (CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>) foram realizados com as amostras com grau de substituição (x) equivalente a 0,2 (amostra mais ativa durante os testes catalíticos da OPM) e 0,5 (amostra representativa do sistema LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>), com a finalidade de identificar as alterações de fases dos catalisadores durante a reação. Estas análises foram realizadas com as amostras após o tratamento de redução *in situ* com hidrogênio (H<sub>2</sub>) e sem esta redução. Os resultados obtidos estão ilustrados nas Figuras 4.11- 4.14.

Os difratogramas obtidos para as duas amostras (x = 0,2 e 0,5), após o tratamento de redução com H<sub>2</sub>, apresentaram picos característicos das fases Ni<sup>0</sup>, Co<sup>0</sup> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figuras 4.11 e 4.13. Após o pré-tratamento de redução (H<sub>2</sub>), as amostras foram resfriadas e aquecidas sob fluxo de CH<sub>4</sub> mais O<sub>2</sub> ([CH<sub>4</sub>]/[O<sub>2</sub>] = 2). Os difratogramas das duas amostras apresentaram as fases Ni<sup>0</sup>, Co<sup>0</sup> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> até 250 °C (x =0,5; reduzida) e até 200 °C (x =0,2; reduzida). Em temperaturas superiores, nos difratogramas das duas amostras foram identificados picos característicos das fases NiO, CoO e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resultado da reoxidação de níquel e cobalto metálicos até formas oxidadas.

Os óxidos NiO e CoO são ativos para as reações de combustão do metano, portanto favorecem à formação de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, o que está em acordo com o resultado de TPSR-CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (item 4.5.2), Figuras 4.7 e 4.8, que indica que a primeira etapa do mecanismo da OPM sobre os sistemas Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corresponde a combustão do metano.

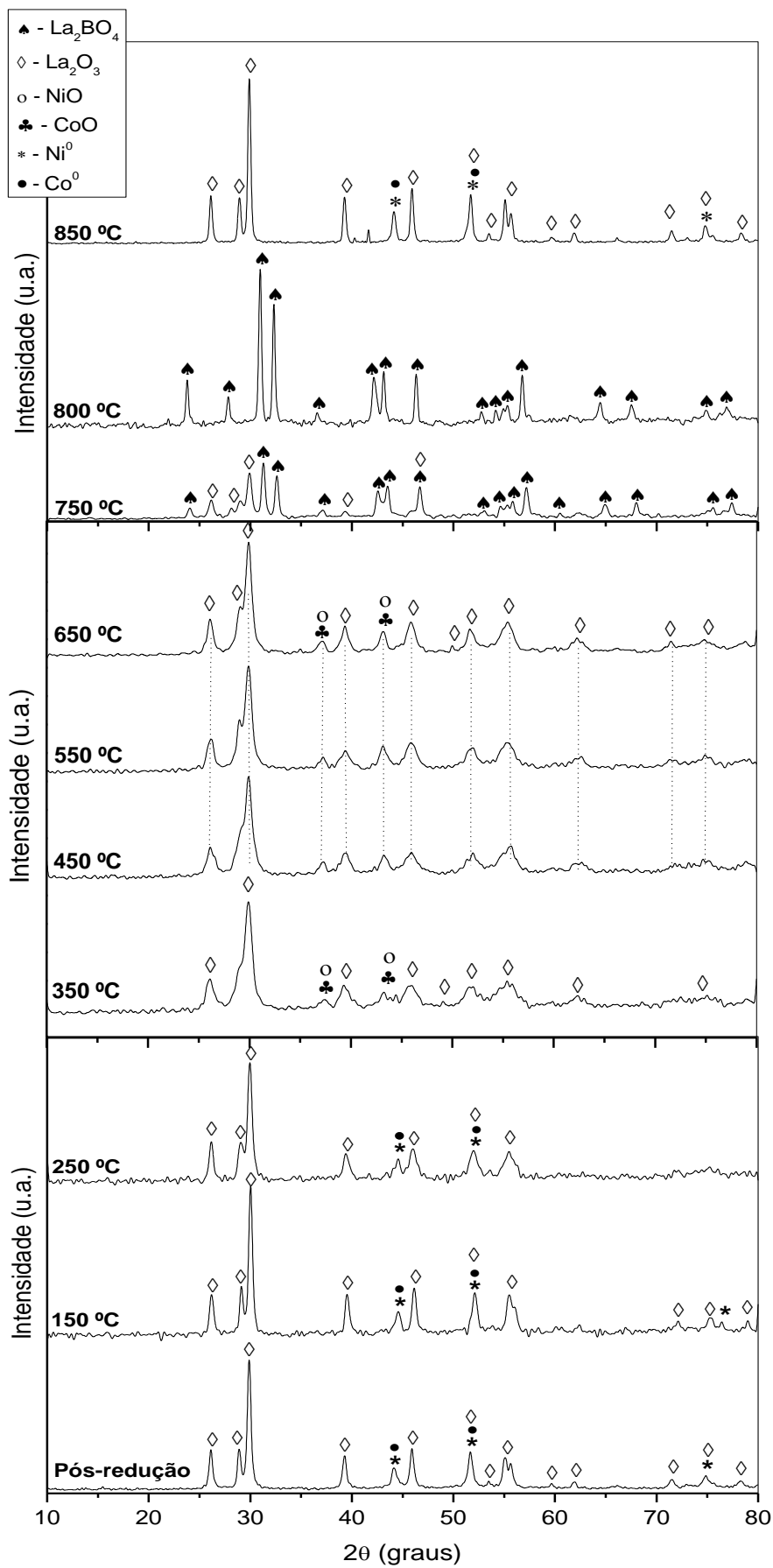
A 750 °C, coexistem as fases La<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> (B = Ni e Co) e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugere-se que o composto La<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> foi obtido por reações entre NiO, CoO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na presença de CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>, Figura 4.11. Posteriormente, o difratograma adquirido a 800 °C contém apenas picos característicos da fase espinélio, La<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> (B = Ni e Co). A 850 °C são observados picos das fases Ni<sup>0</sup>, Co<sup>0</sup> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtidos por meio de reações entre o metano, o oxigênio e a fase La<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>. Por sua vez, os metais Ni<sup>0</sup> e Co<sup>0</sup> são ativos para a reforma a seco e a vapor do metano, favorecendo assim a formação de H<sub>2</sub> e CO, conforme os resultados de TPSR-CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (OPM) apresentados anteriormente (item 4.5.2).

As Equações 4.7 – 4.12, 1.1 e 1.4 representam as possíveis reações que ocorrem sobre a amostra  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{La}_2\text{O}_3$  sob fluxo de metano e oxigênio.

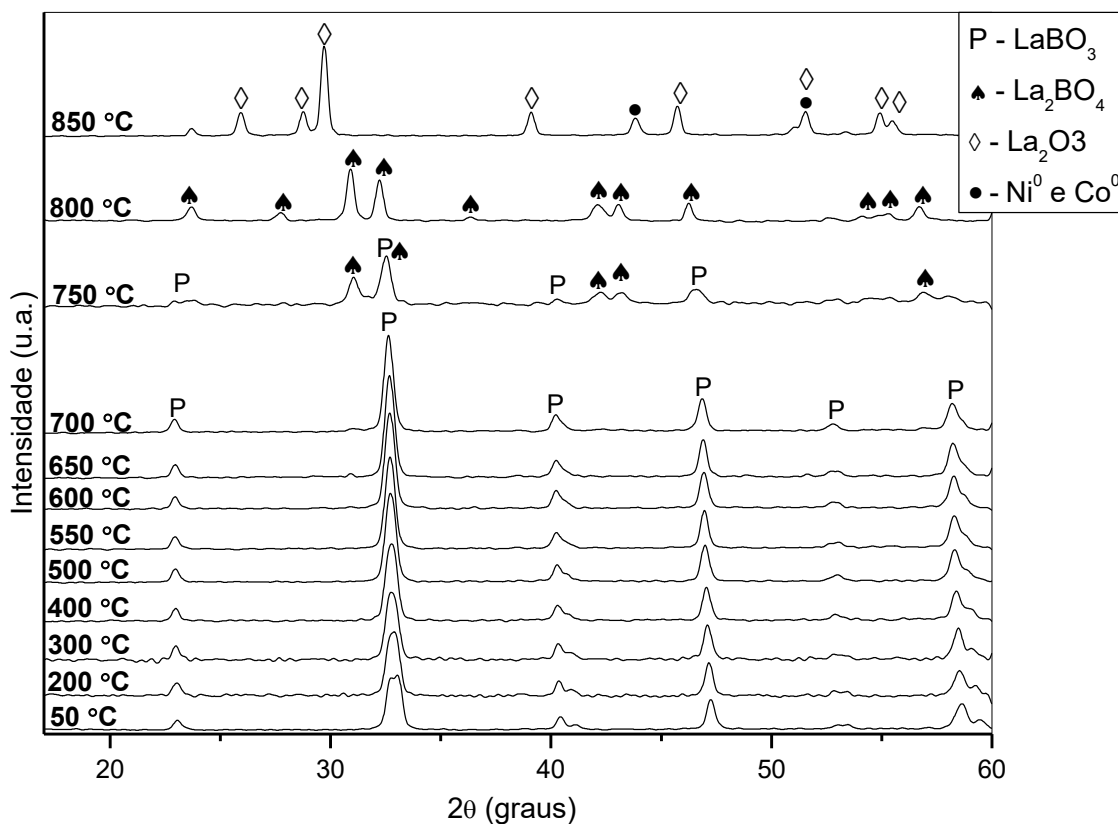


Com o propósito de verificar as possíveis mudanças de fases da estrutura  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  quando submetida aos gases reagentes,  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ , sem o prévio tratamento de redução, realizou-se outro experimento de DRX *in situ* e seus resultados estão ilustrados na Figura 4.12. Verifica-se que até a temperatura de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  a fase perovskita,  $\text{ABO}_3$  é estável sob atmosfera de  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ . A  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  as fases  $\text{LaBO}_3$  e  $\text{La}_2\text{BO}_4$  ( $\text{B} = \text{Ni}$  e  $\text{Co}$ ) coexistem e a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  tem-se o composto  $\text{La}_2\text{BO}_4$ . Em seguida, as espécies  $\text{La}_2\text{BO}_4$  reagem com  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  produzindo  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Com já mencionado, as fases  $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$  catalisam a reforma a seco e a vapor do metano, o que resulta na produção de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ , Equações 1.1 e 1.4.

**Figura 4.11** Difração de raios X *in situ* com variação de temperatura sob atmosfera de  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  da amostra  $\text{LaNi}_{10,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  após tratamento de redução com  $\text{H}_2$ .



**Figura 4.12** Difração de raios X *in situ* com variação de temperatura sob atmosfera de  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  da amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  sem o prévio tratamento de redução.



Experimentos similares também foram realizados com a amostra  $x = 0,2$ . A amostra ( $x = 0,2$ ; reduzida) assim como a amostra ( $0,5$ ; reduzida) também apresentou picos relativos às fases  $\text{NiO}$  e  $\text{CoO}$  no decorrer do experimento, Figura 4.13. Os difratogramas obtidos para a amostra com  $x = 0,2$  (reduzida) evidenciam a formação destas fases no intervalo entre 400 a 700 °C. Nas temperaturas superiores, não existem evidências da presença da fase espinélio, conforme observado nos difratogramas para a amostra anterior ( $0,5$ ; reduzida), Figura 4.11. Após a formação dos óxidos ( $\text{NiO}$  e  $\text{CoO}$ ), notam-se nas temperaturas seguintes, picos referentes as fases  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , Figura 4.13.

Sem o prévio pré-tratamento com  $\text{H}_2$ , observou-se que a amostra com grau de substituição ( $x$ ) igual a 0,5 mantém a fase  $\text{ABO}_3$  estável até 700 °C sob atmosfera de  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ , Figura 4.12. Na amostra com grau de substituição igual a 0,2, a fase perovskita é mantida até 550 °C, Figura 4.14. A inserção de cobalto proporciona estabilidade a estrutura perovskita. Em  $x = 0,5$ , a 750 °C as fases  $\text{LaBO}_3$  e  $\text{La}_2\text{BO}_4$  ( $B = \text{Ni}$  e  $\text{Co}$ ) coexistem e a 800 °C tem-se apenas picos referentes as fases  $\text{La}_2\text{BO}_4$  ( $B = \text{Ni}$  e  $\text{Co}$ ),

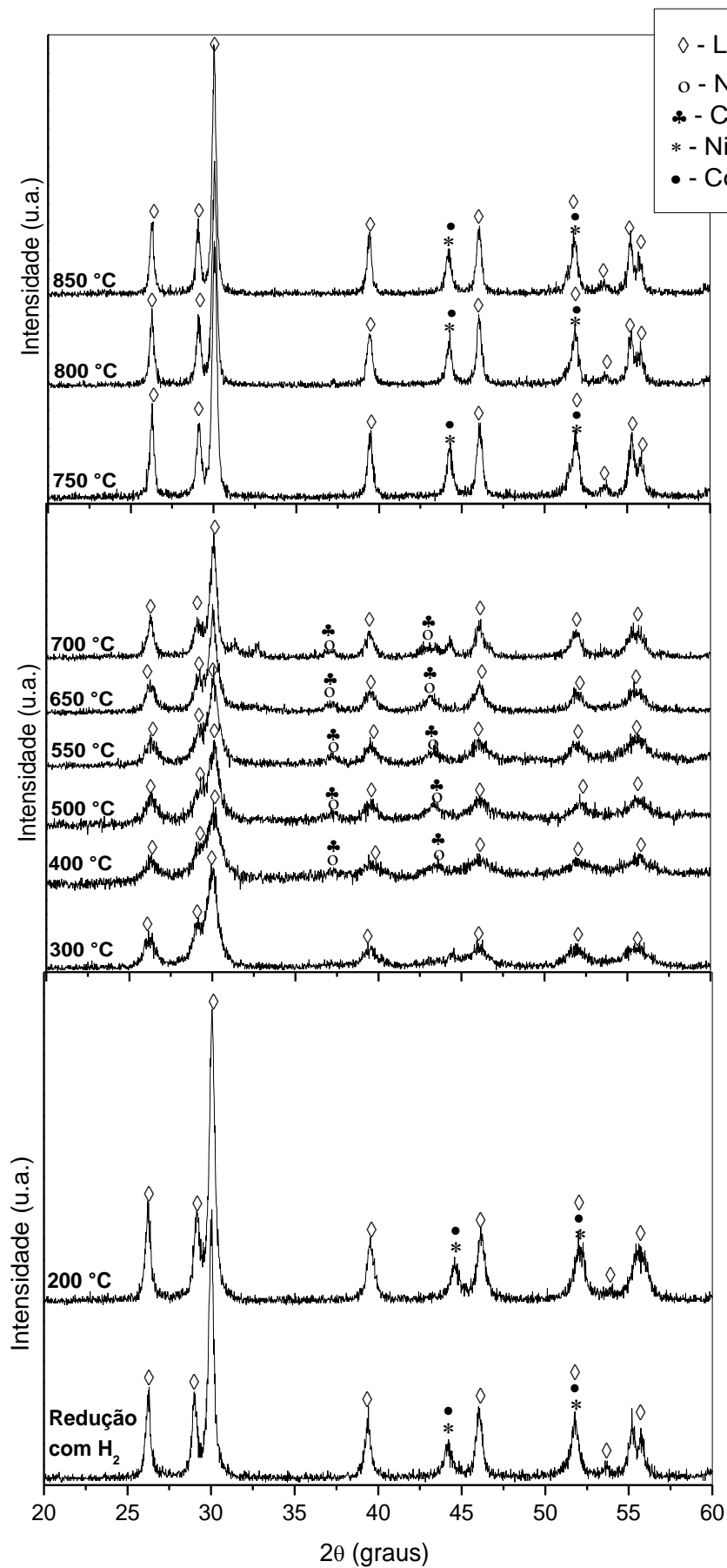
Figura 4.12. Em  $x = 0,2$ , as fases espinélios são observadas a  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Figura 4.14. Propõe-se que as fases espinélios são produtos da reação entre o óxido  $\text{LaBO}_3$ , o  $\text{CH}_4$  e o  $\text{O}_2$ . Em seguida, nas duas amostras ( $x = 0,2$  e  $0,5$ ), as espécies  $\text{La}_2\text{BO}_4$  reagem com  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ , produzindo  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , fases que catalisam a reforma a seco e a reforma a valor do metano. Cabe mencionar que em trabalho anterior (NGUYEN et al., 2014), estudos foram realizados com o intuito de identificar as alterações de fases da amostra  $\text{LaNiO}_3$  sob atmosfera de  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ , na ausência do pré-tratamento do hidrogênio; notaram a formação das fases intermediárias  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  e  $\text{NiO}$  (fase não evidenciada no atual trabalho) e o sistema final observado foi  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ .

Ao comparar os experimentos realizados com as duas amostras ( $x = 0,2$  e  $0,5$ ) nas duas condições (com e sem redução prévia com hidrogênio), nota-se que a maior diferença reside nos experimentos em que as amostras foram previamente reduzidas com  $\text{H}_2$ . Nesta condição, a amostra com  $x = 0,5$  apresentou no decorrer do processo a formação das fases espinélios, estrutura que não se forma durante os experimentos com a amostra com  $x = 0,2$  nas mesmas condições. Verifica-se também que em todos os casos o processo resulta na obtenção de  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , indicando que a realização do pré-tratamento com  $\text{H}_2$  não altera a composição química do sistema final. A própria mistura reacional ( $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ ) favorece a redução do óxido  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  e a formação do sistema  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ .

Foram obtidos difratogramas para a amostra com grau de substituição  $0,2$  (amostra mais ativa durante os testes catalíticos da OPM) em isotermas a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este experimento foi realizado nas duas condições: Redução com hidrogênio e redução com a mistura reacional ( $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ ). Não foi observado alteração de fases durante as cinco isotermas. Os dados gerados permitiram a determinação do tamanho médio dos cristais de níquel e cobalto metálicos nas diferentes condições de pré-tratamento. Os cálculos foram realizados com o auxílio da equação de Scherrer tendo como referência o pico  $2\Theta$  igual a  $44,3^{\circ}$ . Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 4.8.

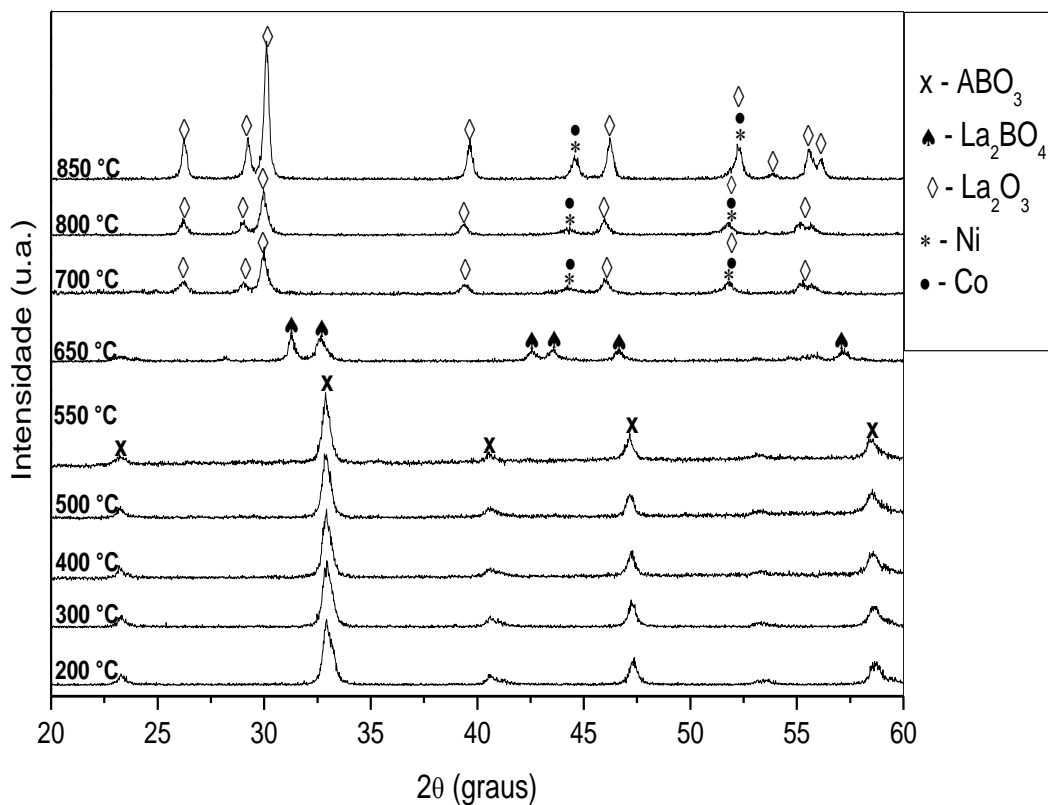
A amostra com grau de substituição  $0,2$  reduzida com  $\text{H}_2$  apresentou tamanho médio dos cristais de  $16\text{ nm}$ , ao passo que quando reduzida com  $\text{CH}_4$  mais  $\text{O}_2$  apresentou  $24\text{ nm}$ . Sugere-se os espinélios intermediários formados,  $\text{La}_2\text{BO}_4$  ( $\text{B} = \text{Ni}$  e  $\text{Co}$ ), evidenciados somente nos experimentos sob fluxo de  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ , tenham contribuído para a obtenção de um sistema catalítico com maior tamanho médio dos cristais de níquel e cobalto.

**Figura 4.13** Difração de raios X *in situ* com variação de temperatura sob atmosfera de  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  da amostra  $\text{LaNi}_{10,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  após tratamento de redução com hidrogênio.





**Figura 4.14** Difração de raios X *in situ* com variação de temperatura sob atmosfera de  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  da amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sem o prévio tratamento de redução com hidrogênio.



**Tabela 4.8** Tamanho médio dos cristais de níquel e cobalto para o catalisador  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$  obtido após o tratamento de redução do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  com  $\text{H}_2$  e com  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  a  $800^\circ\text{C}$ .

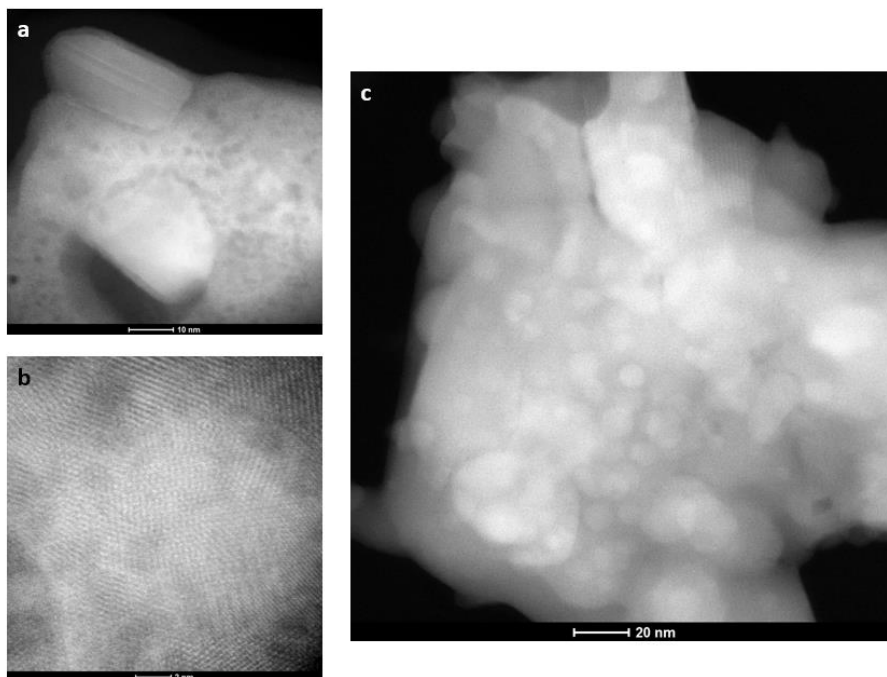
Amostra	Tamanho médio do cristal de Ni e Co (nm)
x = 0,2 (pré-tratamento com $\text{H}_2$ )	16
x = 0,2 (pré-tratamento com $\text{CH}_4$ e $\text{O}_2$ )	24

#### 4.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM-EDX)

Micrografias TEM associadas a espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDX) foi utilizada a fim de calcular o tamanho das partículas obtidas nos testes de longa duração. A análise foi realizada com a amostra que apresentou melhor desempenho catalítico durante os testes na OPM (SANTOS et al., 2018),  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ . Antes do estudo, o material foi submetido a diferentes condições de tratamento de redução,  $\text{H}_2$  e mistura reacional ( $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ ) a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ; os resultados estão ilustrados nas Figuras 4.15 - 4.17.

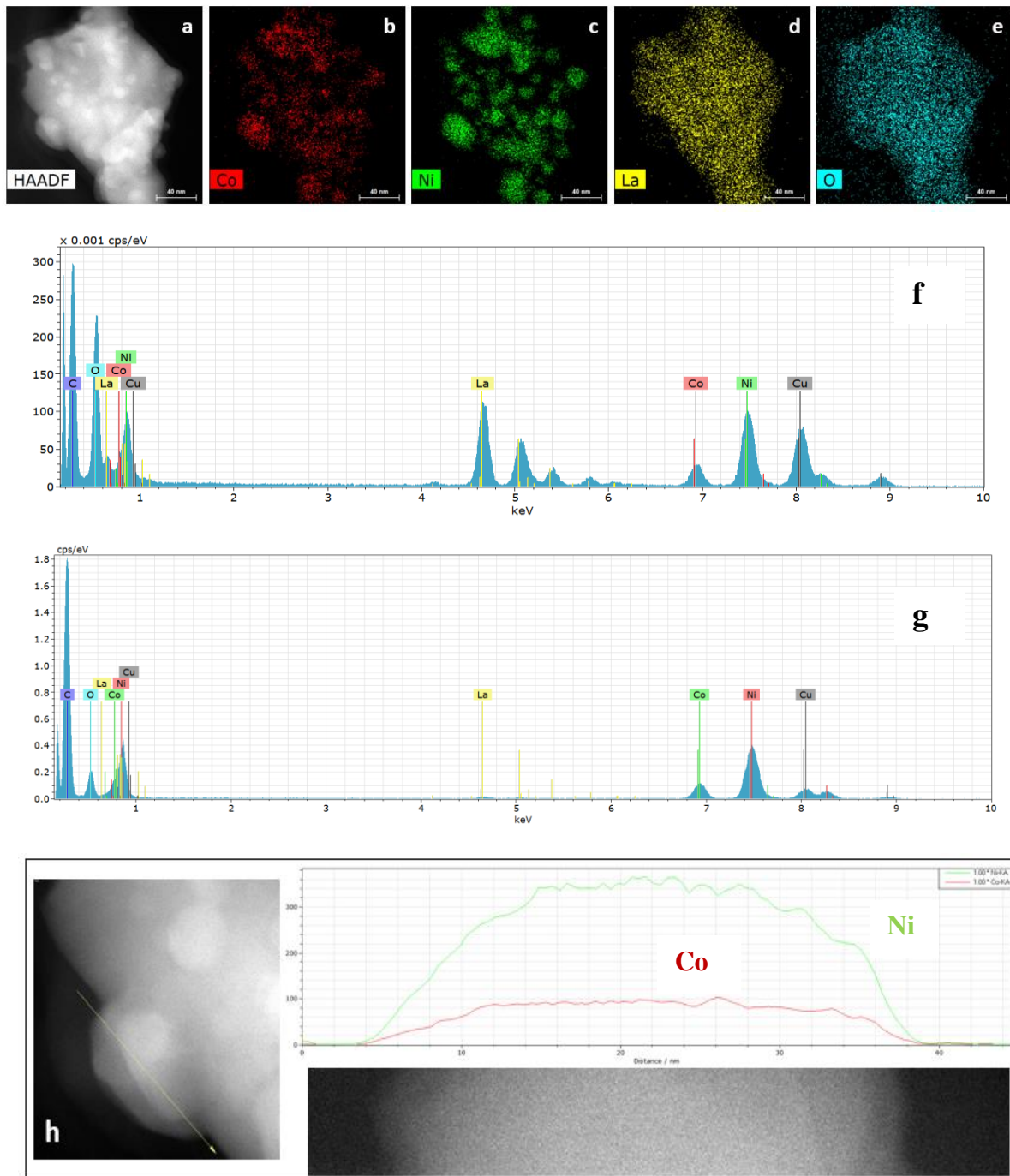
Ambas as amostras (reduzida com  $\text{H}_2$  e reduzida com  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ ) são constituídas por partículas cristalinas suportadas em uma matriz menos cristalina. Predominantemente as partículas possuem tamanho em torno de 8-10 nm, sendo que existem partículas maiores que alcançam 30 nm. As micrografias (a) e (b) apresentam melhor resolução quando comparadas a (c) de maior magnificação devido a contaminação da superfície por carbono amorfo, Figura 4.15.

**Figuras 4.15** Micrografias TEM da amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  previamente tratada com hidrogênio  $\text{H}_2$  (a) e (b) e com uma mistura de  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  (c).

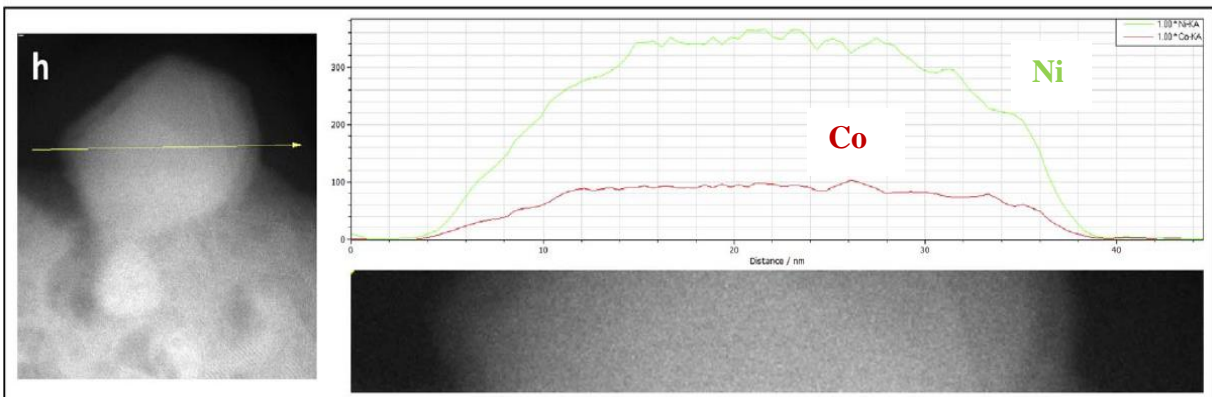
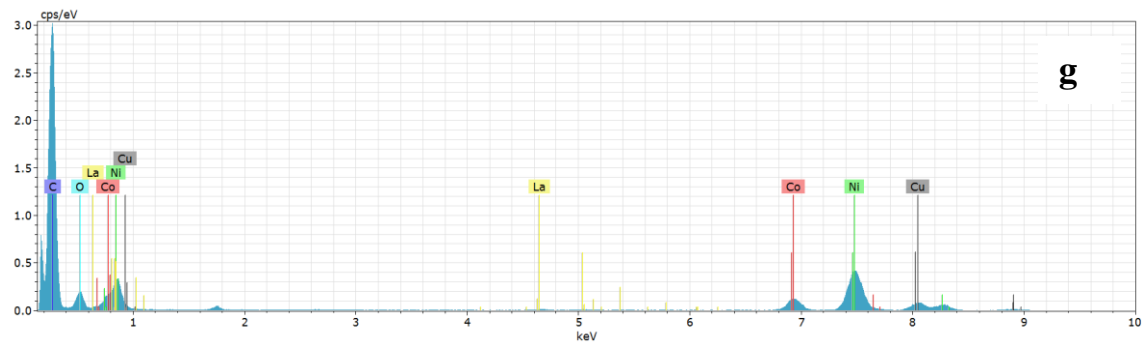
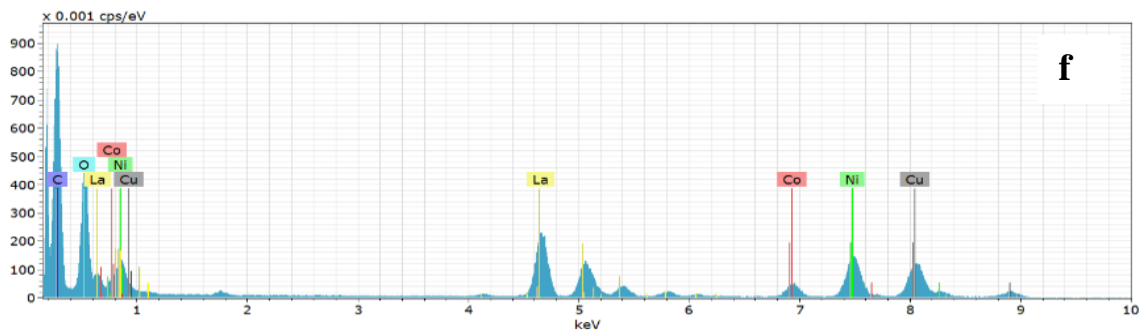
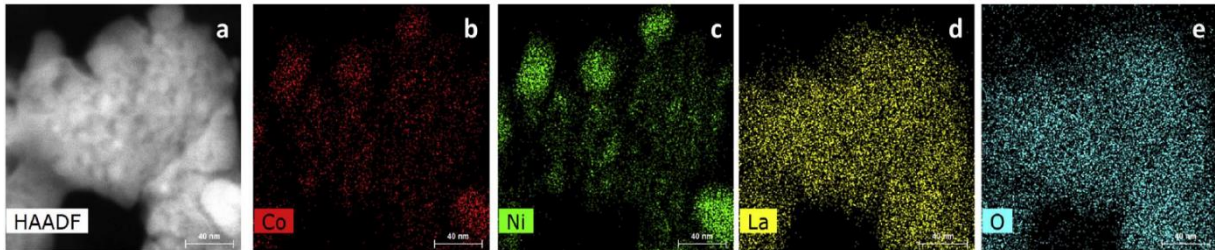


A composição química das amostras foi determinada considerando as análises de EDX para as duas amostras, Figuras 4.16 e 4.17. A distribuição das espécies de lantânio e oxigênio é praticamente homogênea em ambas amostras, sugerindo que o composto de lantânio detectado está em uma forma oxidada, provavelmente como óxido de lantânio, composto que funciona como suporte para as partículas metálicas, Figuras 4.16 e 4.17 (d) e (e). A distribuição das espécies de níquel e cobalto mostra existência típica de partículas repartidas de maneira não totalmente homogênea no composto de lantânio. As partículas de níquel e cobalto seguem o mesmo perfil de distribuição: na região que aparece níquel também nota-se cobalto, Figuras 4.16 e 4.17 (b) e (c), sugerindo que estas espécies estão intimamente ligadas. As partículas suportadas são compostas por níquel e cobalto, como evidencia a quantificação pelo método de Cliff-Lorimer ao longo das partículas. A razão Co/Ni equivale a  $\frac{1}{4}$  em concordância com os valores teóricos para a composição do precursor perovskita ( $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ).

**Figura 4.16** Análises de EDX da amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  tratada com a mistura de  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ : (a) microscopia da amostra analisada; (b) mapeamento de Co; (c) Ni; (d) La e (e) O; (f) espectro de EDX de (a); (g) espectro de EDX de (h); (h) Quantificação de Cliff-Lorimer feita da partícula indicada pela seta.



**Figura 4.17** Análises de EDX da amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  tratada com  $\text{H}_2$ : (a) microscopia da amostra analisada; (b) mapeamento de Co; (c) Ni; (d) La e (e) O; (f) espectro de EDX de (a); (g) espectro de EDX de (h); (h) Quantificação de Cliff-Lorimer feita da partícula indicada pela seta.



### 4.5.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Os estudos de XPS foram realizados com o propósito de identificar a composição das superfícies das amostras que apresentaram melhores desempenhos ( $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$ ) durante os testes de longa duração (OPM). As análises foram realizadas com as perovskitas iniciais ( $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ) e com as amostras reduzidas com  $\text{H}_2$  ( $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$ ) e passivadas *ex situ*. Todos os elementos esperados foram encontrados nos espectros registrados. O estado químico e as concentrações foram determinados por meio dos espectros de alta resolução nas regiões La 3d-Ni 2p, Ni 3p-Co 3p, Co 2p, O 1s e C 1s. As energias de ligação (eV) e as concentrações atômicas (%) das amostras oxidadas são apresentadas na Tabela 4.9 e os resultados obtidos para as amostras reduzidas-passivadas são listados na Tabela 4.10.

Para as amostras oxidadas ( $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ) os valores de energias de ligação na região de La 3d<sub>5/2</sub> indicam a existência de dois compostos contendo lantânio: na estrutura perovskita (832,6-832,9 eV) (LIN et al., 2017; NIE et al., 2017) e como óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) segregado (834,3-834,8 eV). Na região de O 1s foram identificadas quatro espécies de oxigênio: (I) oxigênio da rede da perovskita (528,2-528,4 eV) (SONG et al., 2016); (II) oxigênio relacionado a óxidos segregados de níquel e cobalto (529,1-529,4 eV) (PENG et al., 2018); (III) oxigênio referente a grupos  $\text{OH}^-$  (531,2-531,3 eV) (MICKEVICIUS et al., 2006) e (IV) a espécies semelhantes a carbonatos (533,3-533,5 eV) (AO et al., 2019). Estas duas últimas espécies podem resultar da hidratação e carbonatação da amostra durante o manuseio na atmosfera do laboratório e que não foram removidas durante o tratamento sob alto vácuo ao qual foram submetidas antes das medidas.

A redução das amostras foi confirmada por XPS através da diminuição da quantidade de oxigênio atribuída ao óxido misto e ao aumento da quantidade de oxigênio associada ao  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Após a redução/passivação foram observados indícios da presença de quatro diferentes espécies de oxigênio na região O 1s, Figura 4.18, cujos valores são ligeiramente deslocados para valores mais elevados de energia de ligação (eV). Ambas amostras reduzidas-passivadas apresentaram as mesmas espécies de oxigênio (O 1s): (I) 528,4-528,7 eV; (II) 530,8 eV; (III) 532,1-532,3 eV e (IV) 534,0 eV. O tipo (I) está associado ao oxigênio da estrutura perovskita (SONG et al., 2016). O tipo III foi relacionado a oxigênio adsorvido (CHEN et al., 2017) resultante da passivação e o tipo IV foi atribuído a espécies de carbonatos (AO et al., 2019).

**Tabela 4.9** Energia de ligação e concentração atômica (%) dos óxidos  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  antes do tratamento de redução com  $\text{H}_2$  e  $\text{NiO}$  (referência).

Amostras calcinadas	La 3d <sub>5/2</sub>	Ni 2p <sub>1/2</sub>	Co 2p <sub>3/2</sub>	O 1s	La/Ni + Co
$\text{LaNiO}_3$	832,9 (7,5)	872,6 (6,3)	-	528,2 (13,2)	
	834,8 (9,0)		-	529,1 (9,9)	
			-	531,3 (31,7)	
			-	533,5 (2,2)	
Concentração total	(16,5)	(6,3)	-	(57,0)	2,6
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	832,8 (8,2)	872,2 (3,0)	779,5 (1,3)	528,3 (16,3)	
	834,5 (8,1)			529,1 (7,8)	
				531,2 (33,1)	
				533,5 (2,1)	
Concentração total	(16,3)	(3,0)	(1,3)	(59,3)	3,8
$\text{NiO}$ (padrão)	-	853,3 871,1	- -	529,0	-

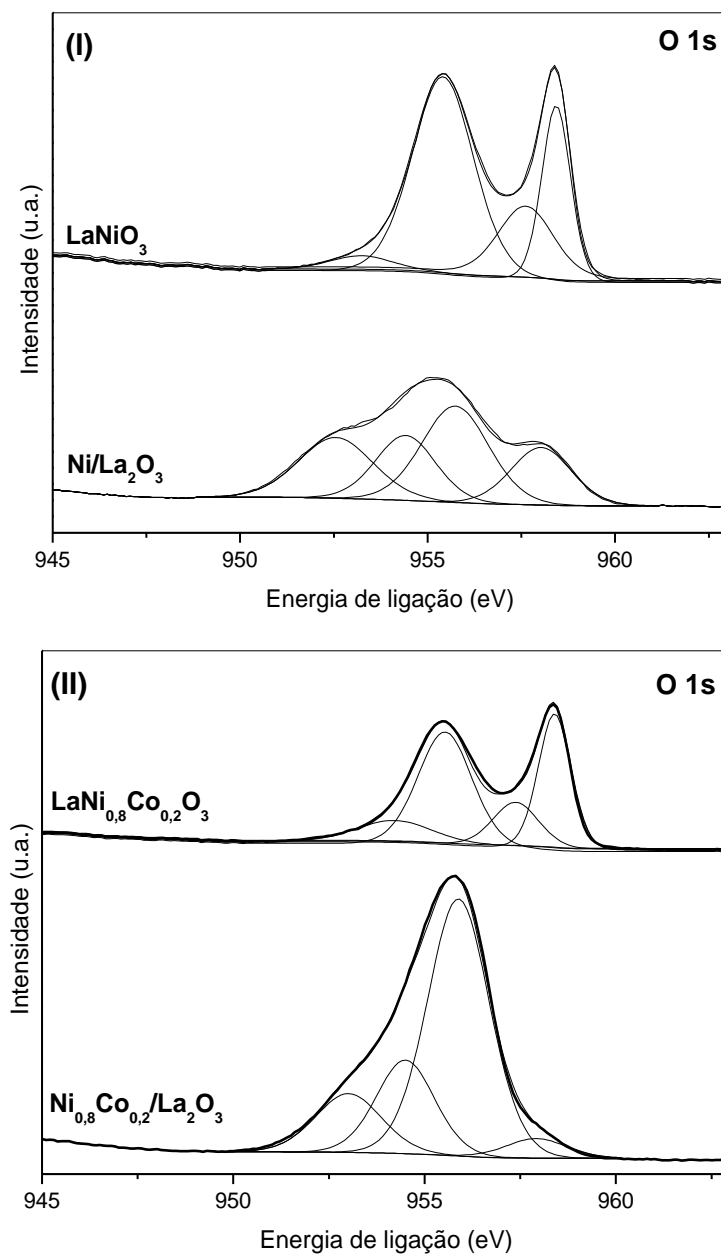
**Tabela 4.10** Energia de ligação e concentração atômica (%) dos sistemas  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$  após tratamento de redução com  $\text{H}_2$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  (referência).

Amostras reduzidas	La 3d <sub>5/2</sub>	Ni 2p <sub>1/2</sub>	Co 2p <sub>3/2</sub>	O 1s	La/Ni + Co
$\text{Ni/La}_2\text{O}_3$	833,0 (7,9)	870,2 (1,4)	-	528,4 (8,7)	
	834,9 (10,9)			530,8 (17,4)	
				532,1 (10,5)	
				534,0 (12,1)	
Concentração total	(18,8)	(1,4)	-	(45,1)	13,4
$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$	834,6 (15,6)	870,9 (0,7)	777,7 (0,3)	528,7 (2,2)	
			780,5 (0,6)	530,8 (31,8)	
				532,3 (15,7)	
				534,0 (4,2)	
Concentração total	(15,6)	(0,7)	(0,9)	(51,7)	(9,8)
$\text{La}_2\text{O}_3$ (padrão)	834,7 (18,6)	-	-	528,9 (3,0)	
				530,8 (41,7)	
				531,9 (14,9)	
Concentração total	(18,6)	-	-	(59,6)	-

Dentre os quatro tipos de oxigênio identificados nas amostras reduzidas, o tipo II corresponde a espécie que está em maior concentração: por comparação com os valores

obtidos para a amostra de referência ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) pode-se identificar esta espécie como sendo  $\text{O}_2^-$ . As razões atômicas O(tipo II)/La para as amostras reduzidas ( $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$ ) foram 2,1 e 2,0, respectivamente. A quantidade de oxigênio atribuída ao oxigênio da estrutura perovskita decresce, em especial na amostra com  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$  e a única energia de ligação observada na região de La 3d na amostra ( $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$ ) foi atribuída a  $\text{La}_2\text{O}_3$ , Tabela 4.10. Esta informação confirma o colapso da estrutura perovskita durante a redução e a transformação do composto de lantânio em  $\text{La}_2\text{O}_3$ , que agora tem papel de suporte das fases ativas (Ni e Co).

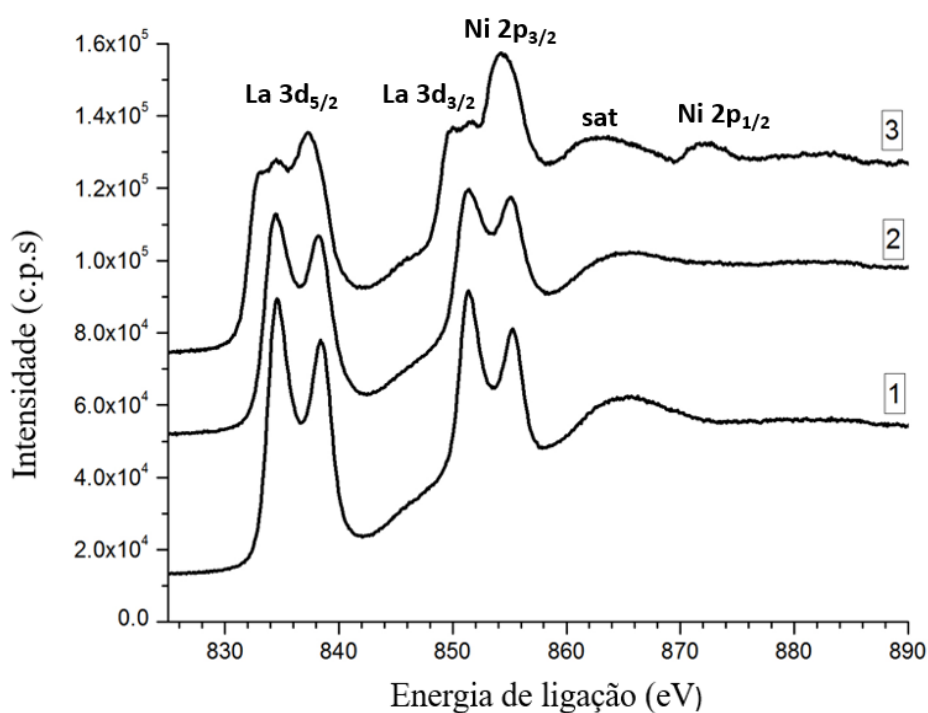
**Figura 4.18** Espectros de alta resolução na região do O 1s: (I)  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$  (reduzida-passivada); (II)  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  e  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$  (reduzida-passivada).





As alterações dos espectros vinculados a energia de ligação para La 3d-Ni 2p da amostra oxidada ( $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ), da amostra reduzida-passivada ( $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$ ) bem como da amostra referência ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) estão ilustradas na Figura 4.19. Ambas as amostras oxidadas ( $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ) apresentaram espectros característicos de óxido perovskita. O espectro após a redução mostra evidência da modificação da amostra ( $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ), nesta situação foi obtido um espectro semelhante ao espectro da amostra referência ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), similar aos dados alcançados por outros estudos (FAROLDI et al., 2009; PEREÑÍGUEZ et al., 2010).

**Figura 4.19** Espectros de XPS na região La 3d-Ni 2p para as amostras: (1)  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; (2)  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$  (reduzida-passivada); (3)  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  antes da redução.



A quantidade de níquel foi estimada para todas as amostras por meio da contribuição de  $\text{Ni } 2p_{1/2}$  e os dados obtidos estão listados nas Tabelas 4.9 e 4.10. As energias de ligação (854,2) de  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  foi atribuída a  $\text{Ni}^{2+}$  através do espectro da amostra de referência ( $\text{NiO}$ ). A energia de ligação ( $\sim 872$  eV) foi identificada nas amostras oxidadas, energia associada com a presença de  $\text{Ni}^{3+}$  na estrutura perovskita (ARAUJO et al., 2005). A redução do níquel foi confirmada a partir do valor de energia de ligação 870,2-870,9 eV ( $\text{Ni } 2p_{1/2}$ ) (ESTRELLA-GUTIÉRREZ et al., 2016).

Para a amostra oxidada contendo cobalto ( $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ) a energia de ligação observada de 779,3-779,5 eV está associada a presença de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (KESHMARZI et al., 2019). Na amostra reduzida-passivada ( $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$ ) parte do cobalto foi reduzida para cobalto metálico com energia de ligação de 777,7 eV (SARNECKI et al., 2018).

As razões de concentração,  $\text{La}/\text{Ni} + \text{Co}$ , em todas as amostras são superiores as razões estequiométricas, sugerindo um enriquecimento de lantânio na superfície das amostras analisadas.

Considerando as limitações associadas a sobreposição de espectros e a re-oxidação parcial durante a passivação, os dados de XPS ajudam a confirmar que após a redução, níquel e cobalto metálicos existem na superfície das amostras juntamente com o óxido de lantânio. Tal situação sugerem que os estados químicos nas amostras oxidadas e reduzidas, como visto por DRX, também prevalecem na superfície dos catalisadores.

#### 4.5.6 Avaliação catalítica (OPM)

O comportamento catalítico de todos os precursores  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  foi avaliado por meio de teste de longa duração (24 h) na oxidação parcial do metano. Os testes foram realizados após submeter os materiais a um tratamento de redução com hidrogênio puro a 800 °C, os testes foram executados nesta mesma temperatura. Os resultados adquiridos foram publicados em um trabalho anterior (SANTOS, 2014). Todas as amostras submetidas a esta avaliação foram ativas e seletivas a  $\text{H}_2$  e a monóxido de carbono (CO). Durante o período de teste (24 h) nenhuma amostra apresentou indício de desativação. Os materiais conduziram boas conversões do metano ( $\text{CH}_4$ ) (60-75 %) durante o intervalo de tempo em que foram avaliados, Tabela 4.11. O catalisador obtido a partir de  $\text{LaCoO}_3$  conduziu à menor conversão do metano (60 %) em relação aos demais materiais. A partir destes resultados pôde-se inferir que a fase  $\text{Co}^0$  é menos ativa quando comparada a fase  $\text{Ni}^0$ , em acordo com os resultados de TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$  discutidos anteriormente (item 4.5.2).

Dentre as amostras testadas, os catalisadores provenientes dos óxidos  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  apresentaram melhores conversões de metano, aproximadamente 75%, sendo o desempenho da amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  ligeiramente superior, Tabela 4.11. Verificou-se que a ordem de atividade observada durante os testes catalíticos é a mesma obtida durante os experimentos de TPSR- $\text{CH}_4$  (item 4.5.1), experimento em que as

amostras foram previamente reduzidas, sugerindo assim que a etapa determinante do processo é a adsorção de metano.

**Tabela 4.11** Conversão de CH<sub>4</sub>, seletividades a H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> durante os testes catalíticos da OPM com os catalisadores Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos através tratamento de redução com H<sub>2</sub> dos óxidos LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> a 800 °C.

Catalisador	Conversão a CH <sub>4</sub> (%)	Seletividade a H <sub>2</sub> (%)	Seletividade a CO (%)	Seletividade a CO <sub>2</sub> (%)
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73	62	30	8
Ni <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	63	28	8
Ni <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	61	30	9
Co/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	55	27	15

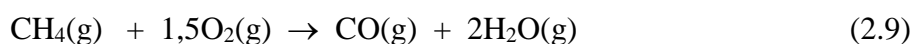
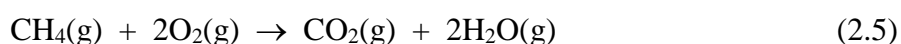
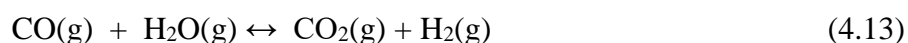
Os perfis de seletividades a hidrogênio indicam que as amostras Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são seletivas na mesma extensão ( $\approx 60\%$ ) seguidas pela amostra Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que apresentou seletividade a H<sub>2</sub> de 55%, Tabela 4.11. Todas as amostras apresentaram seletividades a monóxido de carbono em níveis inferiores (27-30%) quando comparado às seletividades a H<sub>2</sub>, Tabela 4.11. Estes resultados permitiram calcular a razão H<sub>2</sub>/CO. As amostras Ni<sup>0</sup>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> levaram a razões H<sub>2</sub>/CO em torno de 2,1 e a amostra Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcançou razão de 2,2, valores que são próximos ao valor teórico (2). As seletividades a CO<sub>2</sub> atingiram valores em torno de 10 % para as amostras Ni<sup>0</sup>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 15 % para a amostra Co<sup>0</sup>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os resultados de DRX *in situ* sob atmosfera de CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>, com e sem o prévio tratamento com hidrogênio, item 4.5.3, sugeriram que o contato dos precursores com o metano da mistura reacional e/ou o contato com o hidrogênio proveniente da reação entre CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> seriam capazes de reduzir os precursores, contribuindo para a obtenção dos catalisadores (Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Com esta situação levantou-se a hipótese de que o pré-tratamento com hidrogênio era uma etapa desnecessária. Por este motivo, a amostra com grau de substituição 0,2 (mais ativa) foi testada sem o prévio tratamento com hidrogênio. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente até a temperatura do teste (800 °C) sob

atmosfera dos gases reagentes ( $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ ). Os resultados estão expostos nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23.

A comparação dos resultados evidencia que a amostra  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$  gerou conversões de  $\text{CH}_4$  similares quando submetida nas diferentes condições: redução com hidrogênio puro; redução com  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ . A redução com hidrogênio contribuiu para a obtenção de um catalisador ligeiramente mais ativo, Figura 4.21 (a). Nas duas condições não existiram indícios de desativação.

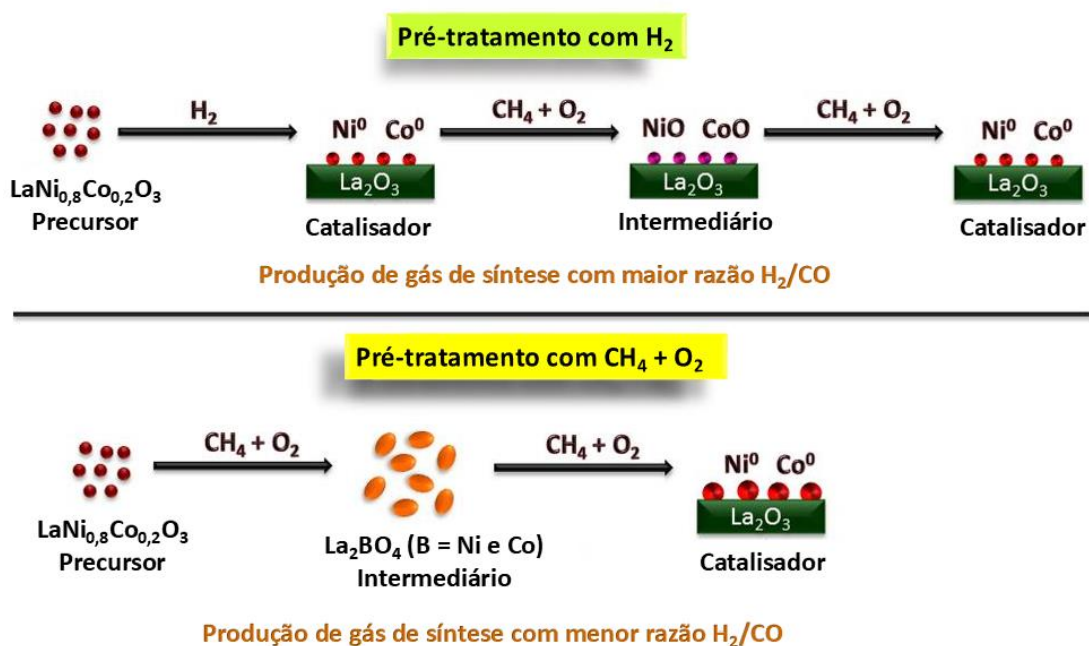
A redução com a mistura  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  contribuiu para a diminuição da seletividade a  $\text{H}_2$  e para o aumento da seletividade a  $\text{CO}$ . A amostra reduzida com hidrogênio atingiu seletividade de 63 % a hidrogênio, enquanto que a redução com  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  alcançou 54%. Com relação a seletividade a  $\text{CO}$ , a redução com  $\text{H}_2$  contribuiu para o alcance de 28%, ao passo que a redução com  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  levou a o aumento para 33%. Deste modo, houve uma diminuição da razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 2,2 (redução com  $\text{H}_2$ ) para 1,6 (redução com  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ). Em ambas as condições, a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  está distinta da teórica que equivale a 2, o que sugere a competição da OPM com outras reações. O aumento da razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  (redução com  $\text{H}_2$ ) pode estar associado à ocorrência da reação direta de *shift* e/ou a decomposição de metano, Equações 4.13 e 2.12. Para explicar a diminuição da razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  (redução com  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ) sugere-se participação da oxidação total do metano e/ou a combustão incompleta do metano, Equações 2.5 e 2.9.



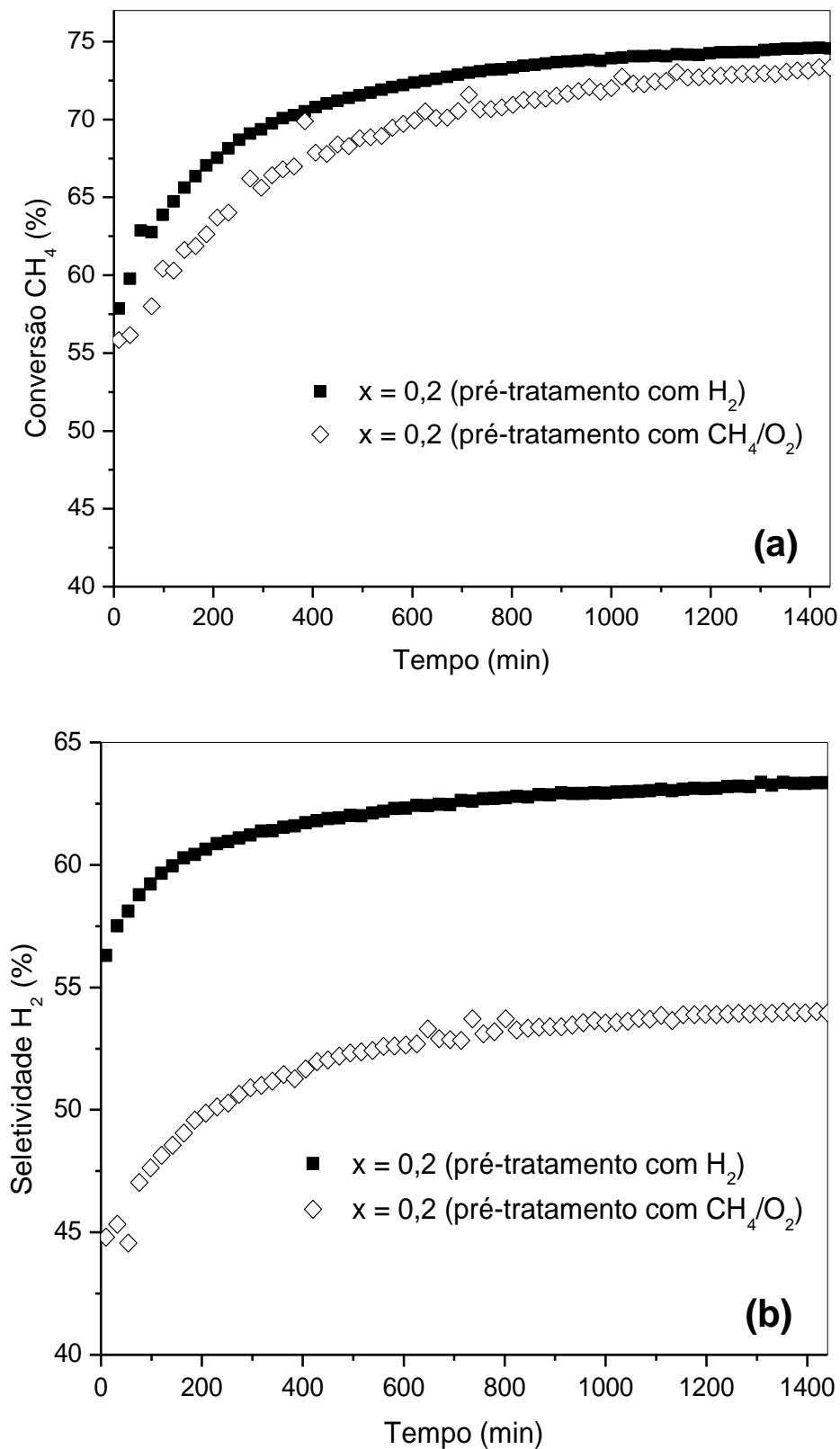
A seletividade a  $\text{CO}_2$  apresentou perfis semelhantes nas duas condições: diminuição com o decorrer da reação. Fato que pode estar relacionado à oxidação dos sítios  $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$  no início do teste catalítico. A oxidação destes sítios pode conduzir a mudança na atividade e nas seletividades, favorecendo no início da reação a oxidação total do metano. A amostra reduzida com a própria mistura reacional ( $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ ) foi mais seletiva a  $\text{CO}_2$ , quando comparada a amostra reduzida com hidrogênio.

As diferenças nas seletividades ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ) podem estar relacionadas a formação da fase espinélio que foi observada apenas nas condições de pré-tratamento com  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (item 4.5.3), Figuras 4.13 e 4.14, fase que contribuiu para a obtenção de cristalitos de níquel e cobalto de maior tamanho médio (24 nm) quando comparado ao material reduzido com hidrogênio (16 nm), Tabela 4.8. O maior tamanho médio dos cristalitos de níquel e cobalto sugere uma menor dispersão da fase ativa, favorecendo uma menor atividade e as alterações das seletividades. Em resumo, nas condições empregadas, o tratamento de redução com hidrogênio contribuiu para a obtenção de um catalisador mais ativo e mais seletivo a  $\text{H}_2$ , Figura 4.20

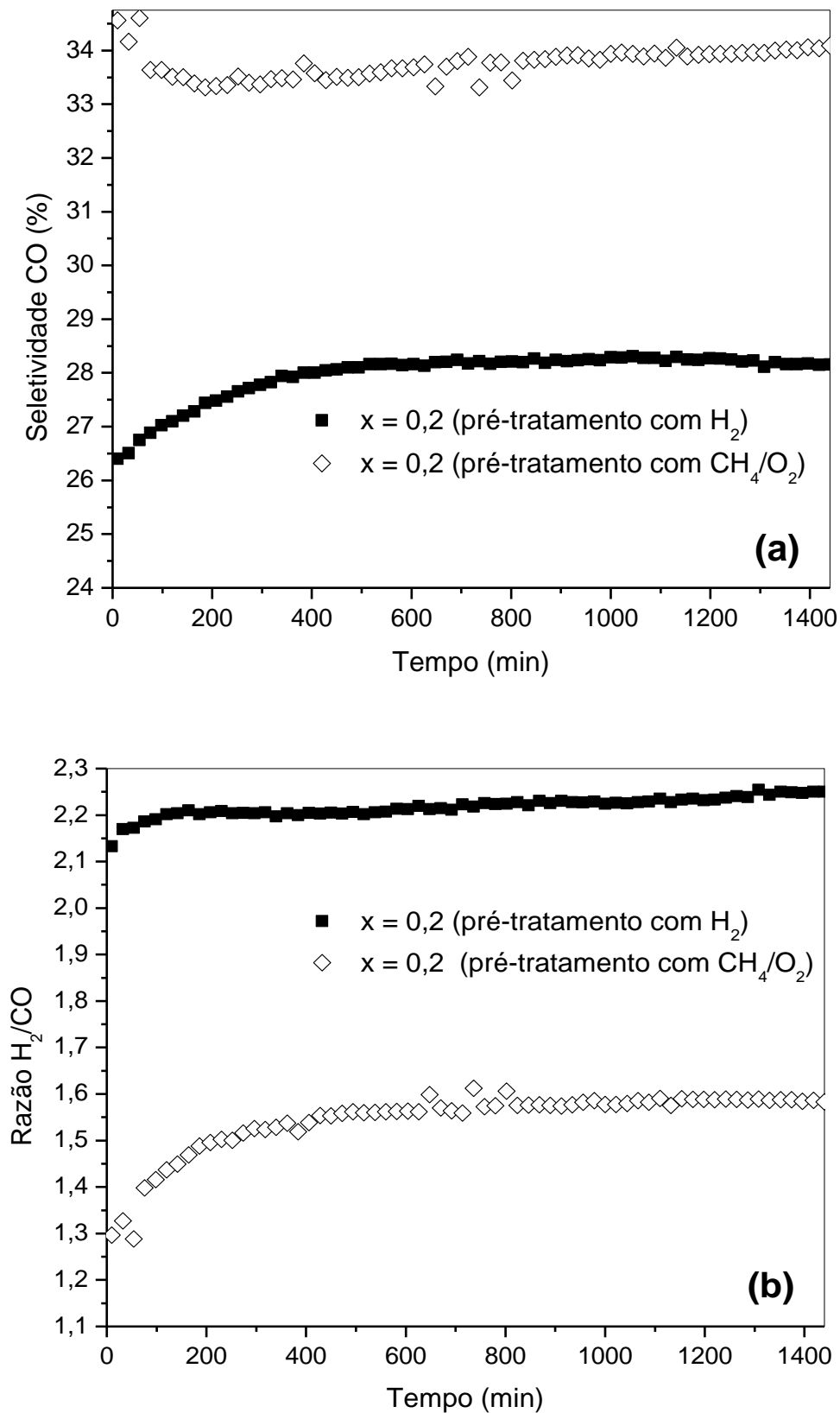
**Figura 4.20** Representação das alterações de fases observadas em função das diferentes condições de pré-tratamento.



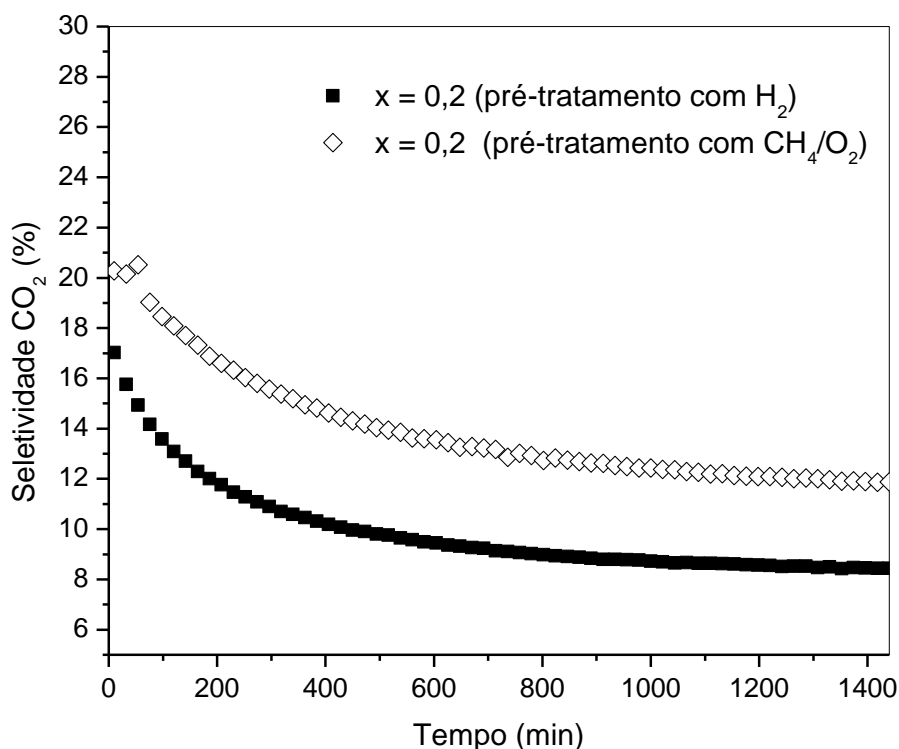
**Figura 4.21** Conversão de metano (a) e seletividade a  $H_2$  (b) em função do tempo (min) da reação de OPM sobre os catalisadores ( $Ni_{0,8}Co_{0,2}/La_2O_3$ ) obtidos por meio de diferentes condições de pré-tratamento de redução do óxido  $LaNi_{1-x}Co_xO_3$  ( $x = 0,2$ ).



**Figura 4.22** Selevidade a CO (a) e a razão H<sub>2</sub>/CO (b) em função do tempo (min) da reação de OPM sobre os catalisadores (Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtidos por meio de diferentes condições de pré-tratamento de redução do óxido LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0,2).



**Figura 4.23** Selevidade a CO<sub>2</sub> em função do tempo (min) da reação de OPM sobre os catalisadores (Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtidos por meio de diferentes condições de pré-tratamento de redução do óxido LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0,2).



#### 4.5.7 Caracterização pós-teste catalítico (OPM)

Apesar de não ter sido notada evidência de desativação durante o período dos testes catalíticos (24 h), a possibilidade de formação de carbono sobre os materiais não foi descartada. Por esta razão, após os testes de longa duração na OPM, as amostras foram analisadas por análise termogravimétrica e pela espectroscopia de Raman.

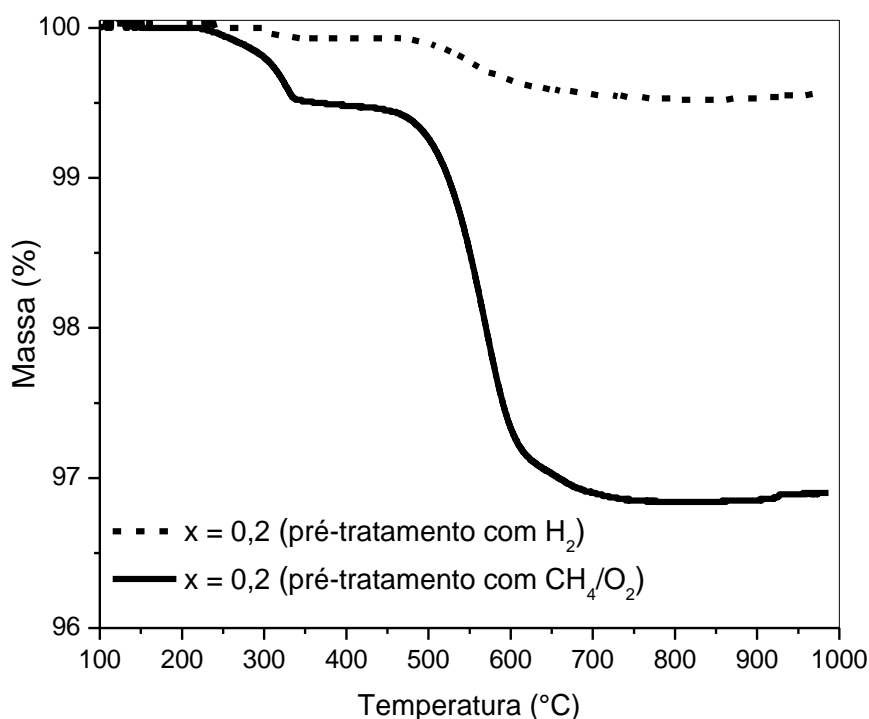
Em estudo anterior (SANTOS, 2014), verificou-se que a adição de cobalto a perovskita LaNiO<sub>3</sub> favoreceu à diminuição da formação de coque e conferiu uma maior estabilidade ao catalisador em relação à desativação associada a formação de coque. Catalisadores pós teste catalítico de longa duração (24 h) foram analisados por TGA sob atmosfera oxidante. Nesta condição verificou-se uma perda de massa de 1,4 % para a amostra Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de 0,5 % para a amostra Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Neste trabalho, a análise termogravimétrica também foi útil para quantificar o carbono depositado sobre os catalisadores (Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) após os testes catalíticos. As amostras foram submetidas à atmosfera oxidante a fim de remover o carbono depositado



na superfície dos catalisadores, como produto desta reação tem-se  $\text{CO}_2$  mais  $\text{CO}$ . Em primeira aproximação, a perda de massa observada está relacionada à formação de  $\text{CO}_2$  mais  $\text{CO}$ , que por sua vez é proporcional à quantidade de coque depositada. Sendo assim, quanto maior a formação de  $\text{CO}_2$  maior a suscetibilidade do catalisador a desativação. As curvas de remoção de carbono estão ilustradas na Figura 4.24.

**Figura 4.24** Curvas termogravimétricas sob atmosfera oxidante dos catalisadores  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$  após os testes catalíticos sob diferentes condições de pré-tratamento.



Comparou-se as amostras  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$  que foram testadas: com o prévio tratamento com hidrogênio puro e com o pré-tratamento com a própria mistura reacional ( $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ ). Os perfis das duas amostras mostram dois episódios de perda de massa: o primeiro entre 230 e 350 °C foi atribuído a dessorção de água,  $\text{CO}_2$  adsorvido e espécies de carbono facilmente oxidáveis (TSYGANOK et al., 2003). O segundo surgiu entre 500 °C e 700 °C e foi associado à oxidação de carbono a  $\text{CO}_2$  (TONIOLO et al., 2012).

A perda de massa observada no intervalo de temperatura entre 500-700 °C também pode estar relacionada a oxidação das partículas de  $\text{Ni}^0$  (WU et al., 2014; YANG et al., 2018) e  $\text{Co}^0$ , reações que contribuem para o aumento de massa da amostra.

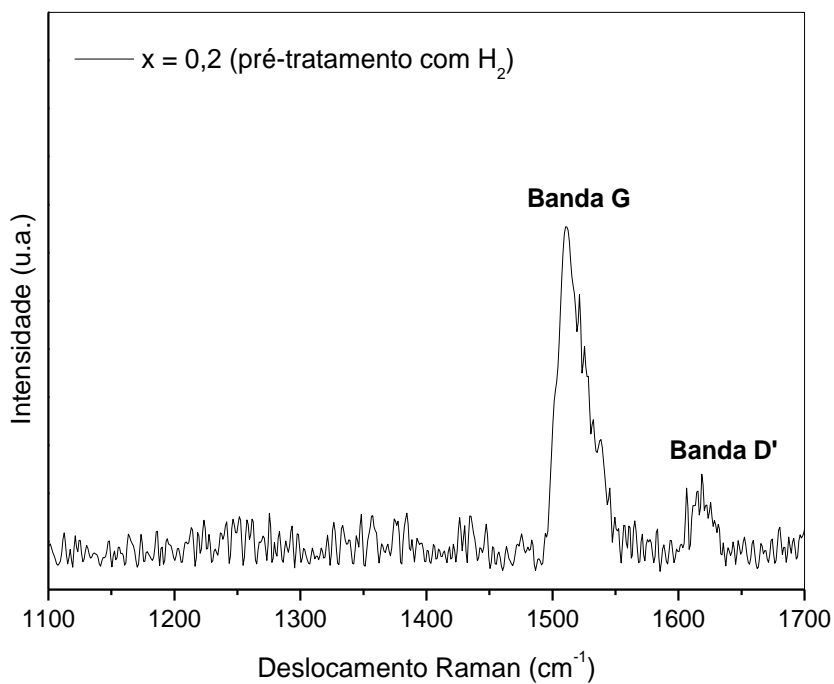
Os resultados na Figura 4.24 mostram que a redução com a mistura  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  proporcionou um aumento da presença de coque na superfície do catalisador, visto que nesta condição a perda de massa foi de 3,1%, valor superior ao observado para esta amostra quando submetida à redução com hidrogênio puro (0,5 %). O prévio tratamento com  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  expõe a amostra a um maior período ao fluxo de metano, favorecendo uma maior formação de coque por meio da decomposição deste reagente.

Com o propósito de identificar os tipos de carbono depositados sobre a superfície dos catalisadores empregou-se a espectroscopia Raman. De acordo com a literatura (CESAR et al., 2013), todas as espécies alotrópicas deste elemento são ativas na espectroscopia Raman e exibem picos característicos na região entre  $1000$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$  para energia de excitação no visível.

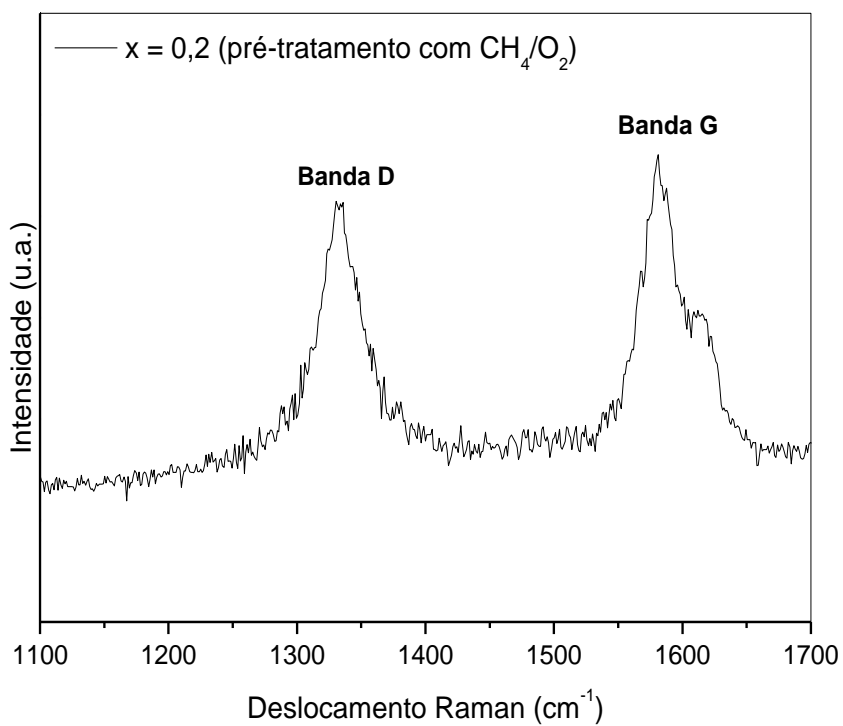
O espectro obtido para a amostra previamente reduzida com  $\text{H}_2$  apresentou uma banda a  $1512\text{ cm}^{-1}$  (banda G) relacionada com a presença de carbono grafítico ordenado (BERLIN e EPRON, 2005; CESAR et al., 2013) e uma de banda de baixa intensidade em  $1618\text{ cm}^{-1}$  denominada de D', típica de carbono tipo grafite com defeitos ou carbonos desordenados (PUDUKUDY et al., 2015), Figura 4.25.

O espectro do catalisador reduzido com a própria mistura reacional ( $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ ), Figura 4.26, apresentou duas bandas principais em:  $1331\text{ cm}^{-1}$  (banda D) e em  $1580\text{ cm}^{-1}$  (banda G). A banda D é característica de carbono grafítico desordenado ( $\text{Csp}^3$ ) (LUISETTO et al., 2015) e a banda G está associada a presença de carbono grafítico ordenado. (BERLIN e EPRON, 2005).

**Figura 4.25** Espectro Raman para o catalisador  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,2$ ) após o teste catalítico de longa duração (OPM), amostra previamente tratada com  $\text{H}_2$ .



**Figura 4.26** Espectro Raman para o catalisador  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,2$ ) após o teste catalítico de longa duração (OPM), amostra reduzida com  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ .



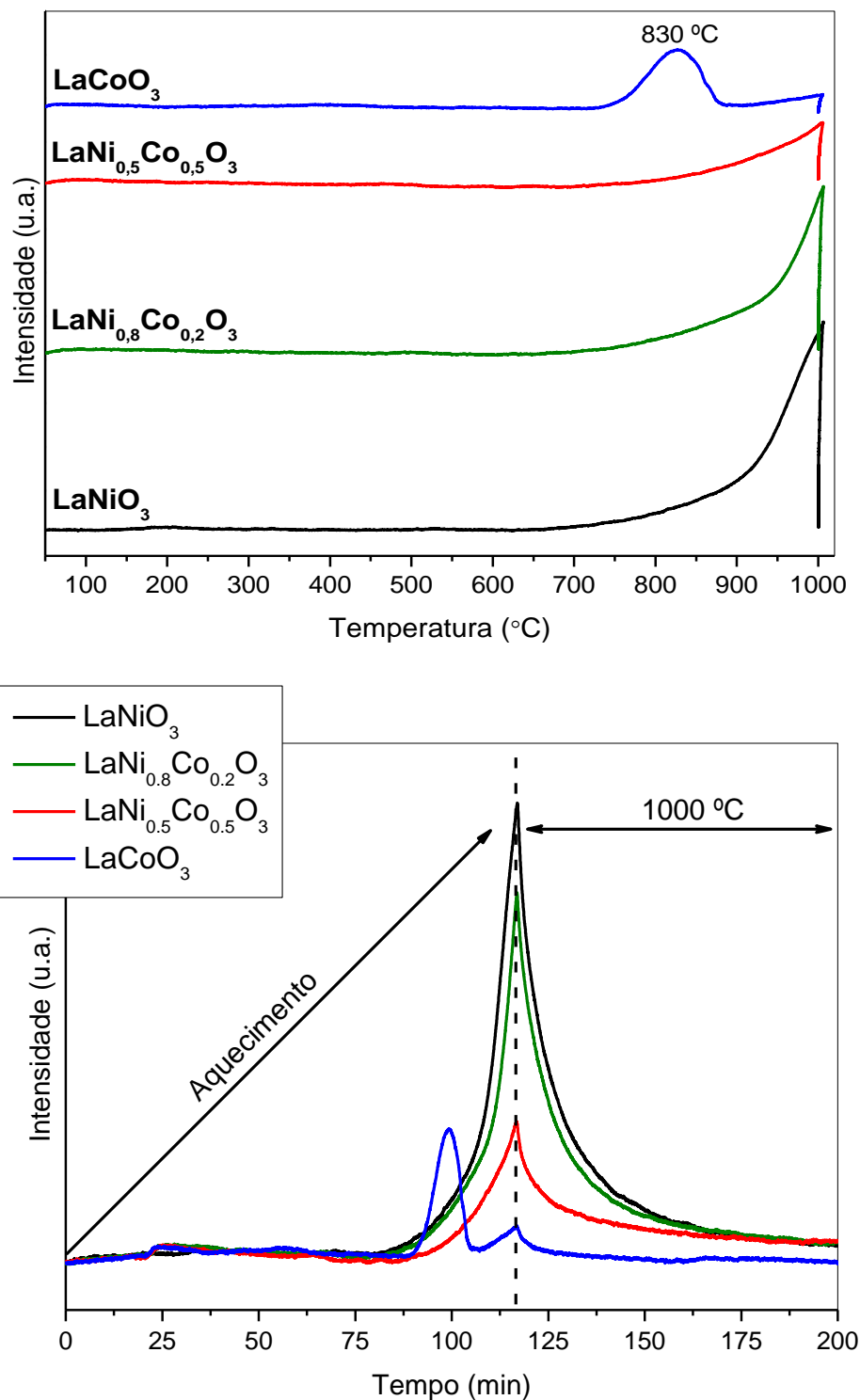
## 4.6 Combustão por ciclo químico (*chemical looping combustion*)

Para aplicação no processo de combustão por ciclo químico, os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinados a 1000 °C) foram caracterizados por TPD- $\text{O}_2$  (item 4.6.1), por ciclos TPR/TPO (item 4.6.2), TPSR- $\text{CH}_4$  (item 4.6.3), TPO pós TPSR- $\text{CH}_4$  (item 4.6.4). Com a finalidade de melhor compreender o processo de combustão por ciclo químico, os óxidos  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  foram analisados pela difração de raios X com variação de temperatura sob atmosfera de metano em seguida sob fluxo de ar sintético (item 4.6.5). Todos os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  foram submetidos a testes catalíticos na combustão por ciclo químico (item 4.6.6). Os catalisadores usados foram caracterizados pela difração de raios X (item 4.6.7) e pela microscopia eletrônica de varredura (item 4.6.8).

### 4.6.1 Dessorção de oxigênio à temperatura programada (TPD- $\text{O}_2$ )

As medidas de TPD- $\text{O}_2$  foram realizadas com o objetivo de identificar os tipos de oxigênio presente nos catalisadores. Os perfis de dessorção de oxigênio foram registrados da temperatura ambiente até 1000 °C, Figura 4.27. De acordo com Stege e colaboradores (2011), os gráficos de dessorção de oxigênio para óxido do tipo perovskita apresentam dois picos principais: o primeiro, a baixas temperaturas, é atribuído ao oxigênio quimicamente adsorvido na superfície (OEMAR et al., 2014), denominado de oxigênio  $\alpha$  e, o segundo pico, em temperaturas mais elevadas, refere-se a dessorção de oxigênio fortemente ligado no interior do sólido (*bulk*), oxigênio de rede, chamado de oxigênio  $\beta$  (RUSSO et al., 2005; OEMAR et al., 2014). Esta adsorção seja na superfície ou no interior do sólido está associada à presença de vacâncias, que por sua vez são modificadas em função do grau de substituição dos sítios A e/ou B (MAGALHÃES, 2010).

**Figura 4.27** Perfis de dessorção de oxigênio à temperatura programada dos óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinaados a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) em função da temperatura e do tempo.



Os perfis das amostras  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  exibiram um único pico de dessorção, o que sugere a presença de apenas um tipo de oxigênio. Para estas amostras o pico de dessorção está localizado entre 650 °C e 1000 °C e foi associado ao oxigênio  $\beta$ .

A amostra  $\text{LaCoO}_3$  (Figura 4.27) apresentou dois picos de dessorção: um pico entre 890 e 1000 °C também atribuído ao oxigênio  $\beta$  e um outro pico de maior intensidade, em temperaturas mais baixas, entre 730 e 890 °C. Esta dessorção foi também vinculada a um oxigênio tipo  $\beta$ , visto que está localizado em temperaturas superiores a 550 °C (COBO, 2017). Sugere-se que o primeiro pico seja relativo a oxigênio das camadas mais superficiais e o segundo pico (890 -1000 °C) seja referente ao oxigênio das camadas mais profundas da perovskita.

Nota-se que a intensidade dos picos de dessorção é inversamente proporcional ao teor de cobalto dos óxidos sintetizados. A substituição do níquel pelo cobalto ocasionou uma diminuição da quantidade de oxigênio móvel, refletida na diminuição das áreas dos picos de dessorção. Considerando que a área sob a curva é proporcional a quantidade de oxigênio dessorvida, Tabela 4.12, pode-se sugerir que a quantidade de vacâncias superficiais e no interior dos óxidos perovskita decresce na ordem:  $\text{LaNiO}_3 > \text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3 > \text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3 > \text{LaCoO}_3$ .

**Tabela 4.12** Quantidade de oxigênio dessorvida durante os experimentos de TPD- $\text{O}_2$ .

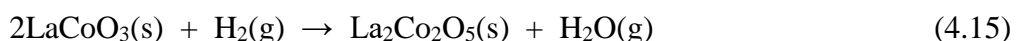
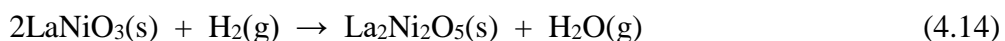
Amostra	Oxigênio ( $\text{mol O}_2 \text{ mg}^{-1}$ )
$\text{LaNiO}_3$	$8,76 \times 10^{-7}$
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	$6,71 \times 10^{-7}$
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	$3,38 \times 10^{-7}$
$\text{LaCoO}_3$	$1,48 \times 10^{-7}$

Araujo e colaboradores (2005) realizaram experimentos de TPD- $\text{O}_2$  com catalisadores  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (0,0; 0,3 e 0,5). Os resultados indicaram uma diminuição da dessorção de oxigênio em função do aumento do teor de cobalto. Além disso, nota-se um aumento da temperatura relativa ao processo, as amostras com maiores teores de cobalto dessorveram oxigênio em temperaturas mais elevadas.

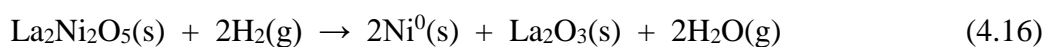
### 4.6.2 Ciclos TPR/TPO

Ciclos TPR/TPO foram realizados com a finalidade de avaliar as características da redução e da oxidação ao longo dos ciclos durante a combustão por ciclo químico. Após cada etapa de redução, o sistema foi resfriado sob atmosfera de gás inerte e então submetido a uma oxidação (TPO). O resfriamento entre o TPO e o TPR seguinte também ocorreu sob fluxo de hélio. Os perfis de redução foram registrados até a obtenção de dois perfis de redução similares. As Figuras 4.28 e 4.29 exibem os registros obtidos para as amostras  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  previamente calcinadas a 1000 °C.

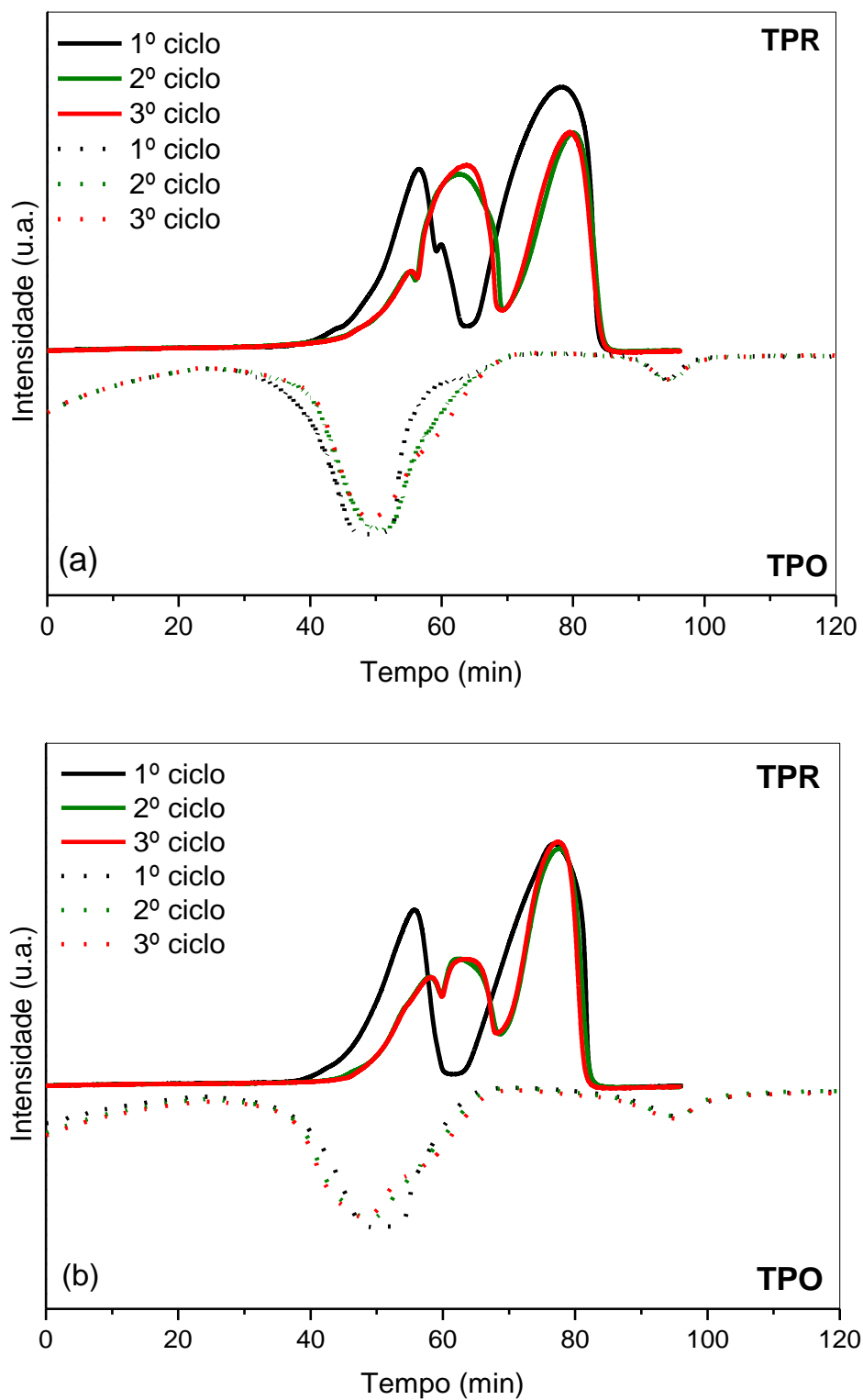
Todos os perfis apresentam dois picos principais relativos ao processo de redução, indicando que o mecanismo de redução com hidrogênio ocorre em duas etapas. Cada etapa corresponde a diferentes espécies intermediárias de níquel (Ni) e cobalto (Co) e é caracterizada por uma temperatura de máximo consumo de hidrogênio. O primeiro perfil da amostra  $\text{LaNiO}_3$  apresentou os dois picos de máximo consumo de hidrogênio em 420 e 640 °C, Figura 4.28 (a). O primeiro pico refere-se a redução do íon  $\text{Ni}^{3+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  e o segundo a redução de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$  (ARAÚJO et al., 2005; SILVA et al., 2011; VALDERRAMA et al., 2008). De acordo com estudos anteriores (VALDERRAMA et al., 2005; LIMA, 2013; SANTOS et al., 2018) o primeiro consumo de hidrogênio refere-se a redução da estrutura perovskita ( $\text{LaNiO}_3$ ) e a formação do óxido  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ , óxido perovskita com deficiência de oxigênio, Equação 4.14. Propõe-se que o primeiro consumo de hidrogênio observado nos perfis das amostras contendo cobalto corresponde também a esta transformação ( $\text{LaCoO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ), conforme a equação 4.15.



O segundo consumo de hidrogênio foi associado à redução dos óxidos ( $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  e  $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ) e a formação do sistema contendo níquel, cobalto metálicos ( $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$ ) mais o óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), de acordo com as Equações 4.16 e 4.17.

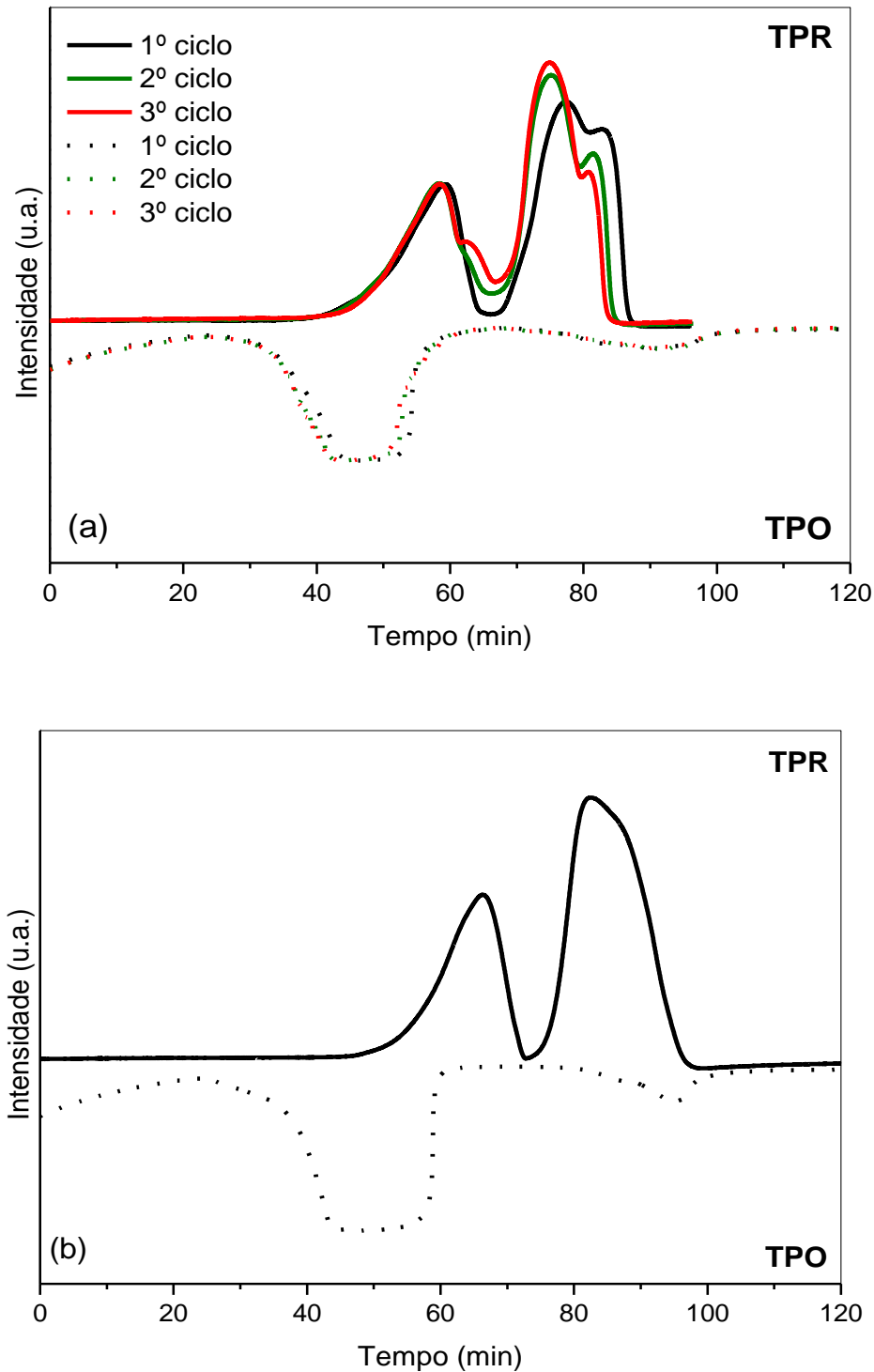


**Figura 4.28** Perfis de redução e oxidação à temperatura programada para os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $T_{\text{calcinação}} = 1000\text{ °C}$ ): (a)  $x = 0,0$ ; (b)  $x = 0,2$ .





**Figura 4.29** Perfis de redução e oxidação à temperatura programada para os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $T_{\text{calcinação}} = 1000\text{ °C}$ ): (a)  $x = 0,5$ ; (b)  $x = 1,0$ .



Nota-se que os perfis de redução das amostras ( $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ) do 2º e do 3º ciclo redox são bem semelhantes, sugerindo que os processos de redução/oxidação são controláveis. Com relação a amostra  $\text{LaNiO}_3$ ,

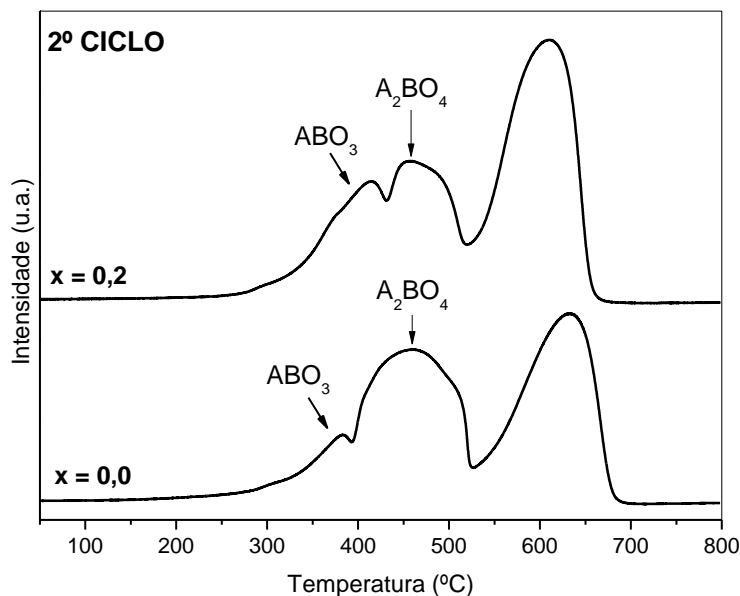
observa-se que a primeira etapa do processo de redução do 2º e do 3º ciclo foi deslocada para temperaturas mais elevadas quando comparada ao 1º ciclo redox. Este comportamento foi também apresentado pela amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ . Este fato sugere que o mecanismo de redução do 2º e do 3º ciclo é diferente em relação ao 1º ciclo.

Após observar os difratogramas dos catalisadores regenerados após sucessivos ciclos redox, item que será discutido posteriormente, item 4.6.7, nota-se que as amostras  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  apresentam após a reoxidação a fase perovskita associada a óxido de níquel e a fases espinélios ( $\text{La}_2\text{NiO}_4$  e  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ ). Propõe-se que a alteração na faixa de temperatura do primeiro consumo de hidrogênio esteja relacionada a presença destas fases. A formação da fase espinélio proporcionou uma maior estabilidade ao material reoxidado, visto que a temperatura da primeira etapa de redução foi deslocada para temperaturas superiores.

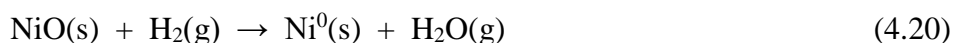
Os resultados de DRX para estas duas amostras ( $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ) após os testes de ciclo químico (item 4.6.7) indicam que a amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  após a reoxidação apresenta um sistema mais rico da fase perovskita em detrimento da fase espinélio ( $\text{A}_2\text{BO}_4$ ), visto que os picos de difração característicos da fase espinélio são menos intensos na amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  quando comparado ao óxido  $\text{LaNiO}_3$  na mesma condição (item 4.6.7). Ao verificar os perfis de TPR destas duas amostras ( $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ) nota-se que o primeiro consumo de hidrogênio do 2º e do 3º ciclo apresenta um pico principal associado a um ombro. Este ombro é mais pronunciado na amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ , Figura 4.30. A combinação deste dado aos difratogramas pós teste (item 4.6.7) sugere que o ombro observado é referente a redução da fase perovskita ( $\text{ABO}_3$ ). Em temperaturas superiores, propõe-se a redução das fases espinélios, Equações 4.18 e 4.19:



**Figura 4.30** Perfis de redução à temperatura programada para os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0$  e  $0,2$ ) durante o segundo ciclo de redução.



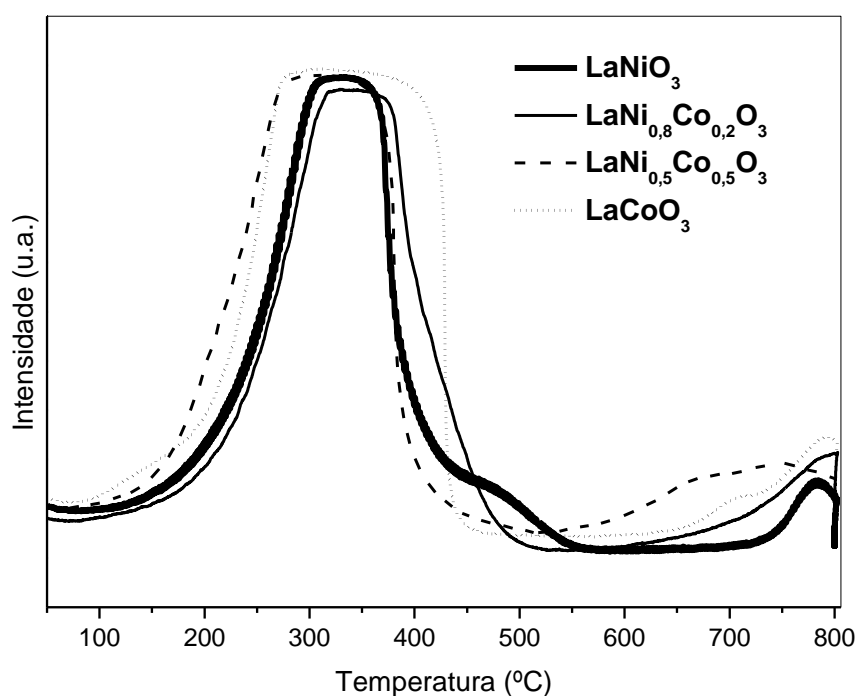
Esta primeira etapa do mecanismo de redução dos óxidos ( $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ) durante os ciclos 2 e o 3 também envolve a redução da fase óxido de níquel, uma vez que esta fase também foi identificada nos difratogramas dos materiais após os ciclos redox (item 4.6.7). Atribui-se o consumo de hidrogênio que ocorreu no intervalo de 394-526 °C a redução do  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{NiO}$ ) a  $\text{Ni}^0$ . A redução do óxido de níquel com hidrogênio pode ser representada pela Equação 4.20.



Os perfis de TPR do 2º e do 3º ciclo redox do óxido  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  apresentaram modificações com relação ao 1º ciclo, Figura 4.29 (a). Observa-se a presença de um ombro em temperaturas superiores vinculado ao primeiro pico de consumo de hidrogênio. Este ombro foi atribuído a redução de óxido de níquel amorfo, fase não detectada por DRX (SILVA et al., 2011). Como o difratograma desta amostra pós teste (item 4.6.7) não apresentou fases secundárias, propõe-se que a alteração notada para o intervalo de temperatura do segundo evento de redução nos perfis do 2º e do 3º ciclo seja consequência de uma mudança no arranjo espacial da estrutura  $\text{ABO}_3$ . Esta alteração contribuiu para a formação de um sistema menos estável, visto que necessitou de temperaturas relativamente mais baixas para ser totalmente reduzido.

Os perfis de TPO exibiram três etapas de consumo de oxigênio. As sucessivas medidas foram similares ao 1° TPO, indicando que o processo de reoxidação não é alterado com o avanço dos ciclos, Figura 4.31.

**Figura 4.31** Perfis de oxidação à temperatura programada em função da temperatura para os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  calcinados a 1000 °C.



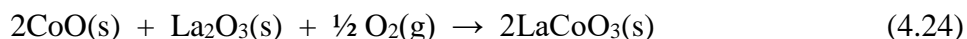
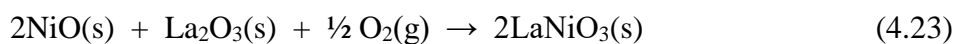
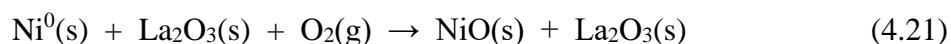
As quatro amostras apresentaram perfis parecidos, Figura 4.31. No entanto, nota-se que as temperaturas de oxidação para as amostras com maiores teores de cobalto ( $x = 0,5$  e  $1,0$ ) são ligeiramente inferiores, indicando que as etapas de oxidação são mais favorecidas nessas amostras.

O primeiro consumo de oxigênio ocorreu no intervalo entre 30 e 90 °C e foi associado à oxidação superficial das partículas de níquel e cobalto geradas durante o TPR, sugere-se que está primeira etapa resulta na formação de uma camada protetora baseada em óxidos metálicos ( $\text{NiO}$  e  $\text{CoO}$ ), Equações 4.23 e 4.24. Camada que deverá ser ultrapassada a fim de que a oxidação das camadas mais internas possa acontecer. Com o aumento do grau de oxidação, esta camada protetora torna-se cada vez mais espessa, dificultando a difusão do oxigênio. Com a aproximação do término, a camada de óxidos pode ser tão espessa a ponto das partículas da região mais interna necessitar de longos tempos de oxidação e elevadas temperaturas.

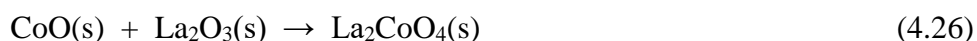
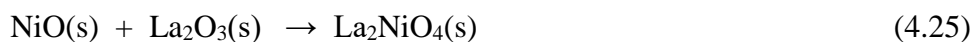
O segundo consumo de oxigênio ocorreu na faixa 96 e 550 °C e foi atribuído a oxidação das partículas de níquel e cobalto mais internas aos respectivos óxidos, conforme ilustram as equações 4.23 e 4.24. Este intervalo de temperatura também foi associada a formação dos óxidos perovskitas por meio da oxidação dos compostos NiO e CoO, Equações 4.25 e 4.26.

O terceiro consumo de oxigênio para as amostras  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,2; 0,5$  e  $1,0$ ) foi observado na faixa de 550-800 °C e para a amostra  $\text{LaNiO}_3$  entre 720 e 800 °C. Este terceiro evento foi atribuído a oxidação de NiO e CoO presentes em camadas mais profundas.

De acordo com a difração de raios X, para o sistema  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{La}_2\text{O}_3$  sob fluxo de ar sintético (item 4.6.5) o processo de reoxidação ocorre em duas etapas: Inicialmente tem-se a formação dos óxidos NiO e CoO, Equações 4.21 e 4.22, posteriormente a formação das fases  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaCoO}_3$ , Equações 4.23 e 4.24. Este resultado pode ser extrapolado para a amostra com maior teor de cobalto,  $\text{LaCoO}_3$ .



Como os resultados das amostras  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  e  $\text{LaNiO}_3$  pós teste (item 4.6.7) indicam a presença da fase espinélio, propõe-se que o primeiro evento da reoxidação destes óxidos envolve a formação de NiO e CoO e os demais consumo correspondem a produção da fase perovskita (Equações 4.23 e 4.24) bem como a formação das fases espinélio ( $\text{A}_2\text{BO}_4$ ) conforme ilustram as equações 4.25 e 4.26:



A partir dos perfis de TPR e TPO foi possível calcular o percentual de redução e oxidação para cada ciclo, os resultados obtidos estão listados na Tabela 4.13. As quatro amostras apresentaram percentuais de redução semelhantes durante o 1º ciclo, aproximadamente 100 % de redução. Sugerindo que o hidrogênio conseguiu difundir

facilmente no *bulk* das partículas, extraindo na forma de H<sub>2</sub>O os oxigênios presentes. No entanto, nota-se uma diminuição do percentual de redução para as amostras com maiores teores de níquel (LaNiO<sub>3</sub> e LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>) no decorrer dos ciclos, fato atribuído a formação das fases espinélios durante a etapa de reoxidação, estruturas que conferiram uma maior estabilidade ao material reoxidado. Essa diminuição foi notada apenas entre o 1º e o 2º ciclo, a partir do 2º ciclo nota-se uma constância. A amostra LaNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> manteve o percentual de redução durante os três ciclos, sugerindo que esta amostra poderia resistir a uma maior quantidade de ciclos redox.

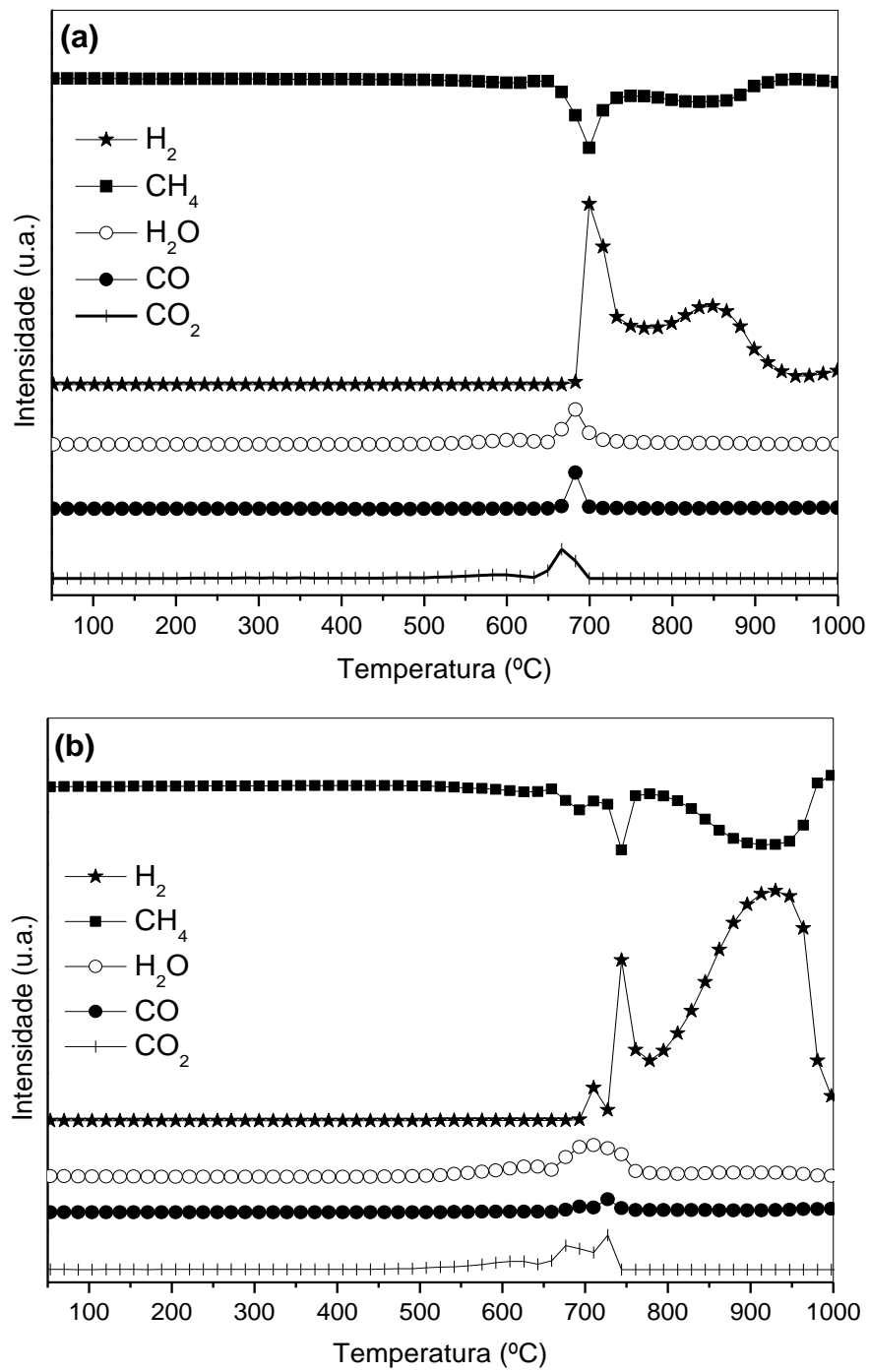
As amostras com cobalto contribuíram para um maior consumo de oxigênio quando comparados a amostra não substituída, Tabela 4.13, isto indica que a substituição do níquel pelo cobalto proporcionou uma maior capacidade e facilidade de reoxidação para estes materiais.

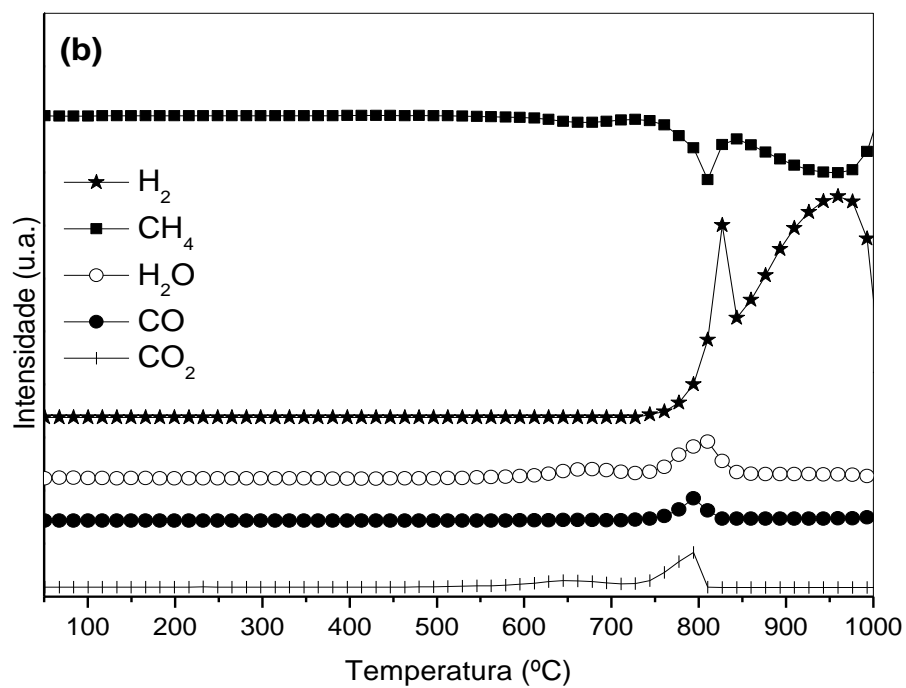
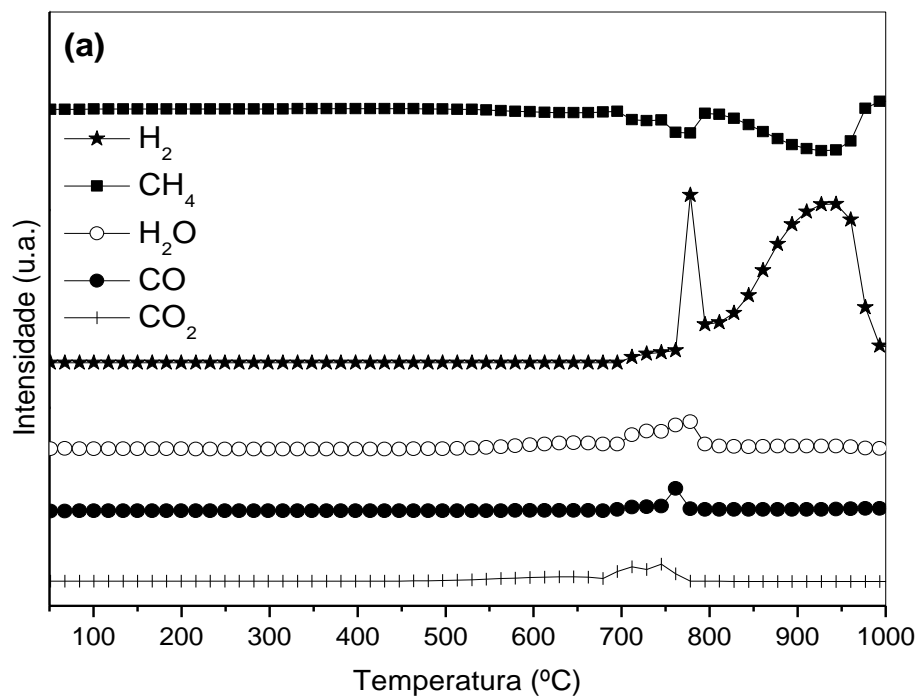
**Tabela 4.13** Porcentagem de redução e oxidação durante as análises de TPR e TPO.

<b>Amostra</b>	<b>Ciclo</b>	<b>Redução (%)</b>	<b>Oxidação (%)</b>
LaNiO <sub>3</sub>	1º	93	93
	2º	79	94
	3º	78	97
LaNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	1º	102	107
	2º	88	109
	3º	86	106
LaNi <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>	1º	104	110
	2º	101	113
	3º	100	114
LaCoO <sub>3</sub>	1º	102	122

#### **4.6.3 Reação superficial à temperatura programada com metano (TPSR-CH<sub>4</sub>)**

A dissociação do metano no contato dos catalisadores foi avaliada através dos experimentos de reação superficial à temperatura programada com metano (TPSR-CH<sub>4</sub>) sem corrente de oxigênio na fase gasosa. Os perfis obtidos estão expostos nas Figuras 4.32 e 4.33.

**Figura 4.32** Perfis de TPSR-CH<sub>4</sub> sobre os óxidos: (a) LaNiO<sub>3</sub>; (b) LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>.

**Figura 4.33** Perfis de TPSR-CH<sub>4</sub> sobre os óxidos: (a) LaNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>; (b) LaCoO<sub>3</sub>.



Verifica-se que a decomposição de metano ocorre em duas etapas sobre estes materiais. Inicialmente tem-se o consumo de metano e a produção de CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>, posteriormente observa-se outro consumo de metano e nesta segunda etapa nota-se apenas a formação de H<sub>2</sub>. Como não há oxigênio na alimentação, propõe-se que o oxigênio necessário para a formação de CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>O é oriundo da estrutura do catalisador (LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>), oxigênio de rede (O<sub>rede</sub>).

Para todas as amostras (LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>) a primeira formação foi referente a CO<sub>2</sub>, evidência associada a maior concentração de oxigênio no catalisador. Em seguida observa-se a formação de H<sub>2</sub>O para os catalisadores LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0,0; 0,5; 1,0), para o óxido LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> a produção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O ocorre de forma concomitante. Com a diminuição da disponibilidade de oxigênio do meio catalítico, nota-se também a formação de monóxido de carbono, em temperaturas mais elevadas. Esta produção de CO também pode ser decorrente de uma reação secundária, a exemplo da reação entre o carbono e o dióxido de carbono, Equação 4.27.



Além disso, os sinais associados a produção CO são bem discretos, sobretudo para as amostras parcialmente substituídas (LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> e LaNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>), sugerindo a menor concentração deste composto entre os produtos formados. A partir destes dados infere-se que estes catalisadores são ativos e adequados para a combustão por ciclo químico.

As temperaturas em que teve início as formações de CO<sub>2</sub>, Tabela 4.14, primeiro produto produzido, foram utilizadas como parâmetro para propor a ordem de atividade catalítica. Verifica-se que quanto maior o teor de cobalto, maior é a temperatura requerida para a produção de CO<sub>2</sub>, indicando que adição de cobalto desfavorece a interação CH<sub>4</sub>-sítios catalíticos. Estes dados estão em acordo com as medidas de dessorção de oxigênio (TPD-O<sub>2</sub>), item 4.6.1, resultados que indicaram que a adição de cobalto contribui para a diminuição da quantidade de oxigênio móvel. Portanto, associa-se a maior atividade dos catalisadores com maiores teores de níquel a maior quantidade de oxigênio disponível nestes materiais, o que favorece a cinética do processo. Quanto maior a quantidade de oxigênio disponível, maior a propensão para conduzir a oxidação total.

Desta forma, com base nos dados obtidos, propõe-se a seguinte ordem de atividade catalítica:  $\text{LaNiO}_3 > \text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3 > \text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  e  $\text{LaCoO}_3$ .

**Tabela 4.14** Temperaturas de formação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  medidas durante os experimentos de TPSR- $\text{CH}_4$ .

Amostra	Formação de $\text{CO}_2$ (°C)	Formação de $\text{H}_2\text{O}$ (°C)	Formação de $\text{CO}$ (°C)	Formação de $\text{H}_2$ (°C)
<b><math>\text{LaNiO}_3</math></b>	640	650	666	683
<b><math>\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3</math></b>	660	660	711	694
<b><math>\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3</math></b>	680	697	749	697
<b><math>\text{LaCoO}_3</math></b>	723	741	749	745

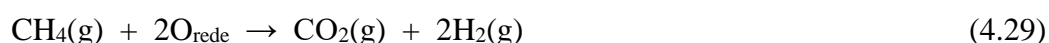
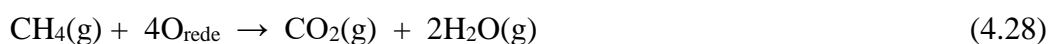
De maneira alternativa, os resultados alcançados também podem ser justificados considerando a energia dos orbitais moleculares desocupados de menor energia (LUMO) da espécie  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  e os orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO) do metano. Sugere-se que o processo consiste em uma doação de densidade eletrônica do metano por meio dos orbitais HOMO para os íons metálicos ( $\text{Ni}^{3+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ ) presente na estrutura perovskita ( $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ). Esta transferência de elétrons contribui para a diminuição da densidade eletrônica compartilhada na ligação C-H ( $\text{CH}_4$ ), o que pode favorecer a sua quebra. A capacidade do íon para atrair a densidade eletrônica pode ser estimada por meio dos valores de afinidade eletrônica dos metais ( $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$ ). Segundo Atkins e Joanes (2012), a energia liberada na adição de um elétron a um átomo de níquel ( $156 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) é superior a do cobalto ( $64 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), indicando que o níquel atrai com maior intensidade as moléculas do metano do que o cobalto. Portanto, sugere-se que a maior atividade catalítica associada aos catalisadores contendo maiores teores de níquel pode estar associada a maior capacidade do  $\text{Ni}^{3+}$  em atrair para si a densidade eletrônica do metano.

Na primeira etapa da decomposição do metano também houve formação de hidrogênio, a formação deste componente foi mais favorecida para os catalisadores com maiores teores de níquel, conforme indicam os dados da Tabela 4.14.

Na segunda etapa da decomposição do metano observa-se apenas a formação de hidrogênio, não há indícios de produção de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ , indicando que neste instante

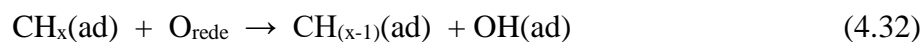
não há mais estoque de oxigênio de rede ativo para participar das reações de produção destes componentes. Portanto, a produção de hidrogênio evidenciada é consequência da simples decomposição do metano, reação que favorece a produção de hidrogênio e carbono, conforme representa a equação 2.12.

Em linhas gerais, nas condições em que os testes foram executados, as reações principais que ocorrem sobre estes materiais estão representadas pelas equações 4.28 e 4.29.



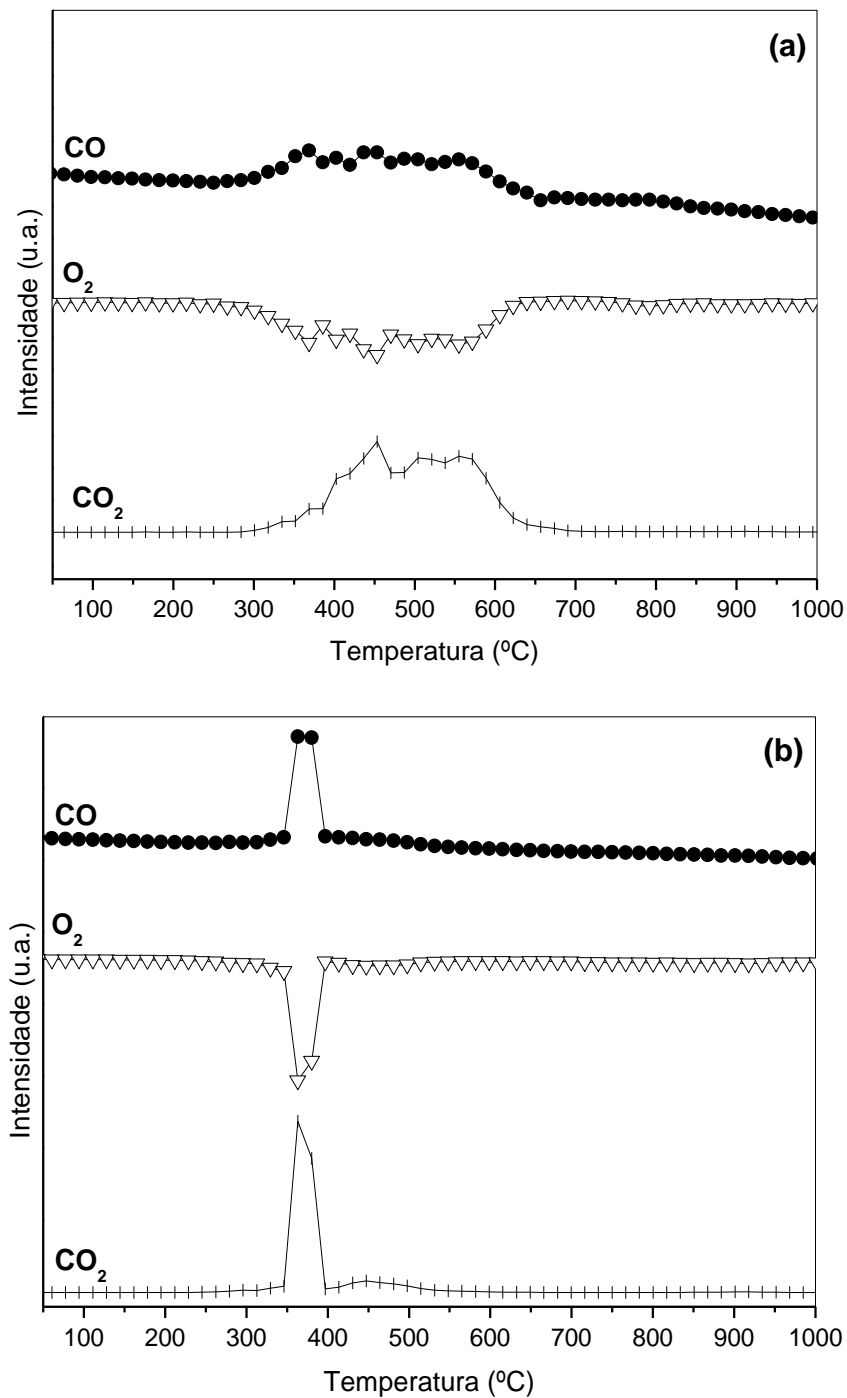
em que  $\text{O}_{\text{rede}}$  representa o oxigênio pertencente a rede da estrutura perovskita ( $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ).

Considerando os resultados obtidos uma proposta de mecanismo foi elaborada para a etapa de redução com metano (processo de combustão por ciclo químico) tendo os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  como fornecedores de oxigênio, Equações 4.30-4.41. A proposta foi elaborada com base no mecanismo Mars e van Krevelen (mecanismo MvK) (YANG e GUO, 2018). Sugere-se que a interação do metano com a superfície dos óxidos ( $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ) é suficientemente forte para promover o aumento da polaridade da ligação C-H quando comparada à ligação C-H das moléculas de  $\text{CH}_4$  livres do contato com os óxidos. O aumento da polaridade da ligação C-H favorece a sua quebra, produzindo intermediários do tipo  $\text{CH}_x$  e H. Este processo ocorre até a ruptura de todas as ligações C-H, formando na superfície C e H adsorvidos (FEIO et al., 2008): (1) Adsorção de metano presente na fase gasosa e formação da espécie adsorvida  $\text{CH}_4(\text{ad})$ ; (2) As espécies adsorvidas de metano ( $\text{CH}_4(\text{ad})$ ) se decompõem em  $\text{CH}_3(\text{ad})$  e  $\text{H}(\text{ad})$ . (3) Os compostos  $\text{CH}_x$  adsorvidos reagem com o oxigênio de rede da estrutura perovskita produzindo  $\text{CH}_{(x-1)}$  e OH adsorvidos; A combinação dos intermediários formados produz espécies adsorvidas ( $\text{CO}_2(\text{ad})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{ad})$ ,  $\text{CO}(\text{ad})$  e  $\text{H}_2(\text{ad})$ ) e as dessorções destas espécies formam as moléculas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ).

Decomposição do metano:Dessorções:**4.6.4 Oxidação à temperatura programada pós TPSR-CH<sub>4</sub>**

Após os estudos de TPSR-CH<sub>4</sub> foram realizados experimentos de oxidação à temperatura programada (TPO) com as amostras reduzidas (Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) durante os experimentos de TPSR-CH<sub>4</sub> sobre os óxidos LaNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> e LaNiO<sub>3</sub> (calcinaados a 1000 °C). Os perfis de TPO foram obtidos com duas amostras representativas a fim de avaliar a etapa da oxidação do processo de combustão por ciclo químico. Os resultados estão ilustrados nas Figuras 4.34.

**Figura 4.34** Oxidação à temperatura programada para os catalisadores reduzidos ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ ) após os experimentos de TPSR- $\text{CH}_4$ : (a)  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$  e (b)  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{La}_2\text{O}_3$ .



Os experimentos de TPSR-CH<sub>4</sub> conduziram à formação de CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub> simultaneamente à redução dos catalisadores. Os dados obtidos também sugerem a formação de carbono sobre os materiais testados. Durante os experimentos TPO espera-se que os catalisadores sejam reoxidados bem como que o carbono depositado seja gaseificado ao entrar em contato com o oxigênio sob aquecimento. Como produto desta reação tem-se CO<sub>2</sub> e CO.

A decomposição do metano pode resultar em diferentes tipos de carbono e cada espécie de carbono interage com uma determinada força com a superfície do material, conseqüentemente a cinética para a oxidação destas espécies é distinta. Os picos observados em temperaturas inferiores referem-se à oxidação do carbono com menor interação com a superfície do catalisador, portanto mais reativo e os observados em temperaturas superiores estão associados ao carbono mais fortemente atraído pela superfície, menos reativo. Desta forma, as espécies de carbono facilmente oxidáveis serão removidas a temperaturas mais baixas e as estruturas de carbono com maior grau de ordenamento serão gaseificadas em temperaturas mais elevadas.

Os resultados indicam que as espécies de carbono sobre os catalisadores podem ser facilmente removidas no intervalo de temperatura entre 300 e 640 °C. O perfil da amostra Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 4.34 (b), apresenta dois picos referentes a produção de CO<sub>2</sub> e um pico representando a formação de CO. A presença de dois picos de CO<sub>2</sub> no perfil de TPO sugere que há pelo menos dois tipos de carbono sobre a superfície do material. As temperaturas em que se observa as máximas produções de CO<sub>2</sub> são 364 e 456 °C. De acordo com trabalho anterior (SARIBOGA e ÖKSÜZÖMER, 2012), 364 °C corresponde a temperatura de oxidação do carbono amorfo. O pico em 456 °C foi relacionado a carbono grafite com menor grau de ordenamento (MANEERUNG et al., 2011). Propõe-se que o consumo de oxigênio relativo a reoxidação do catalisador (Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → LaNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>) está sobreposto ao consumo referente a oxidação do carbono depositado. De acordo com os perfis de TPO dos ciclos de TPR/TPO (item 4.6.2) a etapa de maior consumo de oxigênio durante a reoxidação do Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorre no intervalo de temperatura entre 115 e 452° C, os picos associados a produção de CO<sub>2</sub> estão inclusos nesta faixa de temperatura.

O perfil da amostra Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou um pico largo entre 343 e 480 °C e também um outro em temperaturas mais altas (480-677 °C). O primeiro pico foi associado

a presença de carbono amorfo e carbono grafítico com menor grau de ordenação. O segundo pico, em temperaturas superiores, foi atribuído a espécies de carbono grafite com maior grau de ordenamento (SARIBOGA e ÖKSÜZÖMER, 2012).

O experimento de TPO além de contribuir para a identificação dos tipos de carbono formados permite avaliar qual catalisador é mais suscetível a desativação associada à formação de coque. A quantificação das concentrações em carbono pode ser estimada por meio das áreas sob os picos de CO<sub>2</sub>, visto que estas são proporcionais à quantidade de carbono depositada. Quanto maior a formação de CO<sub>2</sub>, mais propenso é o catalisador a desativação. De acordo com os dados da Tabela 4.15, a maior formação de CO<sub>2</sub> ocorreu com o catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, portanto trata-se do catalisador que tende a apresentar um menor tempo de vida útil. A formação de CO foi irrisória, sendo desconsiderada na comparação.

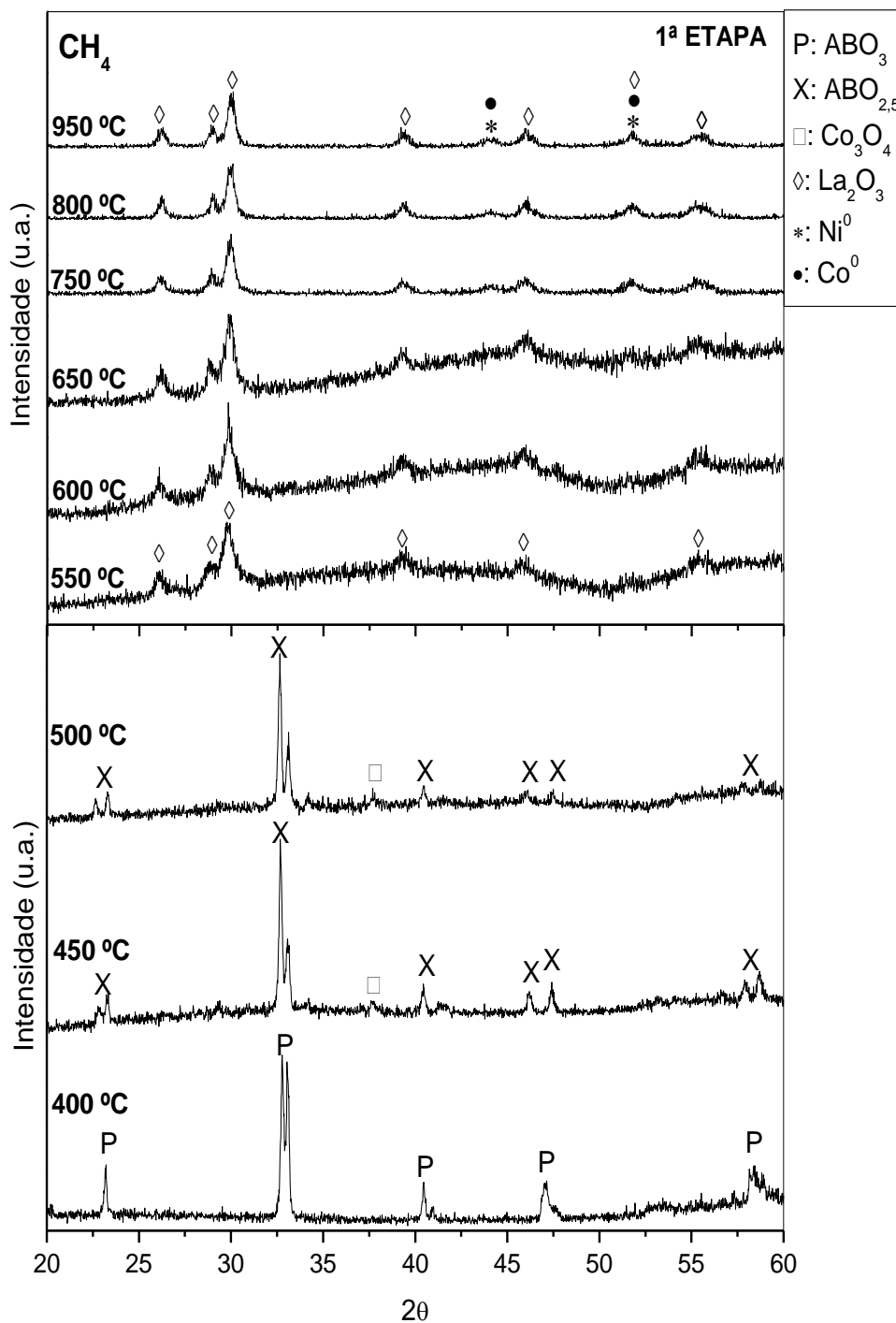
**Tabela 4.15** Áreas sob os picos relativos a produção de CO<sub>2</sub>.

Catalisador reduzido	Área (CO <sub>2</sub> )
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96,1
Ni <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89,8

#### 4.6.5 Difração de raios X com variação da temperatura

A fim de identificar as alterações de fases dos catalisadores durante o processo de combustão por ciclo químico realizou-se a difração de raios X com variação de temperatura sob atmosfera reacional. Inicialmente a amostra LaNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> (amostra representativa) foi aquecida sob atmosfera de metano como meio de identificar as variações de fases que ocorrem durante a etapa de redução do processo de ciclo químico. Em seguida, o sistema foi resfriado e então estudou-se a etapa de oxidação. Nesta segunda etapa, os difratogramas foram registrados ao aquecer a amostra sob fluxo de ar sintético. Similar experimento foi também realizado com a amostra LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>, visto que os resultados de DRX pós combustão por ciclo químico (item 4.6.7) indicaram a presença da fase perovskita associada as fases espinélio e a NiO, estruturas que não foram identificadas com a amostra LaNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>, o que sugere que as alterações de fases da amostra LaNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> são distintas quando comparado a amostra LaNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados obtidos estão ilustrados nas Figuras 4.35-4.38.

**Figura 4.35** Difração de raios X *in situ* com variação de temperatura da amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  ( $T_{\text{calcinação}} = 1000\text{ °C}$ ) sob atmosfera de  $\text{CH}_4$  (1ª etapa do processo de ciclo químico).



A amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  conservou a estrutura  $\text{ABO}_3$  até a temperatura de 400 °C sob fluxo de metano, Figura 4.35. A 450 °C, verifica-se que os picos característicos da estrutura perovskita são deslocados para valores  $2\theta$  inferiores: propõe-se que este deslocamento seja consequência da diminuição do teor de oxigênio do material e a

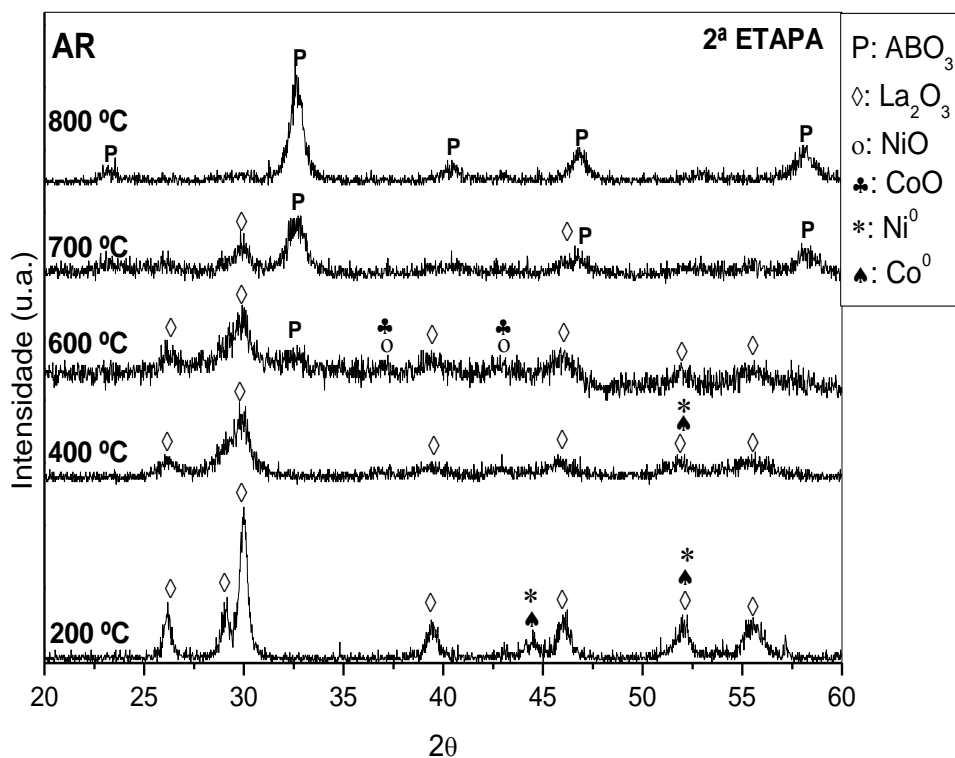


formação de uma rede perovskita não estequiométrica ( $\text{LaNiO}_{2,5}$ ;  $\text{LaCoO}_{2,5}$ ) (GONZÁLEZ-CALBET et al., 1989). A estrutura perovskita permite esta alteração sem causar desestabilização (colapso) da rede perovskita. Na temperatura de 450 °C, notam-se também indícios da presença de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS 74-2120). Essa configuração ( $\text{ABO}_{2,5}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) é mantida em 500 °C.

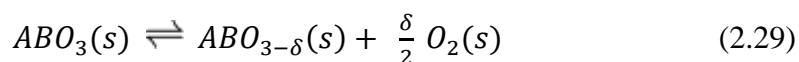
Entre 550 e 650 °C, Figura 4.35, verificam-se picos característicos do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) (PDF: 01-073-2141), indicando que a estrutura  $\text{ABO}_{2,5}$  colapsa entre 500 e 550 °C. Como os únicos picos observados na faixa de 550-650 °C são devidos a fase  $\text{La}_2\text{O}_3$ , sugere-se que juntamente a essa fase o sistema contenha fases de níquel e cobalto amorfas. A partir de 750 °C e até 950 °C são observados picos que coincidem com as fases  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}^0$  (PDF: 00-001-1258) e  $\text{Co}^0$  (PDF: 00-015-0806). Nesse sentido, a completa redução do óxido  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  com  $\text{CH}_4$  resulta em  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{La}_2\text{O}_3$ .

Após resfriamento, o sistema  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{La}_2\text{O}_3$  foi então aquecido sob fluxo de ar sintético, Figura 4.36, com o objetivo de identificar as alterações de fases que ocorrem durante a etapa de oxidação no processo de combustão por ciclo químico. A 200 °C, as fases  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$  são mantidas. Com o gradual aquecimento notam-se picos atribuídos as fases  $\text{NiO}$  (PDF: 00-001-1239),  $\text{CoO}$  (PDF: 01-075-0418) e  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Em 700 °C, a fase  $\text{La}_2\text{O}_3$  coexiste com a fase  $\text{ABO}_3$  e a 800 °C, o sistema apresenta somente picos associados a estrutura  $\text{ABO}_3$  (PDF: 00-033-0711).

**Figura 4.36** Difração de raios X *in situ* com variação de temperatura da amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  ( $T_{\text{calcinação}} = 1000\text{ °C}$ ) sob atmosfera de ar sintético pós redução com metano (2ª etapa do processo de ciclo químico).



As etapas de redução ( $\text{CH}_4$ ) e oxidação (ar sintético) também foram estudadas com uma amostra de maior teor de níquel,  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ . As Figuras 4.37 e 4.38 ilustram os difratogramas com as respectivas fases identificadas. Sob fluxo de metano, Figura 4.37, os difratogramas obtidos até 500 °C indicam apenas a existência da estrutura perovskita. Nessa faixa de temperatura (30-500 °C) verifica-se que o aquecimento contribui para que os picos sejam deslocados para menores ângulos  $2\theta$ . Esta observação pode ser associada a formação de compostos com estruturas perovskita deficientes de oxigênio, Equação 2.29.

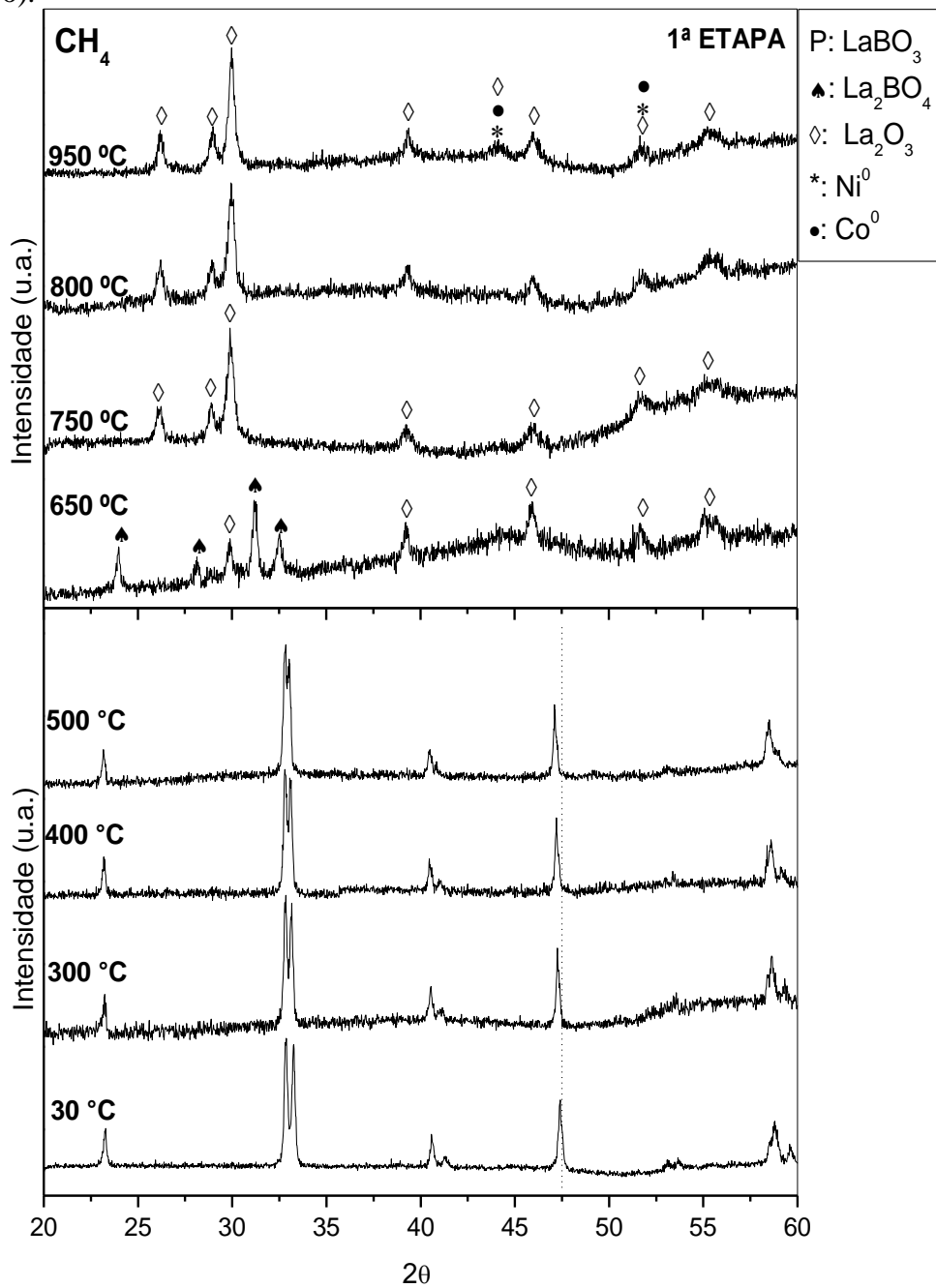


A 650 °C, Figura 4.37, a fase  $\text{La}_2\text{O}_3$  (PDF: 01-073-2141) é identificada juntamente com a fase espinélio,  $\text{La}_2\text{BO}_4$  ( $B = \text{Ni}$  e  $\text{Co}$ ), estrutura não identificada durante o experimento realizado nas mesmas condições com a amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ . Entre 750 e

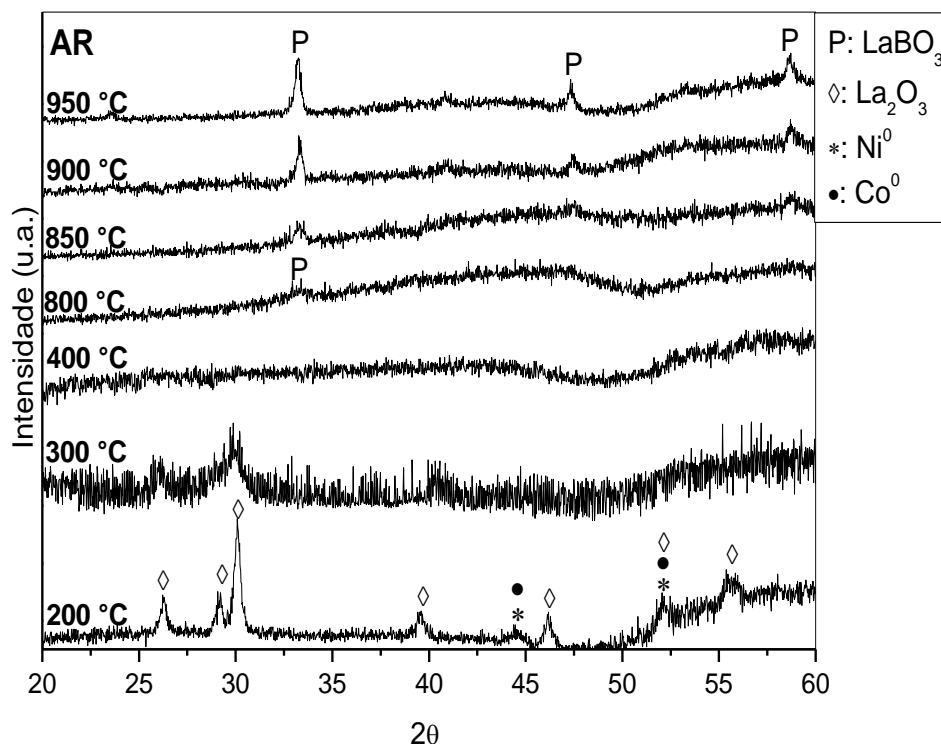
800 °C, observam-se apenas picos que podem ser atribuídos a fase  $\text{La}_2\text{O}_3$  e a 950 °C, o sistema contém  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , composição representada por  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$ .

O mecanismo da oxidação para o sistema  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$ , Figura 4.38, envolve as mesmas espécies identificadas com a amostra  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{La}_2\text{O}_3$ , Figura 4.36, exceto  $\text{NiO}$  e  $\text{CoO}$ . A 200 °C, as fases presentes são  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ . A 300 °C, observam-se somente picos relacionados a  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Na faixa de temperatura entre 400 e 800 °C, as fases presentes são amorfas, não sendo possível, nas condições experimentais usadas, a identificação por DRX. A 800 °C, nota-se um pico de baixa intensidade que coincide com a posição do pico mais intenso da fase  $\text{ABO}_3$ . Com o aumento da temperatura há um aumento da cristalinidade, o que confirma a presença da fase  $\text{ABO}_3$ .

**Figura 4.37** Difração de raios X *in situ* com variação de temperatura da amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  ( $T_{\text{calcinação}} = 1000\text{ °C}$ ) sob atmosfera de  $\text{CH}_4$  (1ª etapa do processo de ciclo químico).



**Figura 4.38** Difração de raios X *in situ* com variação de temperatura da amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sob atmosfera de ar sintético pós redução com metano (2ª etapa do processo de ciclo químico).



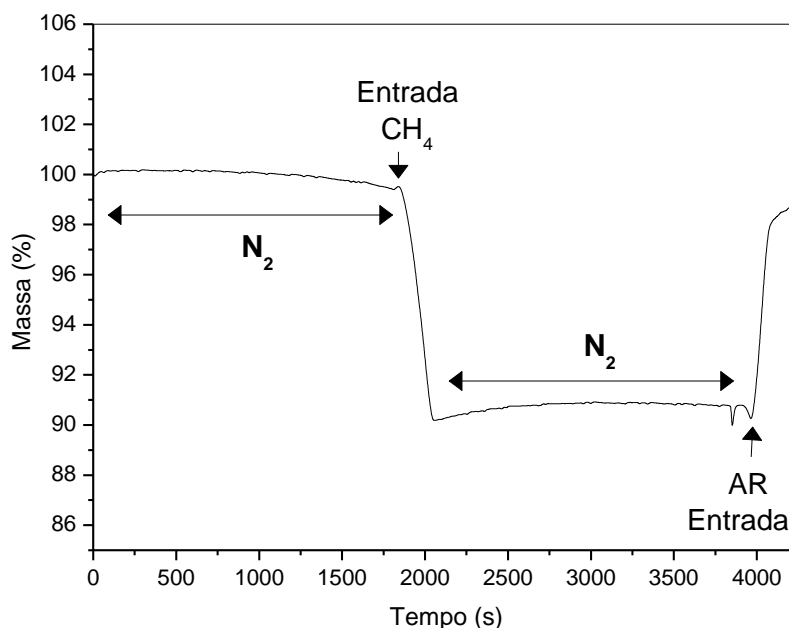
#### 4.6.6 Teste catalítico (combustão por ciclo químico)

Para avaliar a reatividade dos óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , sucessivos ciclos redox foram realizados em um reator de leito fixo. Para tal correntes de metano (redução) e ar sintético (oxidação) foram alternadas sobre os materiais tendo uma etapa de purga com nitrogênio entre estes gases. O acompanhamento do avanço das reações foi realizado em um analisador térmico acoplado a um espectrômetro de infravermelho. O analisador térmico serviu para medir as variações de massa que ocorriam em função dos processos de redução e oxidação e o espectrômetro de infravermelho foi útil para identificar os gases produzidos.

Os óxidos ( $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ) são reduzidos ao serem submetidos a atmosfera com metano. Este processo resulta no colapso da estrutura perovskita e na consequente formação de  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , conforme mostram os dados de difração de raios X com variação de temperatura sob fluxo de metano (item 4.6.5). Nesta etapa de redução, os óxidos perovskita fornecem espécies de oxigênio de sua própria estrutura para a reação, o que resulta em uma diminuição da massa do sistema catalítico. Na etapa seguinte,

oxidação, o óxido perovskita é regenerado, a deficiência de oxigênio é suprida no contato com o fluxo de ar sintético, o que reflete em um aumento da massa do sistema. Entre as etapas de redução e oxidação há uma passagem de nitrogênio para eliminar os gases remanescentes, evitando assim as reações entre o metano e o oxigênio presente no ar. De acordo com esta descrição, sucessivos ciclos foram realizados. As etapas durante os ciclos redox estão ilustradas na Figura 4.39.

**Figura 4.39** Alteração da massa do catalisador durante reações cíclicas com metano e ar sintético a 950 °C.



Inicialmente, avaliou-se a dependência da fração reduzida do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  em relação a temperatura, Figura 4.40. Para realizar esta avaliação calculou-se a fração reduzida ( $f_R$ ), equação 3.4.

$$f_R = \frac{(M_{Ox} - M)}{(M_{Ox} - M_{Red})} \quad (3.4)$$

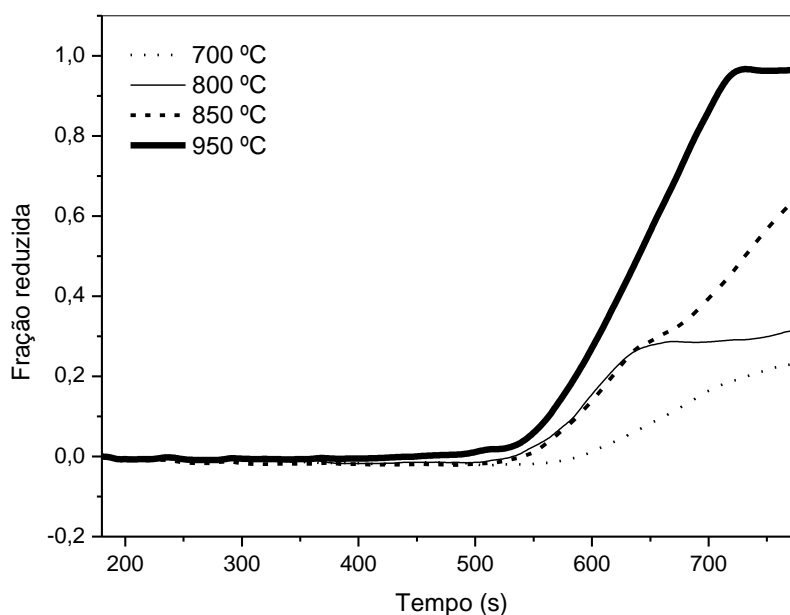
em que  $M$  equivale a massa instantânea do óxido  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ;  $M_{Ox}$  corresponde a massa do catalisador completamente oxidado (massa inicial);  $M_{Red}$  representa a massa do catalisador após a etapa de redução com a mistura  $\text{CH}_4/\text{N}_2$ . A forma reduzida pode corresponder ao metal ( $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$ ) ou a óxidos metálicos com menor teor de oxigênio quando comparado a amostra inicial. A diferença entre  $M_{Ox}$  e  $M$ , Equação 3.4, equivale a máxima quantidade de oxigênio ativo, que pode ser removida do óxido ( $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ )

durante o contato com o metano. Quando  $M$  for correspondente a  $M_{ox}$  tem-se que a amostra encontra-se completamente oxidada. Ao passo que no instante que  $M$  equivaler a  $M_{red}$  tem-se que o material está completamente reduzido. Desta forma, no momento em que a fração reduzida equivale a zero (0,0) o catalisador encontra-se completamente oxidado ( $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ ) e quando a fração reduzida corresponder a um (1,0) o catalisador encontra-se completamente reduzido ( $Ni_{1-x}Co_x/La_2O_3$ ).

Inicialmente foram realizados ciclos redox com a amostra ( $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ ) em diferentes temperaturas (700, 800, 850 e 950 °C) a fim de avaliar o efeito da temperatura na realização dos experimentos. Com os dados de fração reduzida obtidos para estes experimentos, plotou-se o gráfico ilustrado na Figura 4.40, em que relaciona as frações em função do tempo (s).

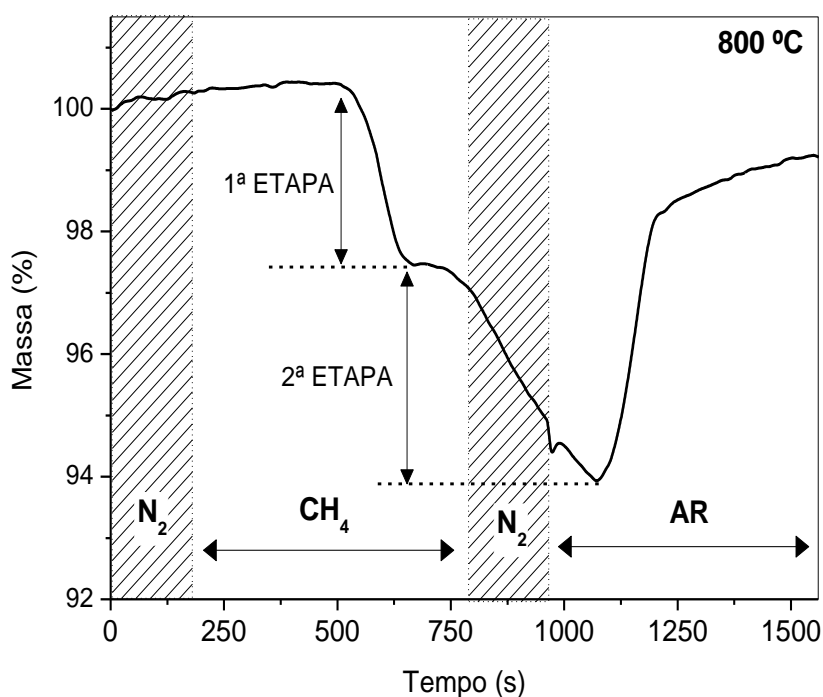
De acordo com os dados, a taxa de redução com metano é bastante dependente da temperatura. Dentre as temperaturas empregadas, apenas 950 °C conduziu a fração reduzida do catalisador para valores próximos da unidade (0,96), sendo esta a temperatura selecionada para a realização dos ciclos redox com os demais óxidos  $LaNi_{1-x}Co_xO_3$  ( $x = 0,0; 0,5; 1,0$ ). A temperatura de 700 °C alcançou fração reduzida de 0,23, a 800 °C a taxa foi de 0,32 e a 850 °C a fração atingiu 0,65. A maior fração reduzida obtida na temperatura de 950 °C pode estar relacionada com a temperatura de dessorção de oxigênio. De acordo com os dados de TPD- $O_2$  (item 4.6.1), o aumento da temperatura favorece o processo de dessorção de oxigênio.

**Figura 4.40** Efeito da temperatura na etapa de redução do óxido  $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$  com metano durante o primeiro ciclo.



Os experimentos em diferentes temperaturas também foram úteis para estudar o processo de redução nos ciclos redox. Verifica-se que durante a etapa de redução ( $\text{CH}_4$ ) ocorrem duas perdas de massas, sugerindo que a redução dos óxidos ocorre em duas etapas, Figura 4.41. Esta característica fica mais evidente nos experimentos que ocorreram a 800 e 850 °C, Figura 4.43 e 4.44 (II). A 700 °C, a fração reduzida (0,23) é relativamente baixa, o que dificulta identificar indícios do evento. A 950 °C, a cinética é mais favorecida, permitindo que o processo ocorra a um tempo menor, o que também pode ter prejudicado a diferenciação das duas etapas durante a etapa de redução.

**Figura 4.41** Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  durante o primeiro ciclo redox com 5% metano (10 min) e ar sintético (10 min) na temperatura de 800 °C.



A presença de duas etapas durante a redução com metano, indica a existência de dois tipos de oxigênio. Considerando os resultados de DRX, propõe-se que a primeira etapa corresponde à redução do óxido  $\text{ABO}_3$  com formação de estruturas perovskita deficientes de oxigênio ( $\text{ABO}_{3-\delta}$ ) e/ou óxido do tipo espinélio ( $\text{A}_2\text{BO}_4$ ) e a segunda etapa, por sua vez, refere-se a redução da estrutura ( $\text{ABO}_{3-\delta}$  e/ou  $\text{A}_2\text{BO}_4$ ) com produção de  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Além da temperatura de 950 °C ter conduzido uma maior fração reduzida do óxido ( $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ) também foi a temperatura que melhor contribuiu para a estabilidade do material. Nas demais temperaturas (700, 800 e 850 °C) notam-se, por meio dos dados de



TGA, Figuras 4.42, 4.43 e 4.44, sinais de desativação no decorrer dos ciclos, fato atribuído a possível formação de coque sobre o óxido. Verifica-se ainda que quanto menor a temperatura empregada, mais crítico é o efeito da desativação. De acordo com os dados de TPD-O<sub>2</sub> (item 4.6.1), quanto menor a temperatura menos favorecido é o processo de dessorção de oxigênio, menor portanto a disponibilidade de oxigênio para reagir com o carbono produzido pela decomposição do metano.

Os espectros de infravermelho obtidos durante a realização dos testes preliminares nas diferentes temperaturas (700, 800, 850, 950 °C) estão ilustrados nas Figuras 4.42 (III), 4.43 (III), 4.44 (III) e 4.45 (III). Em todos os quatro casos, o perfil do 1º ciclo foi repetido nos outros nove ciclos. Estes espectros estão associados as etapas de redução (CH<sub>4</sub>), limpeza (N<sub>2</sub>) e oxidação (ar sintético).

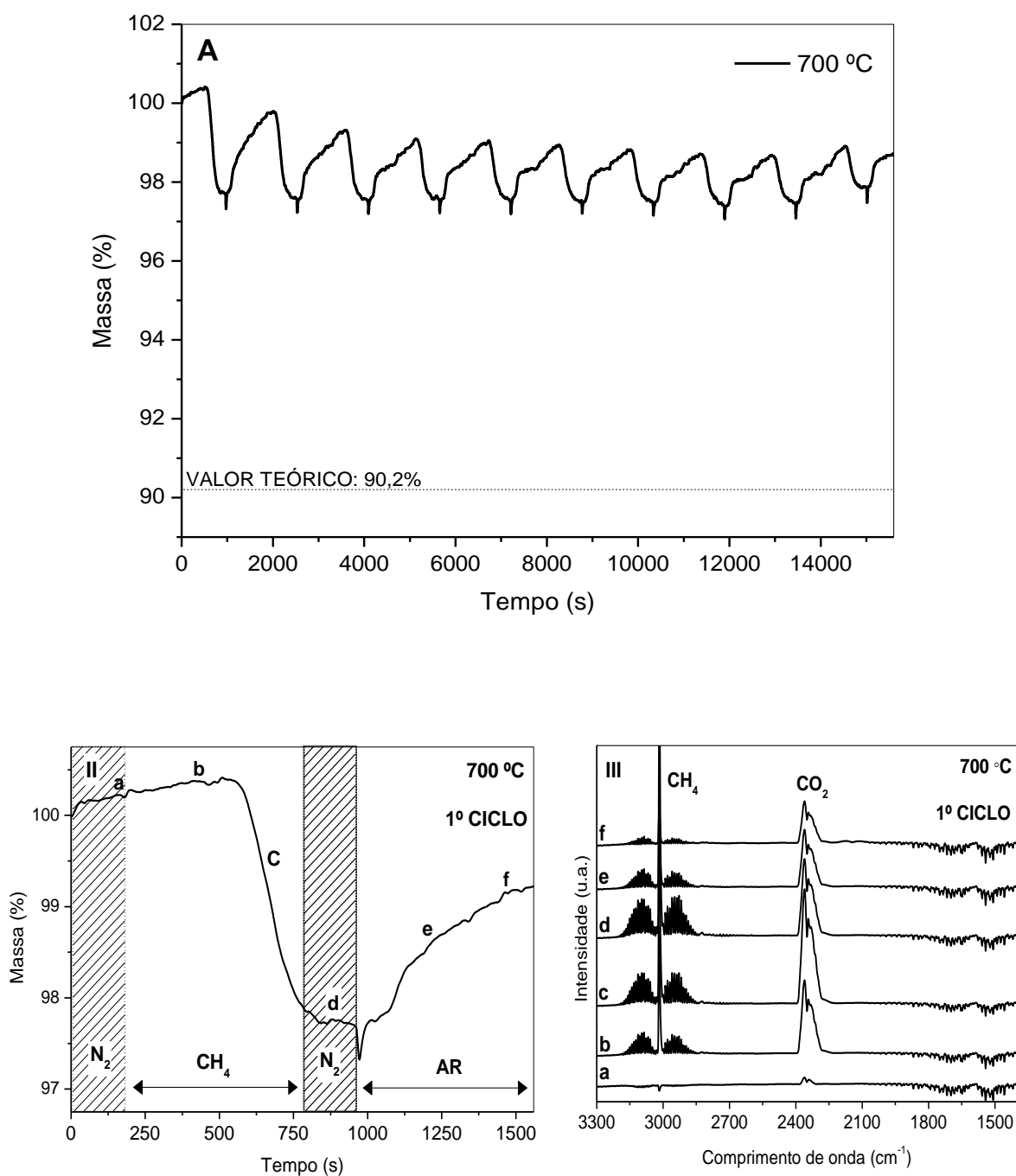
A Figura 4.42 (III) mostra os espectros de IR obtidos para o experimento realizado a 700 °C. As duas absorções na região de 2354 cm<sup>-1</sup> devem-se ao modo de estiramento do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). O CO<sub>2</sub> foi identificado durante todo o experimento e corresponde ao produto da reação entre o metano e o oxigênio da rede perovskita (O<sub>rede</sub>). Nesta temperatura não há indício da formação de CO, indicando que o material é seletivo a oxidação total do metano. Observa-se também, durante todas as etapas, a presença de uma banda de absorção referente ao metano não reagido (3013 cm<sup>-1</sup>).

A 800 °C, Figura 4.43 (III), no momento inicial da redução (ponto b) notam-se apenas bandas de absorção correspondentes ao CO<sub>2</sub>, sugerindo que nesse momento todo o metano foi convertido. No instante seguinte (ponto c), observa-se uma diminuição da banda de absorção referente ao CO<sub>2</sub> bem como o surgimento da banda relativa ao CH<sub>4</sub>, indicando uma diminuição da quantidade de oxigênio de rede (O<sub>rede</sub>) disponível para a reação. Com a continuidade do ciclo, verifica-se um aumento da banda de absorção relativa ao metano (ponto “d”), fato também associado a diminuição da disponibilidade de O<sub>rede</sub>. Em “e”, etapa de oxidação, observa-se uma diminuição da intensidade da banda referente ao metano (resíduo da etapa de redução), sugerindo que a etapa de limpeza (N<sub>2</sub>) não foi 100% eficiente. No ponto “f”, etapa de oxidação, verifica-se apenas CO<sub>2</sub>, produto que pode estar associado a combustão do carbono depositado sobre o catalisador durante a etapa da redução. Nesta temperatura não notou-se evidências da formação de CO.

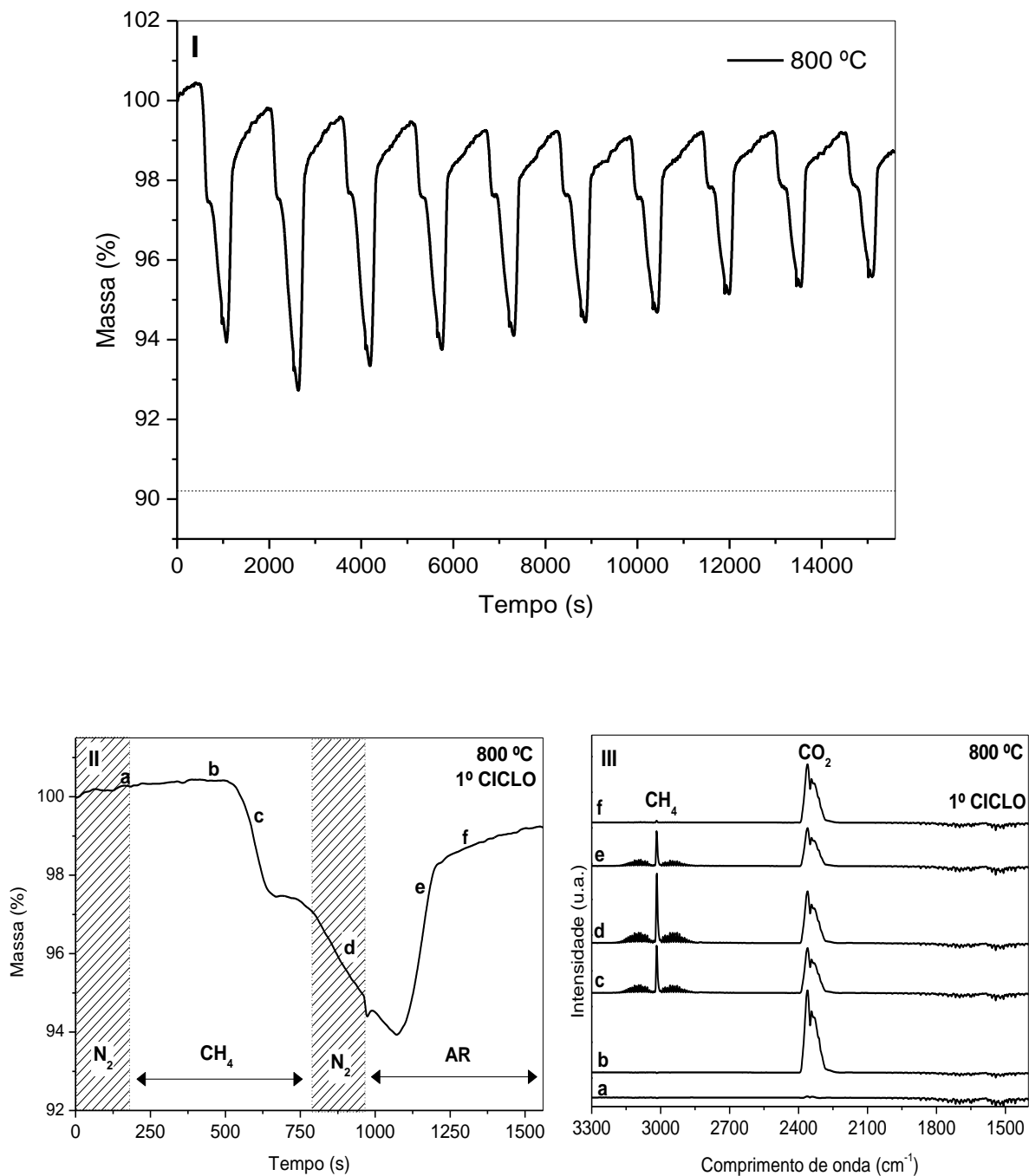
A 850 e a 950 °C, os perfis obtidos são bem similares aos descritos para a temperatura de 800 °C. No entanto, verifica-se que o aumento da temperatura favoreceu a formação de CO (2144 cm<sup>-1</sup>), produto da oxidação parcial do metano. Como esperado, observa-se que o aumento da temperatura de reação contribuiu para que o processo de

redução ocorresse em um menor tempo, assim como contribuiu para que os catalisadores operassem em uma condição de maior estabilidade.

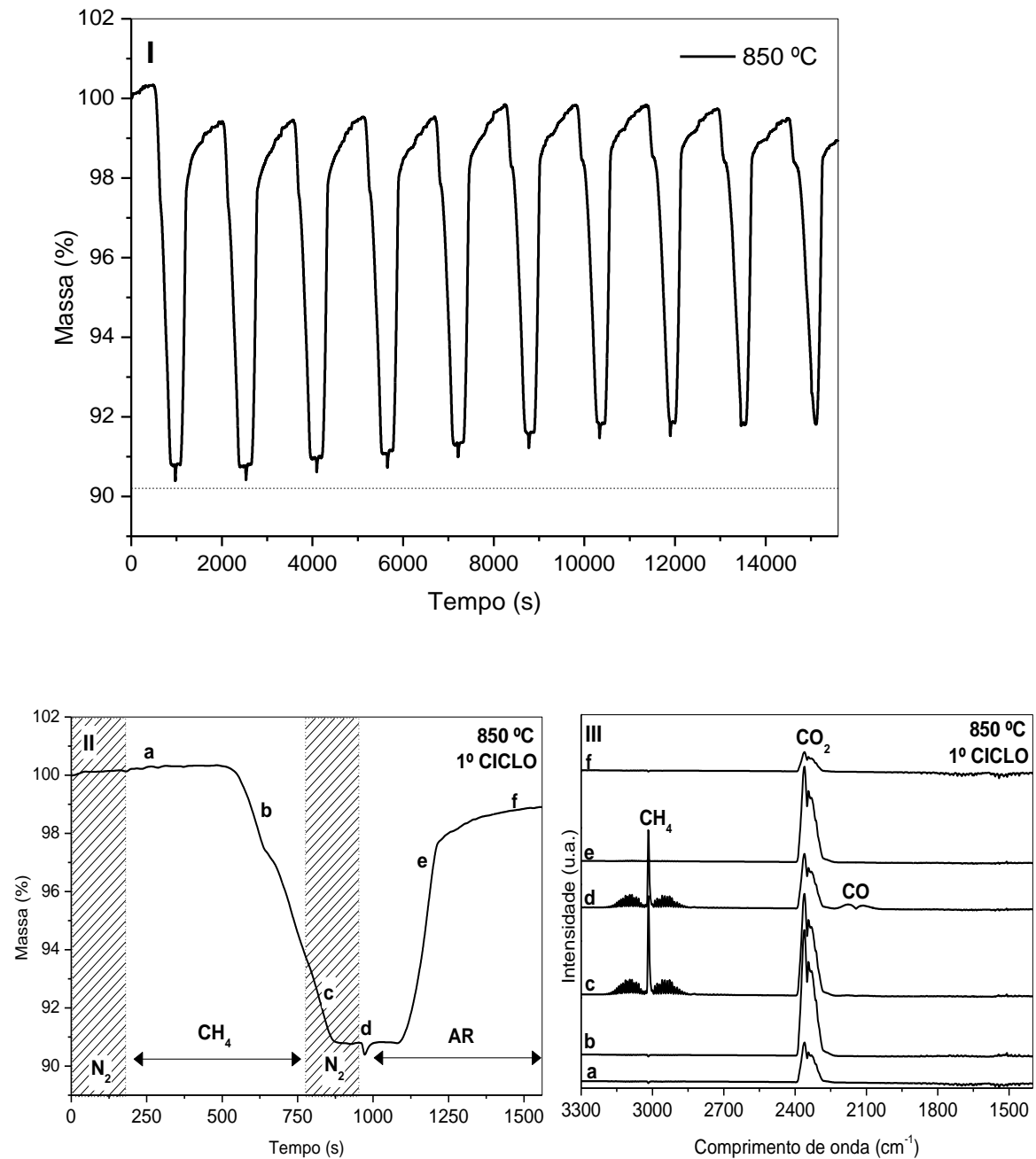
**Figura 4.42** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  durante dez (10) ciclos redox com 5% metano (10 min) e ar sintético (10 min) na temperatura de 700 °C; (II) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o 1º ciclo redox a 700 °C.



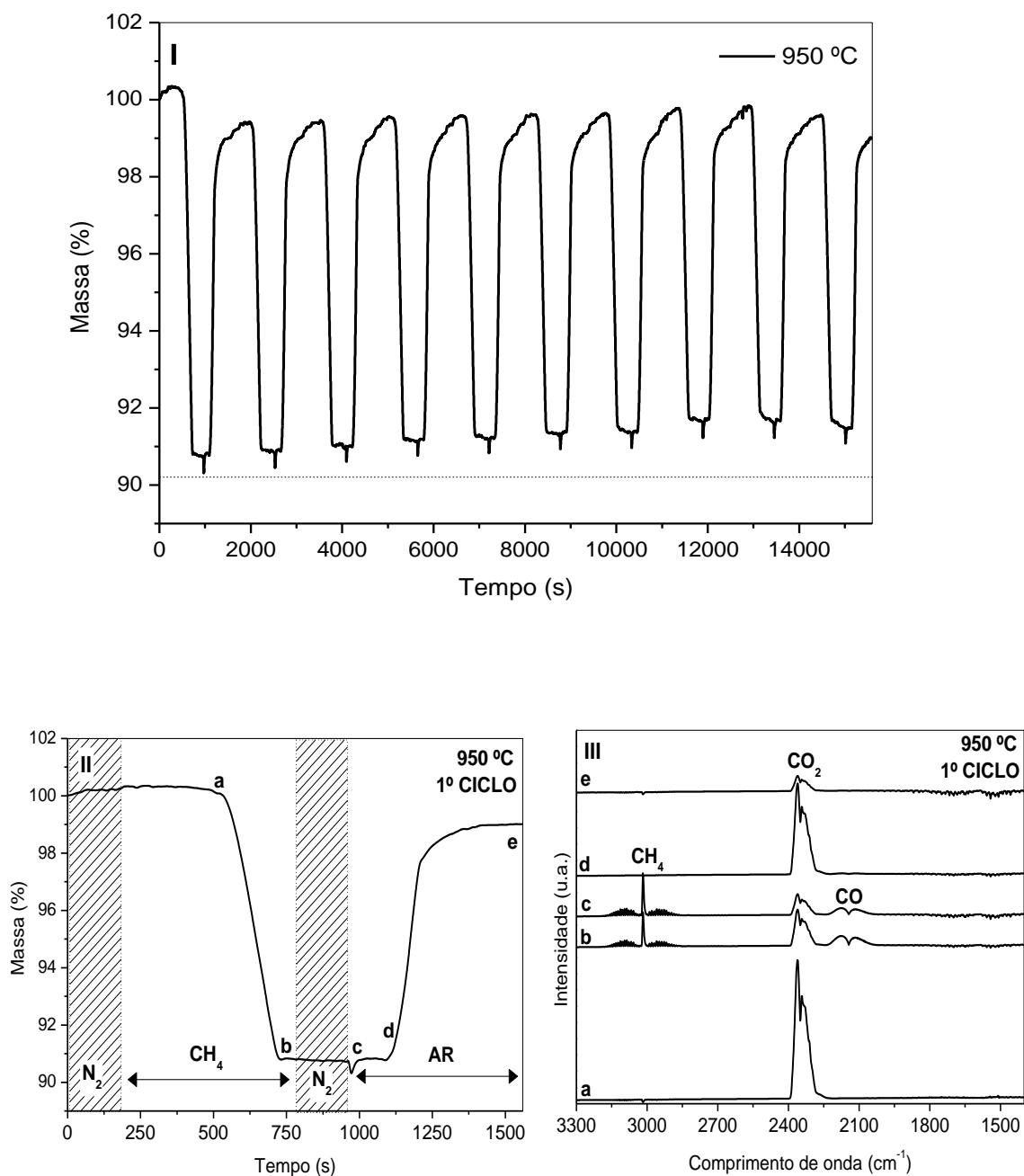
**Figura 4.43** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  durante dez (10) ciclos redox com 5% metano (10 min) e ar sintético (10 min) na temperatura de 800 °C; (II) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o 1º ciclo redox a 800 °C.



**Figura 4.44** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  durante dez (10) ciclos redox com 5% metano (10 min) e ar sintético (10 min) na temperatura de 850 °C; (II) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o 1º ciclo redox a 850 °C.



**Figura 4.45** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  durante dez (10) ciclos redox com 5% metano (10 min) e ar sintético (10 min) na temperatura de 950 °C; (II) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o 1º ciclo redox a 950 °C.

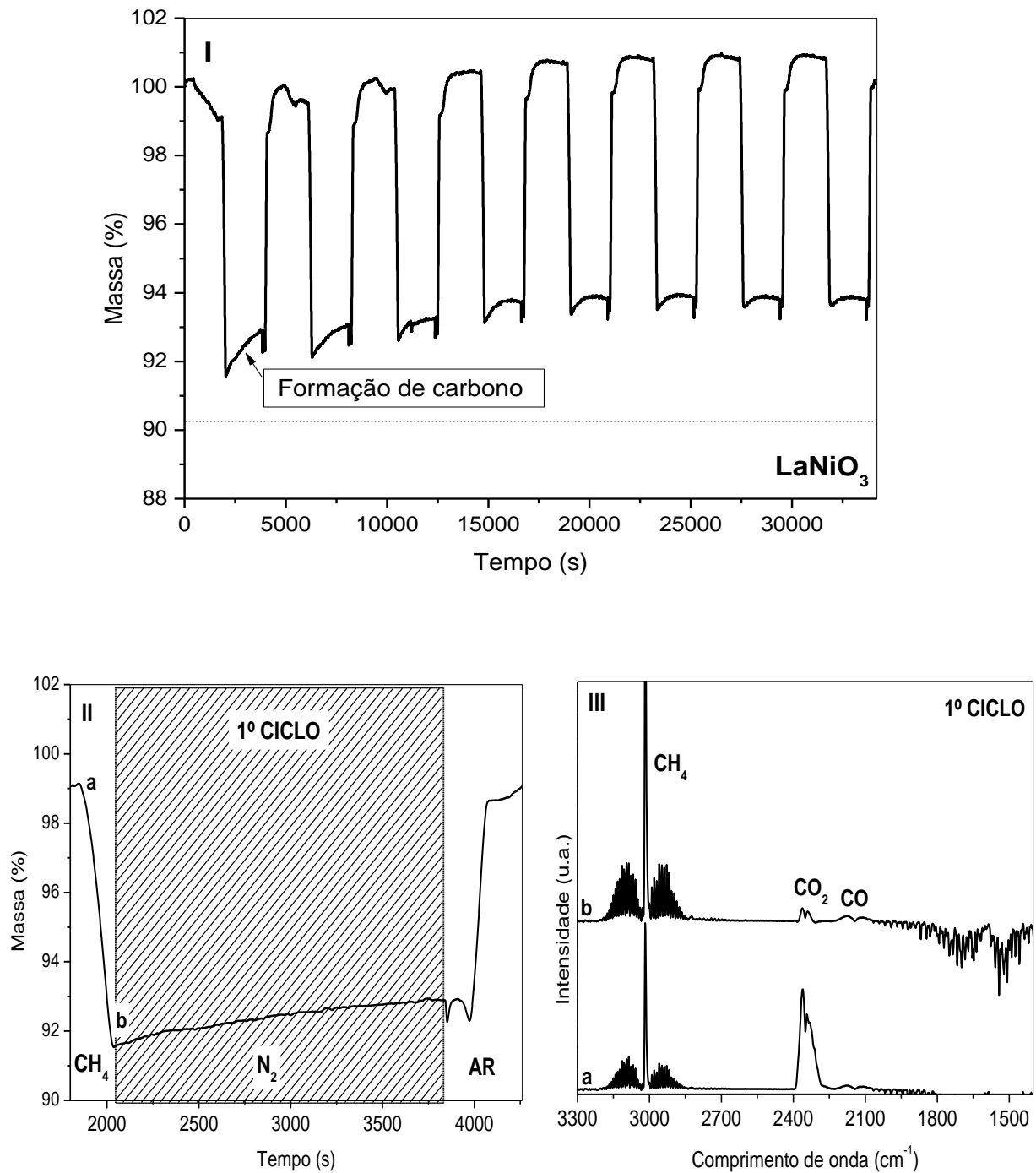


Após o estudo da influência da temperatura, alterou-se o tempo de limpeza com nitrogênio de 3 min para 30 min. Nessa condição de completa purga (30 min), os tempos empregados nas demais etapas (redução e oxidação) foram alterados de 10 minutos para 4 minutos (redução) e 7 minutos (oxidação).

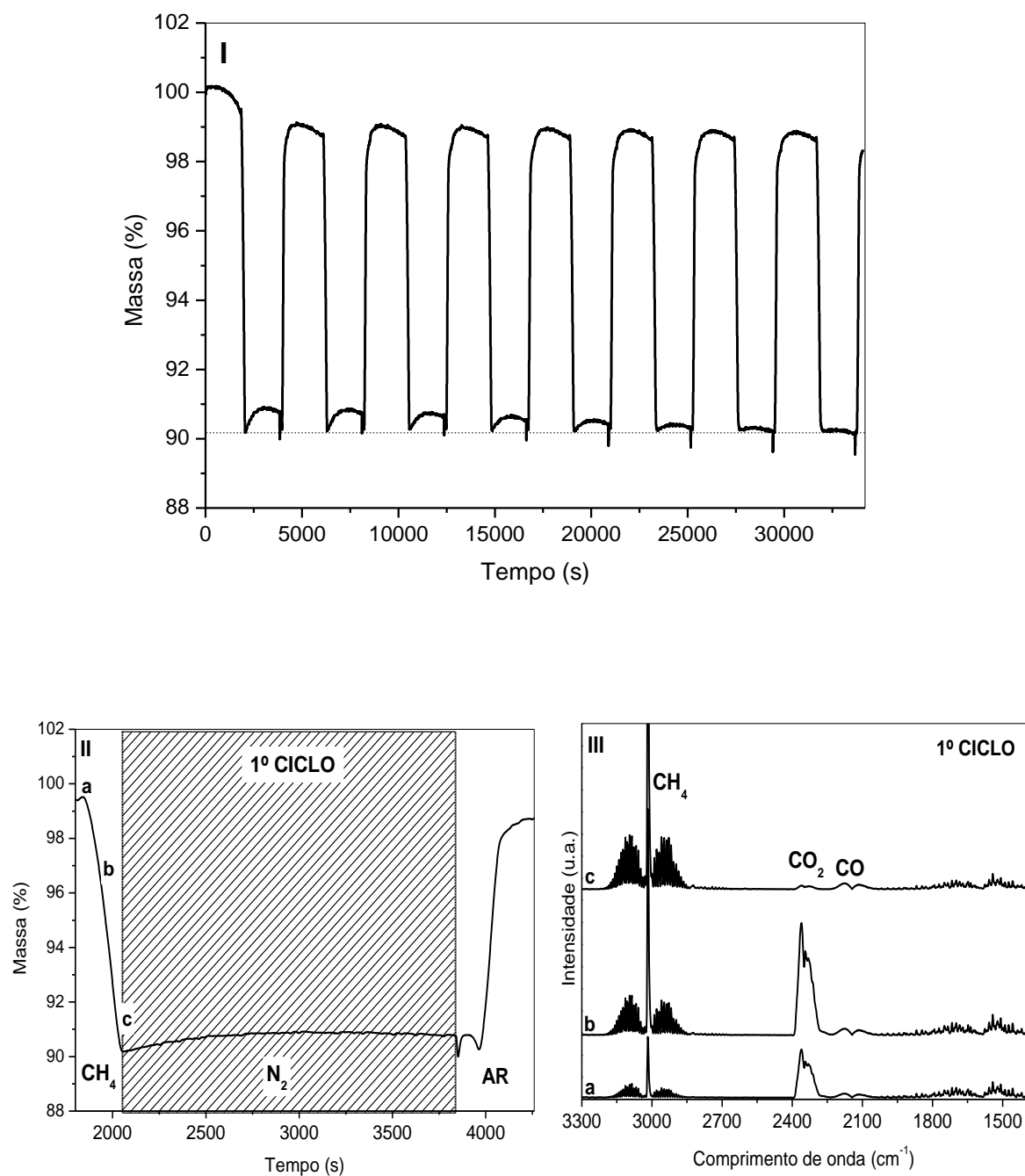
A 950 °C, na condição de completa purga, Figuras 4.46 - 4.49, as amostras apresentaram perda de massa entre 8-10 %, perda que é compatível com a redução da estrutura perovskita e a formação de níquel e cobalto metálicos mais óxido de lantânio ( $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3 \rightarrow \text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ ), transformação cuja perda de massa teórica equivale a 9,8 %. A amostra  $\text{LaNiO}_3$  apresentou menor variação (~ 8,5%) e as demais amostras exibiram perdas em torno de 9,8%. Verificou-se que a adição de cobalto contribuiu para que a perda de massa máxima ocorresse em um maior tempo quando comparado a amostra não substituída,  $\text{LaNiO}_3$ . A perda de massa máxima do óxido  $\text{LaNiO}_3$  ocorreu em cerca de 3,9 min, seguido das demais amostras:  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  (4,2 min);  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  (5,4 min);  $\text{LaCoO}_3$  (5,5 min). Notou-se um comportamento diferenciado para a amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  quando compara-se o perfil do 1º ciclo redox em relação aos demais. Observa-se um melhoramento da propriedade redox: o 1º ciclo necessitou de aproximadamente 8,6 min para que a perda máxima fosse observada; no entanto os demais ciclos necessitaram de cerca de 5,4 min. Esse dado é coerente com os perfis obtidos durante os ciclos TPR/TPO (item 4.6.2), em que se observou que a partir do 2º ciclo, o último evento de redução ( $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ ;  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ ) ocorre em uma temperatura inferior quando comparado ao mesmo evento no 1º ciclo de TPR.

Os espectros de IR das amostras  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0; 0,2; 1,0$ ) que foram testadas a 950 °C, Figuras 4.46 (III), 4.47 (III) e 4.49 (III), indicaram a formação de  $\text{CO}_2$  e CO bem como nota-se evidência de metano não convertido. Com o avanço da redução, verifica-se a formação apenas de CO bem como observa-se um aumento da intensidade da banda atribuída ao metano, resultados associados a diminuição da disponibilidade de oxigênio da estrutura do catalisador. Os demais ciclos redox apresentaram perfis IR similares ao 1º ciclo. A amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  apresentou a partir do 2º ciclo apenas  $\text{CO}_2$  no início da redução e no término da etapa de redução notou-se apenas sinais da produção de CO, Figura 4.48 (III).

**Figura 4.46** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNiO}_3$  durante oito (8) ciclos redox com 5% metano (4 min) e ar sintético (7 min) na temperatura de 950 °C; (II) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o 1º ciclo redox a 950 °C.

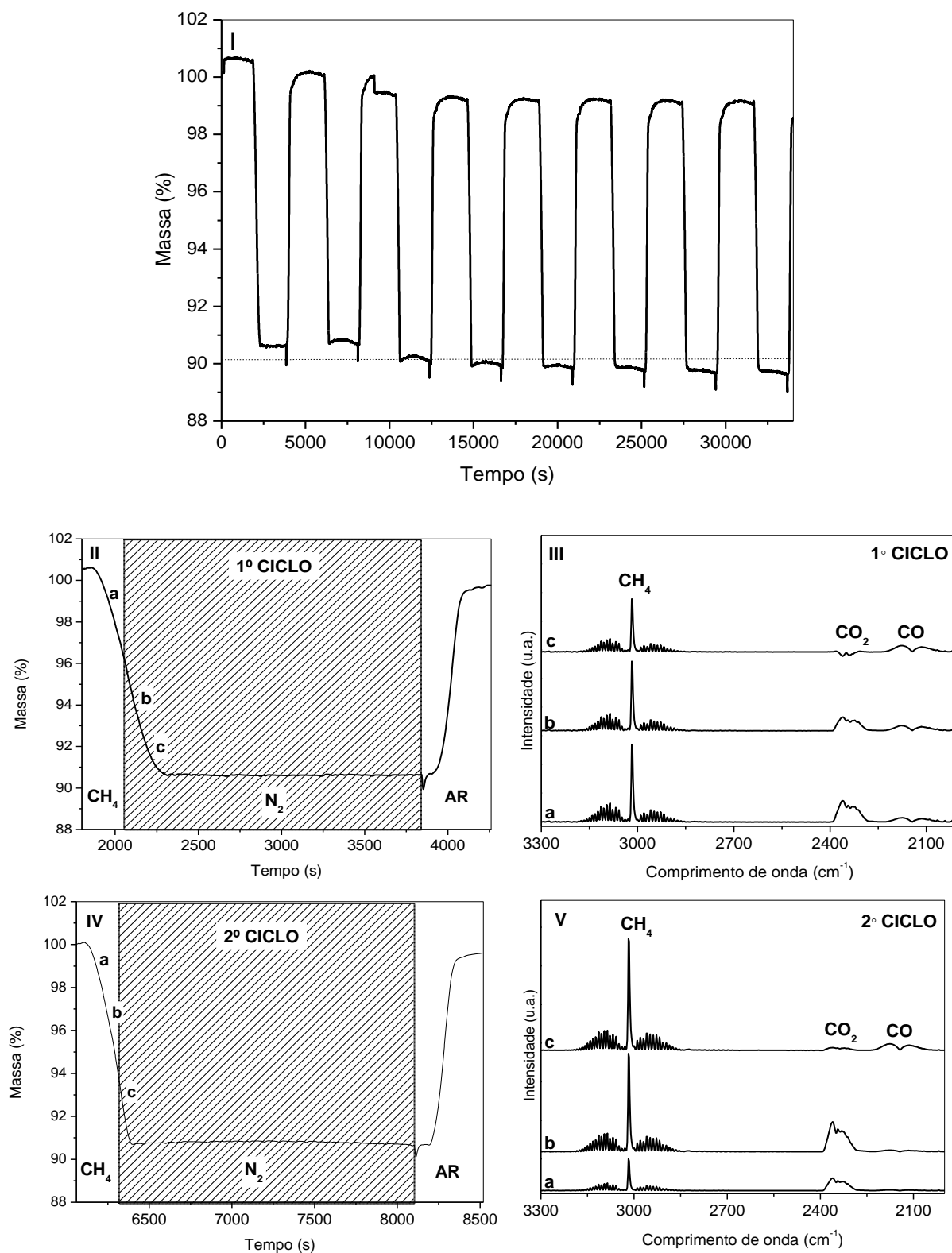


**Figura 4.47** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  durante oito (8) ciclos redox com 5% metano (4 min) e ar sintético (7 min) na temperatura de 950 °C; (II) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o 1º ciclo redox a 950 °C.

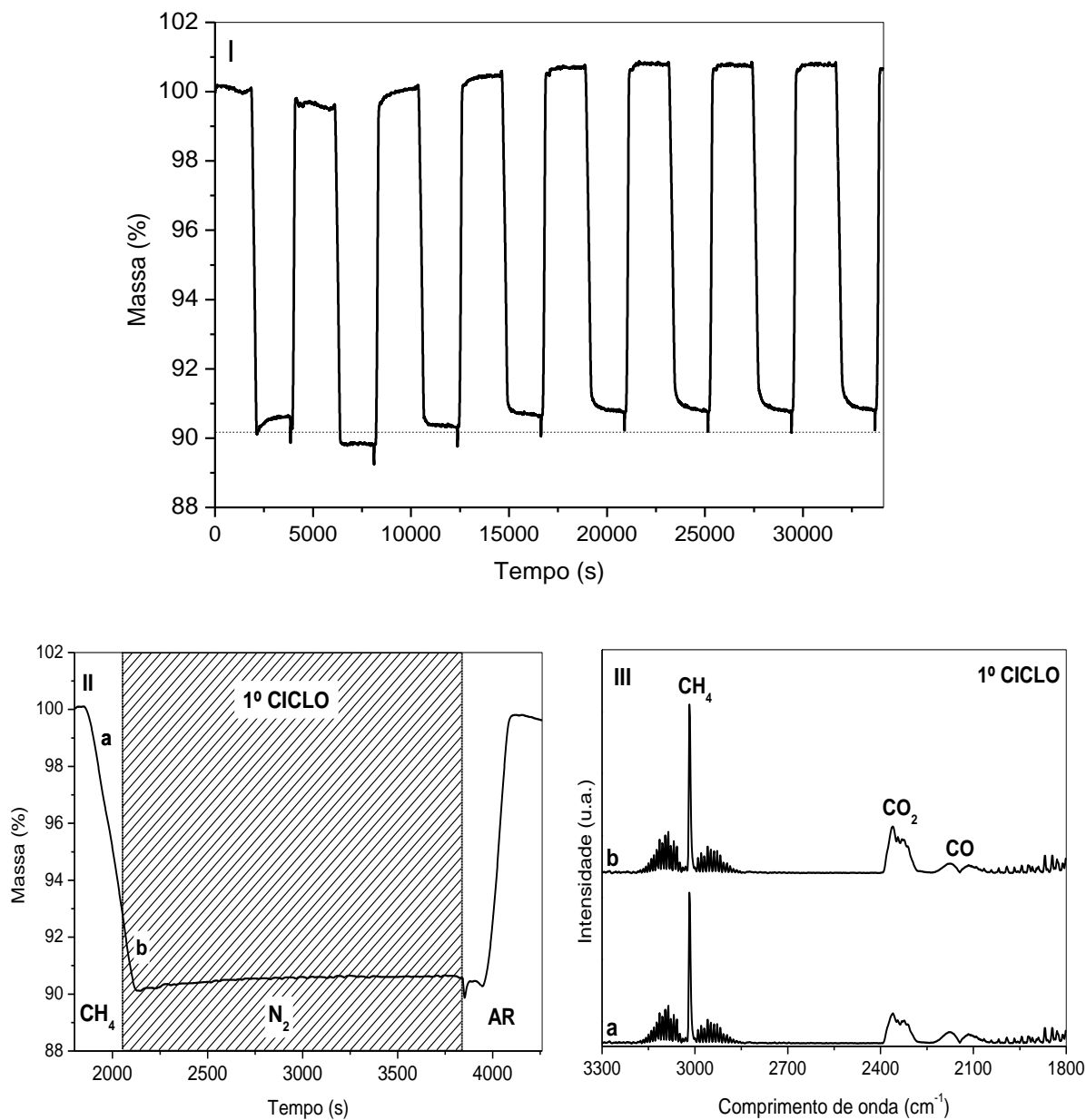




**Figura 4.48** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  durante oito (8) ciclos redox com 5% metano (4 min) e ar sintético (7 min) na temperatura de 950 °C; (II) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o 1º ciclo redox a 950 °C. (IV) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 2º ciclo; (V) Espectros de infravermelho obtidos durante o 2º ciclo redox a 950 °C.



**Figura 4.49** (I) Análise termogravimétrica do óxido  $\text{LaCoO}_3$  durante oito (8) ciclos redox com 5% metano (4 min) e ar sintético (7 min) na temperatura de  $950\text{ }^\circ\text{C}$ ; (II) Ampliação da análise termogravimétrica correspondente ao 1º ciclo; (III) Espectros de infravermelho obtidos durante o 1º ciclo redox a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ .



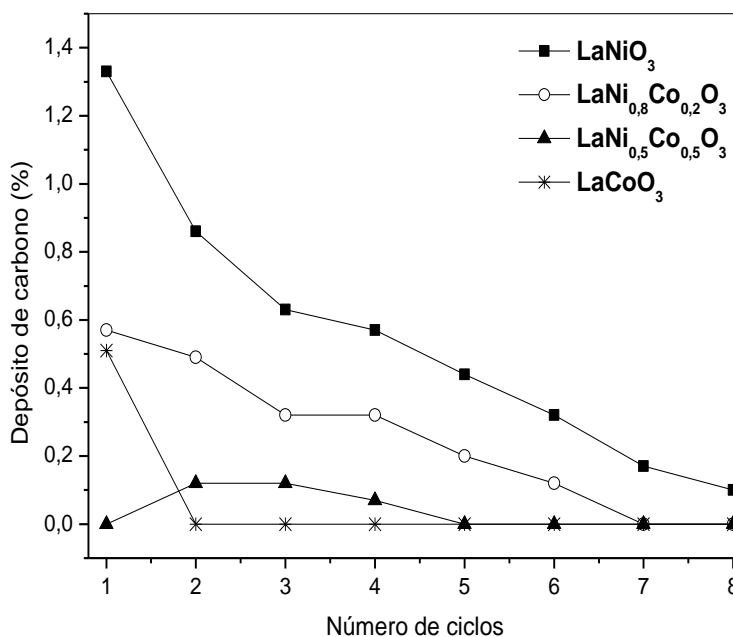
Durante a etapa de redução, após a máxima perda de massa, as amostras apresentaram um aumento de massa que foi associado a depósito de carbono sobre os catalisadores. Esta formação de carbono deve ocorrer durante todo o processo, no entanto inicialmente existe  $\text{O}_{\text{rede}}$  móvel para reagir e eliminar este componente. Quando a

concentração do oxigênio “móvel” decresce, torna-se mais difícil remover o coque depositado e o mesmo termina ocupando espaço no leito do catalisador.

O aumento de massa decorrente da formação de carbono está em maior evidência nos primeiros ciclos, exceto para a amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  que não apresentou indicação de depósito de coque no 1º ciclo. A maior formação de coque nos primeiros ciclos pode sugerir que estes materiais tendem a diminuir gradualmente as suas capacidades redox. Com os dados, calculou-se a porcentagem correspondente a este aumento de massa (depósito de coque) em relação a massa inicial do catalisador. Os resultados confirmam que a adição de cobalto contribui para a diminuição da desativação referente ao formação de coque, Figura 4.50. Estes dados concordam com as medidas de TPO pós TPSR- $\text{CH}_4$  (item 4.6.4). Nota-se também que a medida que aumento o número de ciclos, a diferença entre os catalisadores decresce bastante, sugerindo que com mais ciclos todos os catalisadores exibirão comportamento similar, sem depósito de carbono ou com depósito totalmente removido, implicando em um verdadeiro estado estacionário.

Considerando a suscetibilidade a desativação referente ao depósito de coque, assim como o tempo necessário para a completa redução, sugere-se que dentre as amostras estudadas, o óxido  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  é o material mais adequado para o emprego na combustão por ciclo químico.

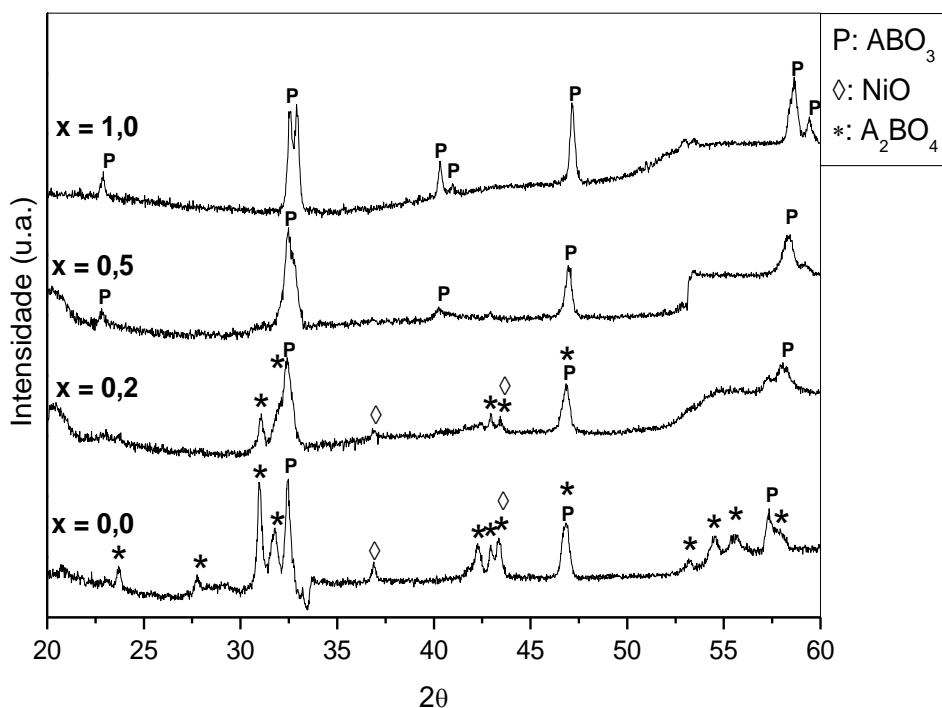
**Figura 4.50** Formação de carbono sobre os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  durante os ciclos redox com (5% v/v) metano (4 min) e ar sintético (7 min) a 950 °C.



#### 4.6.7 Difração de raios X após reação de combustão por ciclo químico

Identificou-se as fases cristalinas presentes após os sucessivos ciclos redox com os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ . Os resultados estão expostos na Figura 4.51 e resumidos na Tabela 4.16. A avaliação foi realizada após a etapa de oxidação do oitavo ciclo. Os difratogramas de todas as amostras apresentaram picos menos intensos quando comparados aos obtidos após a etapa da calcinação, indicando assim que o processo contribuiu para a diminuição da cristalinidade desses materiais.

**Figura 4.51** Difração de raios X após oito ciclos redox durante a reação de combustão por ciclo químico dos óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ .



A amostra não substituída,  $\text{LaNiO}_3$ , apresentou a fase perovskita em um arranjo distinto do inicial. Antes do teste foi identificada a fase perovskita com simetria romboédrica (PDF 000100341). Após os ciclos redox nota-se uma evolução deste arranjo para o cúbico (PDF 000330710). Além da estrutura perovskita, identificou-se também a fase espinélio ( $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ) em arranjo tetragonal (PDF 000330712) bem como a fase óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) em arranjo cúbico (PDF 010711179).

O óxido com grau de substituição 0,2 também apresentou as fases perovskita, espinélio e óxido de níquel assim como a amostra não substituída. No entanto, nota-se que os picos característicos das fases secundárias (espinélio e óxido de níquel) são menos intensos quando comparados aos da amostra não substituída ( $x = 0,0$ ). Estes fatos confirmam que a adição de cobalto contribui para a obtenção de um sistema mais estável e favorece a formação da fase perovskita.

A amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  apresentava inicialmente a estrutura perovskita em arranjo romboédrico, após os ciclos redox notou-se picos característicos da fase perovskita com simetria cúbica (PDF 000330710). Para esta amostra, após o processo de ciclo químico, não foram identificados indícios de fases secundárias.

A amostra  $\text{LaCoO}_3$  apresentou após o teste a estrutura perovskita em arranjo romboédrico e grupo espacial R-3c (PDF 010861662), indicando uma alteração quando comparada a amostra pós calcinação que apresentava simetria romboédrica e grupo espacial R-3m. O difratograma pós teste desta amostra também não indica a presença de óxidos segregados.

As amostras mais ricas em níquel ( $x = 0,0$  e  $0,2$ ) apresentaram a fase perovskita associada a fase espinélio ( $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ) mais  $\text{NiO}$ . No entanto, os óxidos com maiores teores de cobalto ( $x = 0,5$  e  $1,0$ ) não formaram a fase espinélio, nem mesmo  $\text{CoO}_x$ . Propõe-se que o consumo de lantânio para a formação do espinélio de níquel ( $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ), impede que todo o níquel seja restabelecido na estrutura perovskita.

Observa-se que as amostras com maiores teores de cobalto ( $x = 0,5$  e  $1,0$ ) contém a estrutura perovskita como única fase após os sucessivos ciclos redox. Sendo assim, são estas as amostras que apresentaram melhor capacidade de regeneração durante o processo de combustão por ciclo químico.

**Tabela 4.16** Fases identificadas dos óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  após a etapa da calcinação ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) e após a reoxidação durante o processo de ciclo químico.

Amostra	Fases antes do teste	Fases após o teste
$x = 0,0$	$\text{LaNiO}_3$ ; $\text{NiO}$	$\text{LaNiO}_3$ ; $\text{NiO}$ ; $\text{La}_2\text{NiO}_4$
$x = 0,2$	$\text{LaNiO}_3$ ; $\text{LaCoO}_3$	$\text{LaNiO}_3$ ; $\text{LaCoO}_3$ ; $\text{NiO}$ ; $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ; $\text{La}_2\text{CoO}_4$
$x = 0,5$	$\text{LaNiO}_3$ ; $\text{LaCoO}_3$	$\text{LaNiO}_3$ ; $\text{LaCoO}_3$
$x = 1,0$	$\text{LaCoO}_3$	$\text{LaCoO}_3$

Com base nos difratogramas após os testes, calculou-se o tamanho médio dos cristalitos tendo como parâmetro o intervalo  $2\theta$  de 45 a 49°. Os cálculos foram realizados através da equação de Scherrer e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.17. Dentre as amostras usadas, os valores dos tamanhos médios foram relativamente próximos, a amostra  $\text{LaCoO}_3$  apresentou um tamanho médio ligeiramente maior quando comparada as demais amostras. Os ciclos de redução/oxidação contribuíram para a diminuição dos tamanhos dos cristais das amostras.

**Tabela 4.17** Tamanho médio dos cristalitos  $\text{ABO}_3$  calculados através da equação de Scherrer antes e após os testes de combustão por ciclo químico a 950 °C.

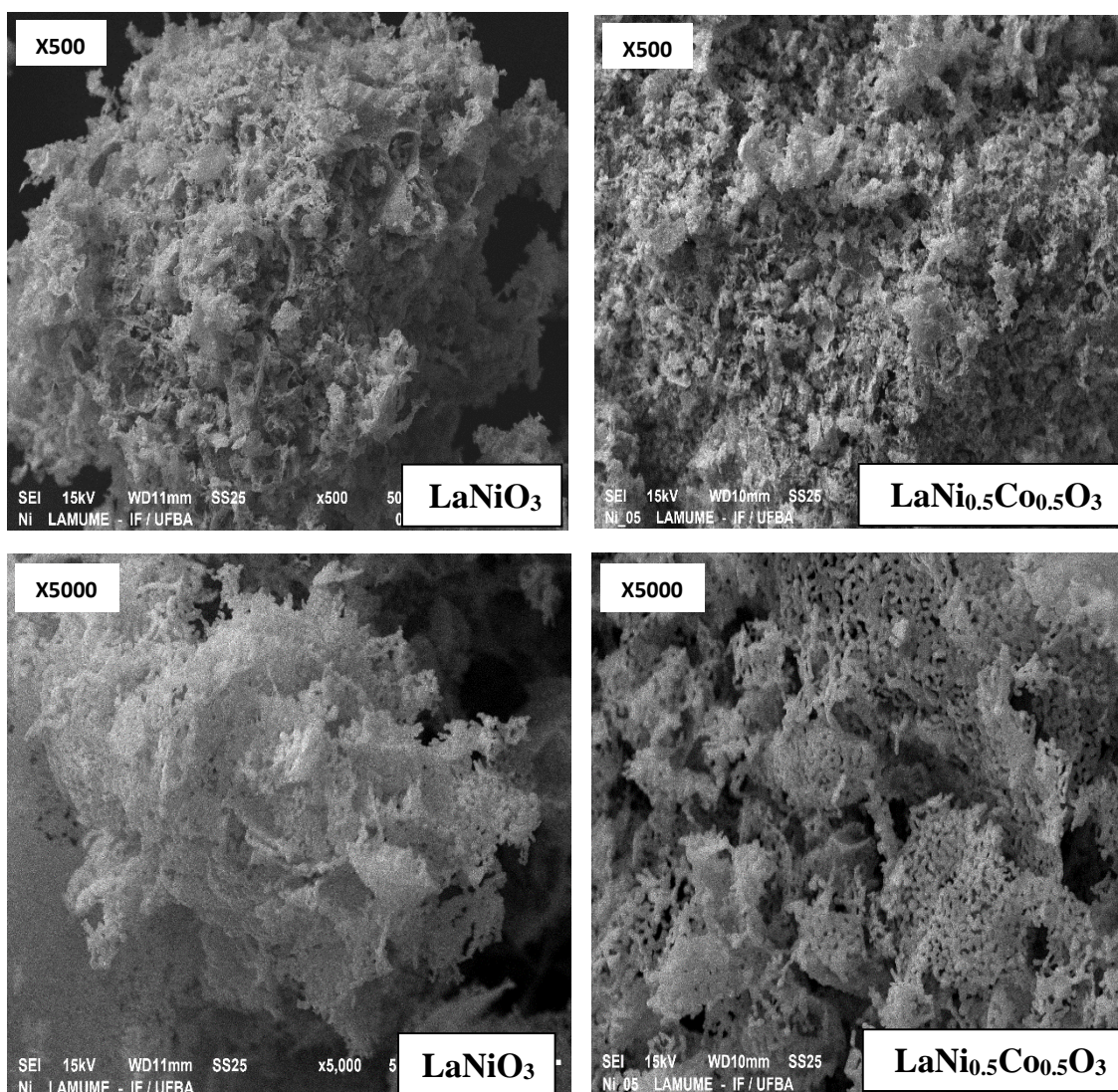
<b>Amostra</b>	<b>Tamanho médio do cristal – <math>\text{ABO}_3</math> (nm)</b> (Antes do teste)	<b>Tamanho médio do cristal – <math>\text{ABO}_3</math> (nm)</b> (Após o teste)
$\text{LaNiO}_3$	41	27
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	60	27
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	68	31
$\text{LaCoO}_3$	63	45

#### 4.6.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas a fim de identificar as alterações decorrentes dos oito ciclos redox. Para tal foram obtidas as micrografias das amostras ( $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ) antes e após os testes em duas diferentes magnificações (x500 e x5000). Os resultados estão ilustrados nas Figuras 4.52 e 4.53.

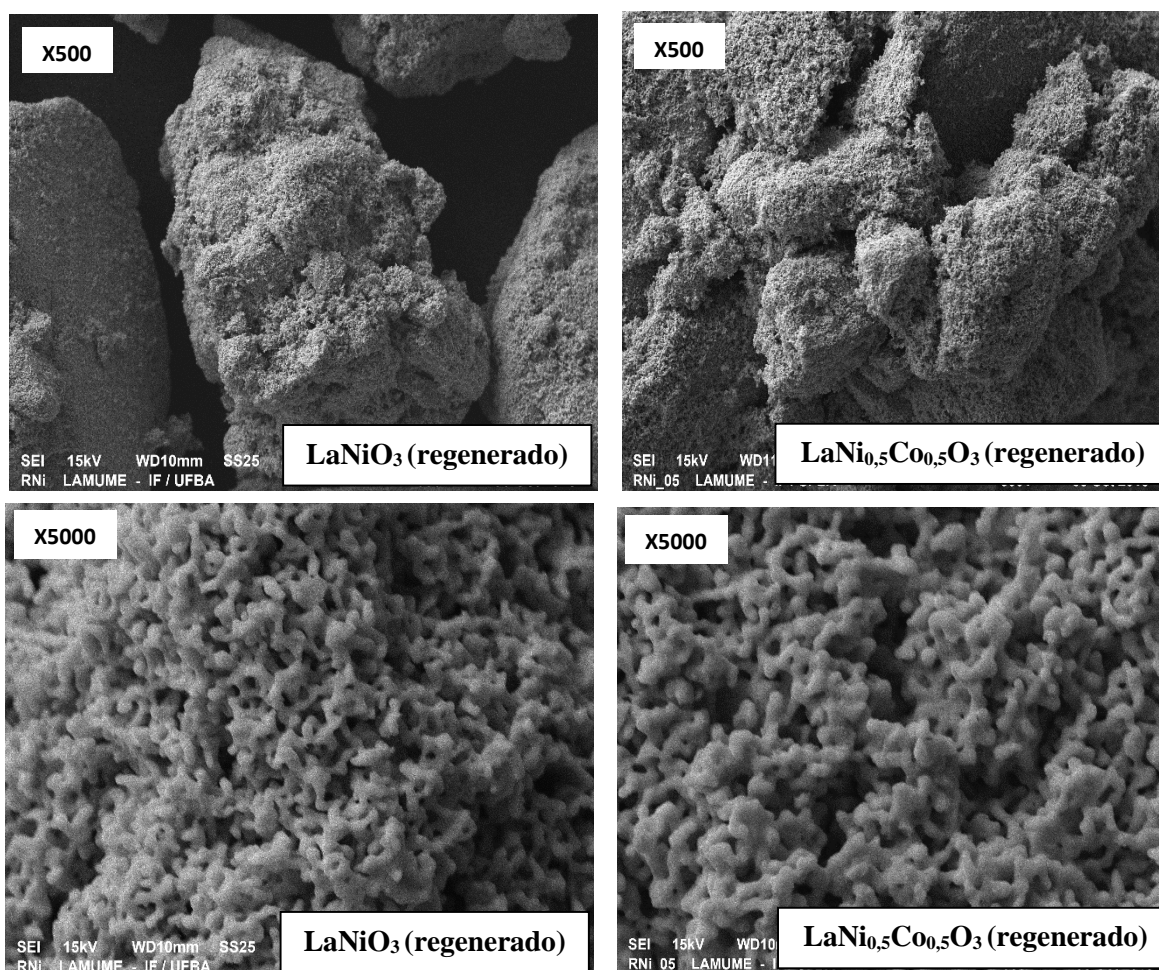
Antes da realização dos testes nota-se que as amostras apresentam aspectos heterogêneo, algumas regiões são lisas e outras são escamosas, Figura 4.52. Nota-se que a presença de cobalto tende a aumentar o aspecto macroporo das partículas do material, partículas que mostram um aspecto de tecido pouco denso ou de peneira fina de abertura grande.

**Figura 4.52** MEV para os óxidos  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  após a etapa da calcinação.



Após os testes observa-se a formação de aglomerados, Figura 4.53, o que sugere que as amostras avaliadas apresentam alguma suscetibilidade a reorganização textural. Os aglomerados observados apresentam diversos tamanhos e possuem aspecto rugoso. Com o aumento da magnificação pode-se notar a presença de poros que se assemelham a espuma, o que pode favorecer a difusão dos gases ( $\text{CH}_4$  e ar sintético) durante os testes. Não há distinção clara entre as amostras analisadas.

**Figura 4.53** MEV para os óxidos  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  após oito ciclos redox.





## 4.7 Combustão catalítica do metano

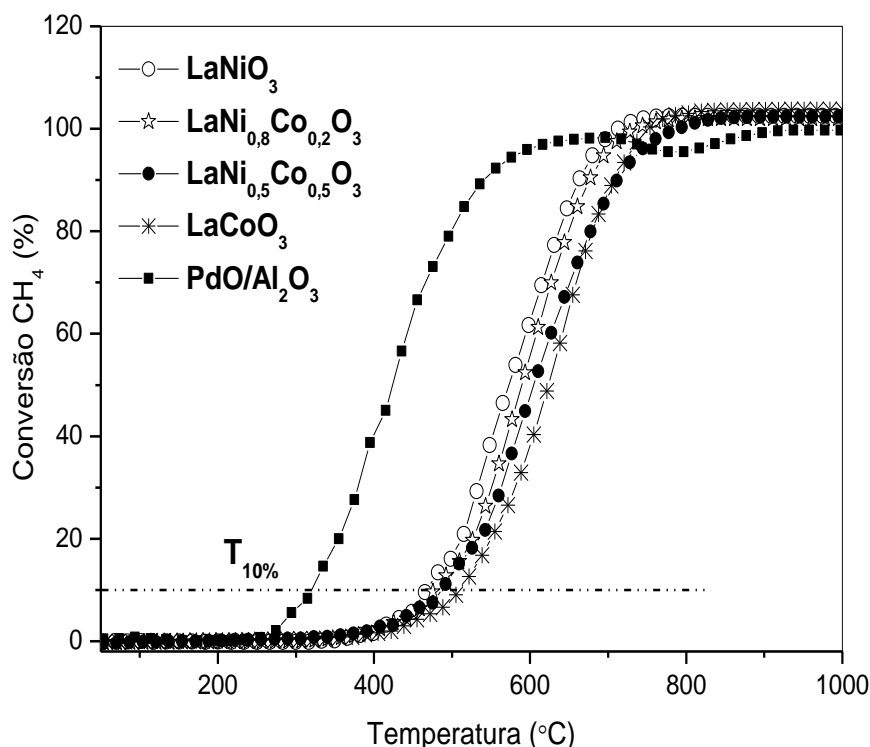
Os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  bem como o catalisador  $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foram avaliados na combustão catalítica do metano por meio da reação superficial à temperatura programada (TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ). Estudos prévios indicam que o catalisador  $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta excelente desempenho na combustão do metano (OZAWA et al., 2003; DOMINGOS et al., 2007; SIMPLÍCIO et al., 2009; AUVRAY et al., 2018; CUI et al., 2019) e, portanto, pode atuar como referência no atual trabalho.

### 4.7.1 Reação superficial à temperatura programada (TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$ )

Os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$ ) foram aplicados na combustão catalítica do metano (oxidação total), processo em que os catalisadores são submetidos uma mistura contendo metano e oxigênio. O desempenho dos catalisadores nesta reação foi avaliado por meio da reação superficial à temperatura programada (TPSR-  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ). Todas as amostras foram ativas a oxidação total do metano. Em todos os casos, dióxido de carbono, monóxido de carbono e água foram os únicos produtos detectados, sugerindo que paralelo a combustão completa também ocorre a incompleta. Através destes resultados tornou-se possível determinar as conversões de metano em função da temperatura sobre os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  assim como sobre o catalisador  $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A conversão de metano sobre os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  iniciou-se em cerca de 360 °C, Figura 4.54. A temperatura em que a conversão atingiu 10 % ( $T_{10\%}$ ) foi estabelecida como parâmetro na análise da atividade catalítica destes materiais, Tabela 4.18. Embora nenhuma amostra tenha apresentado temperatura de isoconversão similar a amostra padrão ( $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), todas foram ativas na combustão do metano. Os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  apresentaram desempenhos semelhantes entre si com  $T_{10\%}$  em torno de 467 °C. Dentre essas amostras, a  $\text{LaNiO}_3$  apresentou uma temperatura ( $T_{10\%}$ ) ligeiramente inferior quando comparada aos demais óxidos perovskitas, sugerindo uma maior atividade.

**Figura 4.54** Conversão de metano em função da temperatura (°C) durante a oxidação total do metano sobre os sistemas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $T_{\text{calcinação}} = 1000 \text{ °C}$ ) e  $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (referência).



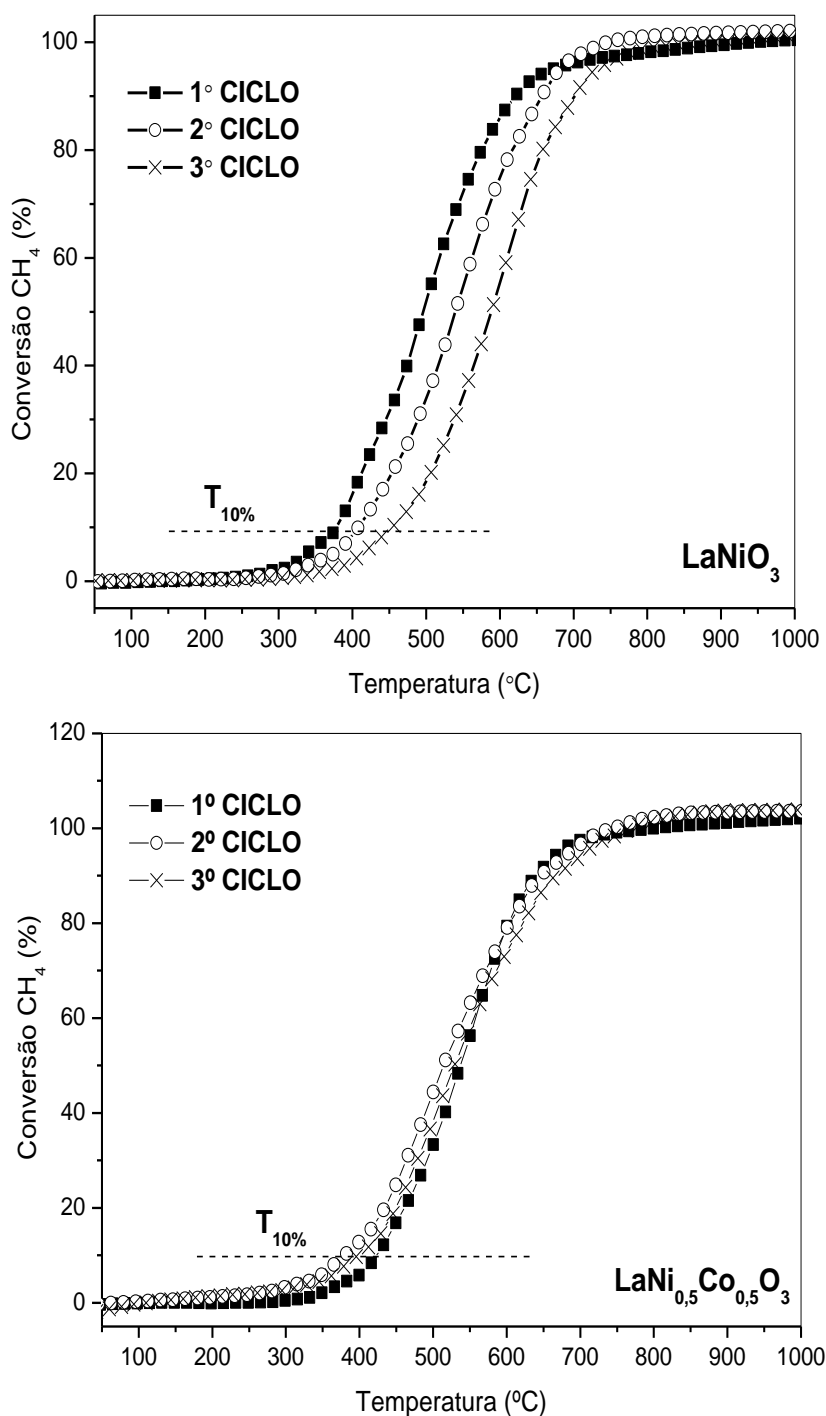
**Tabela 4.18** Temperaturas de isoconversão ( $T_{10\%}$ ) obtidas a partir dos catalisadores  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  calcinados a  $1000 \text{ °C}$  juntamente com o catalisador  $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (referência).

Catalisador	$T_{10\%}$ (°C)
$\text{LaNiO}_3$	467
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	478
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	487
$\text{LaCoO}_3$	509
$\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	320

Experimentos cíclicos foram realizados com duas amostras representativas,  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ , os resultados alcançados estão ilustrados na Figura 4.55. Nesta avaliação, as amostras foram submetidas a três ciclos de TPSR- $\text{CH}_4/\text{O}_2$ . Os resultados indicam que a amostra  $\text{LaNiO}_3$  progressivamente desativa, ao passo que o catalisador  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  conserva praticamente o mesmo perfil durante os três ciclos. Desta forma,

verifica-se que a adição de cobalto resultou em um catalisador mais estável quando relacionado à amostra não substituída. Cabe mencionar que em estudo anterior (FRIBERG et al., 2018) experimentos cíclicos foram realizados com o padrão (PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), os resultados indicam que em dois ciclos este catalisador mantém praticamente o mesmo perfil de TPSR-CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>.

**Figura 4.55** Ciclos de TPSR sobre os catalisadores LaNiO<sub>3</sub> e LaNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> (T<sub>calcinação</sub> = 1000 °C) na oxidação total do metano.



Capítulo 5

**Conclusões**

✓ Os óxidos com composição química  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$ ) foram obtidos pelo método citrato e calcinados a 800 °C e 1000 °C. Todos os materiais sintetizados apresentaram como principal fase a estrutura perovskita em arranjo romboédrico. A amostra com grau de substituição 1,0 (calcinada a 800 °C) apresentou além da fase perovskita, o óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como fase segregada. O difratograma da amostra  $\text{LaNiO}_3$  (calcinada a 1000 °C) também apresentou evidência da presença de NiO.

✓ Os óxidos calcinados a 800 °C apresentaram áreas específicas no intervalo de 5,3-7,6  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , para os materiais calcinados a 1000 °C as áreas específicas estão no intervalo de 2,9 e 4,8  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Nos dois grupos de amostras, nota-se que a adição de cobalto não modificou de forma significativa e regular as áreas específicas dos óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ .

✓ A adição de cobalto afeta a temperatura de redução: quanto maior a quantidade de cobalto do óxido  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , maior a temperatura necessária para a obtenção do material totalmente reduzido ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ ). O processo de redução para os sistemas calcinados a 1000 °C ocorre em temperaturas relativamente superiores quando comparados aos calcinados a 800 °C, refletindo assim uma maior estabilidade.

✓ O mecanismo de oxidação parcial do metano sobre os materiais oxidados ( $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ) e reduzidos ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ ) baseia-se em duas etapas: combustão do metano (completa e incompleta) seguidas das reações de reforma (a seco e a vapor). Os dados indicam que o aumento do teor de cobalto favoreceu as reações de combustão sobre os materiais inicialmente reduzidos com  $\text{H}_2$ , porém desfavoreceu esta mesma etapa nos experimentos em que as amostras iniciaram oxidadas. Na etapa de produção do gás de síntese, conclui-se que o níquel favoreceu as reações de reformas (seco e a vapor) em ambas condições (amostras inicialmente oxidadas e reduzidas).

✓ Os experimentos de difração de raios X com variação de temperatura sob fluxo de  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  (OPM) indicaram que para a amostra com grau de substituição igual a 0,5, a realização de um pré-tratamento com hidrogênio não altera o mecanismo de transformação dos sistemas ( $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  e  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{La}_2\text{O}_3$ ). Independente do prévio tratamento de redução com  $\text{H}_2$ , tem-se como fases intermediárias as estruturas espinélio,  $\text{La}_2\text{BO}_4$  ( $B = \text{Ni}$  e  $\text{Co}$ ). Este comportamento não foi mantido com a amostra com grau de substituição igual a 0,2 ( $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  e  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$ ). Neste caso, o mecanismo

inclui as fases  $\text{La}_2\text{BO}_4$  ( $\text{B} = \text{Ni}$  e  $\text{Co}$ ) somente na condição em que a amostra iniciou o experimento oxidada ( $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ). Em todos os casos, as alterações finalizam com as fases  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

✓ Na OPM, verificou-se que o pré-tratamento com hidrogênio contribuiu para à obtenção de partículas de níquel e cobalto com menores tamanhos quando comparado ao pré-tratamento com a mistural reacional. O menor tamanho médio das partículas de níquel e cobalto pode justificar o melhor desempenho durante os testes de longa duração da amostra ( $x = 0,2$ ) previamente reduzida com  $\text{H}_2$  quando comparado ao material reduzido com a mistural reacional ( $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ ).

✓ Os resultados de XPS indicam que as fases ativas ( $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$ ) do catalisador na OPM também estão presentes na superfície dos materiais. Foram observados indícios da presença de cobalto parcialmente reduzido na amostra  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$ , o que pode estar associado a menor tendência desta amostra a desativação associada à formação de coque quando comparada a amostra não substituída ( $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ ) também reduzida com  $\text{H}_2$  e aplicada na OPM.

✓ Os resultados de TEM-EDX para a amostra com grau de substituição 0,2 (reduzida com  $\text{H}_2$  e com  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ) indicam que as partículas de níquel e cobalto possuem tamanhos em torno de 8-10 nm, sendo que também existem partículas maiores que alcançam 30 nm. Os mapeamentos de níquel e cobalto sugerem que estas espécies estão intimamente ligadas.

✓ O catalisador  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{La}_2\text{O}_3$  foi ativo nas duas condições de pré-tratamento: redução com  $\text{H}_2$  e redução com  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ . Nos dois casos, as amostras foram seletivas a  $\text{H}_2$  e a  $\text{CO}$ . No entanto, a amostra reduzida com hidrogênio conduziu razões  $\text{H}_2/\text{CO}$  mais próximas do valor teórico (dois).

✓ As análises pós teste catalítico (OPM), TGA e Raman, indicam que o pré-tratamento com  $\text{H}_2$  contribuiu para a obtenção de um catalisador menos propenso a desativação ligada a depósitos de coque quando comparada a mesma amostra previamente tratada com a mistura de  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ . Os dados também evidenciam que o carbono formado é do tipo grafítico com e sem defeitos estruturais.

✓ Os ciclos de TPR/TPO indicaram que os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0; 0,2$  e  $0,5$ ) apresentaram perfis similares de TPR durante o 2º e o 3º ciclo redox, sugerindo que os processos de redução/oxidação são controláveis.

✓ Para as amostras calcinadas a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , as análises de dessorção de oxigênio indicaram que a substituição do níquel pelo cobalto desfavoreceu o processo de dessorção, sugerindo uma diminuição da mobilidade de oxigênio à medida que aumenta o teor de cobalto da estrutura  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , fato que pode estar associado a maior força da ligação Co-O em relação a Ni-O.

✓ Os experimentos de TPSR- $\text{CH}_4$  sugerem que as amostras  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (calcinadas a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) são adequadas para o processo de combustão por ciclo químico. Os dados obtidos indicam que a adição de cobalto tornou os catalisadores menos ativos. A maior atividade dos catalisadores com maiores teores de níquel foi associada a maior quantidade de oxigênio disponível nestes materiais. Os resultados permitiram propor uma ordem de atividade catalítica:  $\text{LaNiO}_3 > \text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3 > \text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  e  $\text{LaCoO}_3$ .

✓ Os difratogramas obtidos com variação de temperatura sob fluxo de metano com as amostras  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  sinalizam que as alterações de fases são distintas em cada uma das amostras. O mecanismo de redução com a  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  envolve as fases intermediárias,  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{2,5}$  mais  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Com a amostra  $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ , as alterações abrangem estruturas perovskita com deficiência de oxigênio, assim como fases espinélio. Com o aumento da temperatura, em ambos os casos, as fases evidenciadas foram  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Sob atmosfera de ar sintético, a amostra ( $x = 0,5$ ) apresentou como fases intermediárias os óxidos NiO, CoO e  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Em ambos os casos ( $x = 0,2$  e  $0,5$ ), sob fluxo de ar sintético, a estrutura perovskita foi regenerada.

✓ Os testes de combustão por ciclo químico indicaram que o processo ocorre em duas etapas, cada etapa corresponde a diferentes espécies contendo níquel e cobalto. Verificou-se que a adição de cobalto contribuiu para a diminuição da atividade catalítica. As amostras com “x” igual a 0,2, 0,5 e 1,0 exibiram perdas de massa semelhantes e compatíveis com o valor teórico (9,8%). A amostra  $\text{LaNiO}_3$  apresentou a menor perda de massa bem como foi a amostra mais suscetível a desativação em decorrência da formação de carbono. A  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , a redução de todas as amostras produziu  $\text{CO}_2$  mais CO. Com a

diminuição do teor de oxigênio, a produção de CO tornou-se mais pronunciada. Dentre as amostras menos propensas a desativação devido aos depósitos de coque ( $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  e  $\text{LaCoO}_3$ ), propõe-se que o óxido  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  é o mais adequado para o processo, visto que necessitou de um menor tempo de redução.

✓ Os difratogramas pós teste (combustão por ciclo químico) indicam que a etapa de oxidação favoreceu a regeneração da estrutura perovskita ( $\text{ABO}_3$ ), sendo essa a única fase evidenciada para as amostras com maiores teores de cobalto ( $x = 0,5$  e  $1,0$ ). Os sistemas mais ricos em níquel ( $x = 0,0$  e  $0,2$ ) apresentaram além da estrutura  $\text{ABO}_3$ , as fases espinélio ( $\text{La}_2\text{BO}_4$ ) e  $\text{NiO}$ .

✓ O processo de combustão por ciclo químico modificou a morfologia dos materiais. A morfologia após os testes é mais uniforme em analogia as amostras antes do experimento.

✓ Os óxidos  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  foram ativos na combustão catalítica do metano. As amostras conduziram conversões ( $T_{10\%}$ ) de metano em valores próximos ( $467\text{-}509$  °C). Verificou-se que a inserção de cobalto contribuiu para a obtenção de um catalisador mais estável.



# **Referências**

AASBERG-PETERSEN, K.; DYBKJAER, C. V. O.; SCHJØDT, N. C.; SEHESTED, J.; THOMSEN, S. G. Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 3, n. 2, p. 423-459, 2011.

ABDOLAHI-MANSOORKHANI, H; SEDDIGHI, S. H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> capture from gaseous fuels using nanoparticle membrane. **Energy**, v. 168, p. 847-857, 2019.

ABREU, A. J. **Desenvolvimento e caracterização de catalisadores de níquel suportados em matrizes CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avaliados para as reações de reforma do metano.** Tese. Universidade de São Paulo, 2012.

ADANEZ, M J.; ABAD, A.; GARCIA-LABIANO, F.; GAYAN, P.; DIEGO, L. F. Progress in chemical-looping combustion and reforming Technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, p. 216-282, 2012.

ADÁNEZ, J.; ABAD, A. Chemical-looping combustion: Status and research needs. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 37, p. 4303-4317, 2019.

AGÜERO, F. N.; MORALES, M. R.; LARRÉGOLA, S.; IZURIETA, E. M.; LOPEZ, E.; CADÚS, L. E. La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Al<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>3</sub> perovskites used as precursors of nickel based catalysts for ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 15510-15520, 2015.

ALCHEIKHHAMDON, Y.; HOOFFAR, M. Natural gas quality enhancement: A review of the conventional treatment processes, and the industrial challenges facing emerging technologies. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 34, p. 689-701, 2016.

ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in dry reforming of methane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2858-2863, 2014.

ANSPOKS, A.; MARINI, C.; MIYANAGA, T.; JOSEPH, B.; KUZMIN, A.; PURANS, J.; TIMOSHENKO, J.; BUSSMANN-HOLDER, A. Local structure of A-atom in  $ABO_3$  perovskites studies by RMC-EXAFS. **Radiation Physics and Chemistry**, p- 1-5, 2018.

AO, M.; PHAM, G. H.; SAGE, V.; PAREEK, V.; LIU, S. Perovskite-derived trimetallic Co-Ni-Cu catalyst for higher alcohol synthesis from syngas. **Fuel Processing Technology**, v. 193, p. 141-148, 2019.

ARANI, B. O.; MANTZARAS, J.; FROUZAKIS, C. E.; BOULOUCHOS, K. Hetero-/homogeneous chemistry interactions and flame formation during methane catalytic partial oxidation in rhodium-coated channels. **Combustion and Flame**, v. 198, p. 320-333, 2018.

ARAUJO, G. C.; LIMA, S.; RANGEL, M. C.; PAROLA, V. L.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Characterization of precursors and reactivity of  $LaNi_{1-x}Co_xO_3$  for the partial oxidation of methane. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 906-912, 2005.

ARTINI, C.; PANI, M.; LAUSI, A.; COSTA, G. A. Stability of interlanthanide perovskites  $ABO_3$  (A La-Pr; B=Y, Ho-Lu). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 91, p. 93-100, 2016.

ATEKA, A.; PÉREZ-URIARTE, P.; SÁNCHEZ-CONTADOR, M.; EREÑA, J.; AGUAYO, A. T.; BILBAO, J. Direct synthesis of dimethyl ether from syngas on CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 bifunctional catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 18015-18026, 2016.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2012.

AUER, R.; THYRION, F. C. Kinetics of the total oxidation of methane over a  $La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_3$  perovskite catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 680-690, 2002.

AUVRAY, X.; LINDHOLM, A.; MILH, M.; OLSSON, L. The addition of alkali and alkaline earth metals to Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to promote methane combustion. Effect of Pd and Ca loading. **Catalysis Today**, v. 299, p. 212-218, 2018.

AY, H.; ÜNER, D. Dry reforming of methane over CeO<sub>2</sub> supported Ni, Co, Ni-Co catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 128-138, 2015.

BALASUBRAMANIAN, A.; KARTHIKEYAN, N.; GIRIDHAR, V. V. Synthesis and characterization of LaNiO<sub>3</sub>-based platinum catalyst for methanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 2, p. 670-675, 2008.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, p. 17-60, 2001.

BAYLET, A.; ROYER, S.; MARÉCOT, P.; TATIBOUET, J. M.; DUPREZ, D. High catalytic activity and stability of Pd doped hexaaluminate catalysts for the CH<sub>4</sub> catalytic combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, p. 237-247, 2008.

BENDONI, R.; MICCIO, F.; MEDRI, V.; LANDI, E. Chemical looping combustion using geopolymer-based oxygen carriers. **Chemical Engineering Journal**, v. 341, p. 187-197, 2018.

BERLIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering B**, v. 119, p. 105-118, 2005.

Bleam, W. F. Natural organic matter and humic colloids. **Soil and Environmental**, 2012.  
<https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/molecular-orbitals>

BLOOM, R.; HONDOW, N.; DUPONT, V.; TWING, M. V.; MILNE, S. J. Fibrous aluminosilicate catalyst support for hydrogen production by chemical looping steam reforming. **Energy Reports**, v. 4, p. 733-743, 2018.

BO, C.; LI, J. B.; H. Y. S.; DAI, J. H. Effect of precipitant on preparation of Ni-Co spinel oxide by coprecipitation method. **Materials Letters**, v. 58, n. 9, p. 1415-1418, 2004.

**BP Statistical Review of World Energy.**

Disponível em: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>. Acesso em 10 de dezembro de 2018 às 9 h.

BRAVKO, A. S.; SHIGAROV, A. B.; KIRILLOV, V. A.; KIREENKOV, V. V.; KUZIN, N. A.; SOBVANIN, V. A.; SNYTIKOV, P. V.; KHARTON, V. V. Methane partial oxidation over porous nickel monoliths: The effects of NiO-MgO loading on microstructural parameters and hot-spot temperature. **Materials Letters**, v. 236, p. 264-266, 2019.

BURCH, R.; CRITTLE, D. J.; HAYES, M. J. C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 47, p. 229-234, 1999.

CESAR, D. V.; BALDANZA, M. A. S.; HENRIQUES, C. A.; POMPEO, F.; SANTORI, G.; MÚNERA, J.; LOMBARDO, E.; SCHMAL, M.; CORNAGLIA, L.; NICHIO, N. Stability of Ni and Rh-Ni catalysts derived from hydrotalcitelike precursors for the partial oxidation of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 5616-5626, 2013.

CHEN, D.; HE, D.; LU, J.; ZHONG, L.; LIU, F.; LIU, J.; YU, J.; WAN, G.; HE, S.; LUO, Y. Investigation of the role of surface lattice oxygen and bulk lattice oxygen migration of cerium-based oxygen carriers: XPS and designed H<sub>2</sub>-TPR characterization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 218, p. 249-259, 2017.

CHEN, J.; ZHANG, X.; ARANDIYAN, H.; PENG, Y.; CHANG, H.; LI, J. Low temperature complete combustion of methane over cobalt chromium oxides catalysts. **Catalysis Today**, v. 201, p. 12-13, 2013.

CHOUDHARY, V. R.; RAJPUT, A. M.; PRABHAKAR, B.; MAMMAN, A. S. Partial oxidation of methane to CO and H<sub>2</sub> over nickel and/or cobalt containing ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> catalysts. **Fuel**, v. 77, n. 15, p. 1803-1807, 1998.

CHUN, S. M.; HONG, Y. C.; CHOI, D. H. Reforming of methane to syngas in a microwave plasma torch at atmospheric pressure. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 19, p. 221-229, 2017.

CHUNG, C.; POTTIMURTHY, Y.; XU, M.; HSIEH, T.-L.; XU, D.; ZHANG, Y.; CHEN, Y.-Y.; HE, P.; PICKARTS, M.; FAN, L.-S.; TONG, A. Fate of sulfur in coal-direct chemical looping systems. **Applied Energy**, v. 208, p. 678-690, 2017.

CIHLAR JR., J.; VRBA, R.; CASTKOVA, K.; CIHLAR, J. Effect of transition metal on stability and activity of La-Ca-M-(Al)-O (M = Co, Cr, Fe and Mn) perovskite oxides during partial oxidation of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 19920-19934, 2017.

CIMINO, S.; LISI, L.; ROSSI, S. D.; FATICANTI, M.; PORTA, P. Methane combustion and CO oxidation on LaAl<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskite-type oxide solid solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, n. 4, p. 397-406, 2003.

CIMINO, S.; NIGRO, R.; WEIDMANN, U.; HOLZNER, R. Catalytic combustion of methanol over La, Mn-hexaaluminate catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 1-7, 2015.

CLARIDGE, J. B.; GREEN, M. L. H.; TSANG, S. C.; YORK, A. P. E.; ASHCROFT, A. T.; BATTLE, P. D. A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas. **Catalysis Letters**, v. 22, p. 299-305, 1993.

CLARIDGE, J. B.; GREEN, M. L. H.; TSANG, S. C. Methane conversion to synthesis gas by partial oxidation and dry reforming over rhenium catalysts. **Catalysis Today**, v. 21, p. 455-460, 1994.

CLARIDGE, J. B.; YORK, A. P. E.; BRUNGS, A. J.; MARQUEZ-ALVAREZ, C.; SLOAN, J.; TSANG, S. C.; GREEN, M. L. H. New catalysts for the conversion of methane to synthesis gas: molybdenum and tungsten carbide. **Journal of Catalysis**, v. 180, p. 85-100, 1998.

COBO, I. C. **Influencia de la formulación perovskítica en catalizadores Pd-La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>BO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (com A' = Sr o Ba y B = Co o Mn) desarrollados para la eliminación de Nox en motores diésel.** Tese. Universidad del País Vasco, 2017.

CRUZ, R. M. G.; FALCÓN, H.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Role of bulk and surface structures of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides in methane combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 33, p. 45-55, 2001.

CUI, W.; LI, S.; WANG, D.; DENG, Y.; CHEN, Y. High reactivity and sintering resistance of CH<sub>4</sub> oxidation over modified Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Catalysis Communications**, v. 119, p. 86-90, 2019.

DAI, X.; CHENG, J.; LI, Z.; LIU, M.; MA, Y.; ZHANG, X. Reduction kinetics of lanthanum ferrite perovskite for the production of synthesis gas by chemical-looping methane reforming. **Chemical Engineering Science**, v. 153, p. 236-245, 2016.

DANTAS, S. C. **Produção de hidrogênio a partir da reforma de metano e etanol em catalisadores de níquel com suportes a base de CeO<sub>2</sub> e CeZrO<sub>2</sub>.** Tese. Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

DENG, G.; LI, K.; ZHANG, G.; GU, Z.; ZHU, X.; WEI, Y.; WANG, H. Enhanced performance of red mud-based oxygen carriers by CuO for chemical looping combustion of methane. **Applied Energy**, v. 253, 113534, 2019.

DING, C.; WANG, J.; JIA, Y.; AI, G.; LIU, S.; LIU, P.; ZHANG, K.; HAN, Y.; MA, X. Anti-coking of Yb-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in partial oxidation of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 10707-10718, 2016.

DING, Y.; WANG, S.; ZHANG, L.; CHEN, Z.; WANG, M.; WANG, S. A facile method to promote LaMnO<sub>3</sub> perovskite catalyst for combustion of methane. **Catalysis Communications**, v. 97, p. 88-92, 2017.

DOMINGOS, D.; SIMPLÍCIO, L. M. T.; ESTRELA, G. S.; PRAZERES, M. A. G.; BRANDÃO, S. T. Catalytic combustion of methane over PdO-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PdO-CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 167, p. 7-12, 2007.

DOMINGOS, D. **Avaliação dos catalisadores PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PdO/ZrO<sub>2</sub> depositados em monólitos cerâmicos**. Dissertação. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2008.

DUESO, C.; ORTIZ, M.; ABAD, A.; GARCÍA-LABIANO, F.; DIEGO, L. F.; GAYÁN, P.; ADÁNEZ, J. Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming. **Chemical Engineering Journal**, v. 188, p. 142-154, 2012.

EL-BOUSIFFI, M. A.; GUNN, D. J. A dynamic study of steam-methane reforming. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 50, p. 723-733, 2007.

ENGER, B. C.; LØDENG, R.; HOLMEN, A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 346, n. 1-2, p. 1-27, 2008.

ENGER, B. C.; LØDENG, R.; HOLMEN, A. Modified cobalt catalysts in the partial oxidation of methane at moderate temperatures. **Journal of Catalysis**, v. 262, p. 188-198, 2009.

**Ernst & Young**. Disponível em:

[https://www.ey.com/Publication/vwLUAssets/EY\\_Desenvolvimento\\_do\\_gas\\_natural\\_no\\_Brasil/%24FILE/Estudo\\_Gas\\_Web.pdf](https://www.ey.com/Publication/vwLUAssets/EY_Desenvolvimento_do_gas_natural_no_Brasil/%24FILE/Estudo_Gas_Web.pdf). Acesso em 02 de outubro de 2018 às 18 h.

ESTRELLA-GUTIÉRREZ, M. A.; LIZAMA-TZEC, F. I.; ARÉS-MUZIO, O.; OSKAM, G. Influence of a metallic nickel interlayer on the performance of solar absorber coatings based on black nickel electrodeposited onto copper. **Electrochimica Acta**, v. 213, p. 460-468, 2016.



FADIRAN, G.; ADEBUSUYI, A. T.; FADIRAN, D. Natural gas consumption and economic growth: Evidence from selected natural gas vehicle markets in Europe. **Energy**, v. 169, p. 467-477, 2019.

FAN, X.; LI, L.; JING, F.; LI, J.; CHU, W. Effects of preparation methods on  $\text{CoAlO}_x/\text{CeO}_2$  catalysts for methane catalytic combustion. **Fuel**, v. 225, p. 588-595, 2018.

FARAMAWY, S.; ZAKI, T.; SAKR, A. A.-E. Natural gas origin, composition, and processing: A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 34, p. 34-54, 2016.

FAROLDI, B. M.; LOMBARDO, E. A.; CORNAGLIA, L. M. Surface properties and catalytic behavior of Ru supported on composite  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 369, p. 15-26, 2009.

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  $\text{Pd/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, p. 183-192, 2008.

FENG, L. M.; JIANG, L. Q.; ZHU, M.; LIU, H. B.; ZHOU, X.; LI, C. H. Formability of  $\text{ABO}_3$  cubic perovskites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 967-974, 2008.

FERRI, D.; FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, p. 119-126, 1998.

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.

FIGEN, H. E.; BAYKARA, S. Z. Effect of ruthenium addition on molybdenum catalysts for syngas production via catalytic partial oxidation of methane in a monolithic reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, 1129-1138, 2018.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian, p. 335-342, 2007.

FORZATTI, P. Status and perspectives of catalytic combustion for gas turbines. **Catalysis Today**, v. 83, p. 3-18, 2003.

FRIBERG, I.; SADOKHINA, N.; OLSSON, L. Complete methane oxidation over Ba modified Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The effect of water vapor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 231, p. 242-250, 2018.

FRICK, V.; RYDÉN, M.; LEION, H. Investigation of Cu-Fe and Mn-Ni oxides as oxygen carriers for chemical-looping combustion. **Fuel Processing Technology**, v. 150, p. 30-40, 2016.

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

GAYÁN, P.; DUESO, C.; ABAD, A.; ADANEZ, J.; DIEGO, L. F.; GARCÍA-LABIANO, F. NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods. **Fuel**, v. 88, p. 1016-1023, 2009.

GONZÁLEZ-CALBET, J. M.; SAYAGUÉS, M. J.; VALLET-REGI, M. An electron diffraction study of new phases in the LaNiO<sub>3-x</sub> system. **Solid State Ionics**, v. 32/33, p. 721-726, 1989.

GUISNET, M.; CERQUEIRA, H. S.; FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Desativação e regeneração de catalisadores**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2008.

GUO, C.; ZHANG, J.; LI, W.; ZHANG, P.; WANG, Y. Partial oxidation of methane to syngas over BaTi<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v. 98, n. 4, p. 583-587, 2004.

HA, S. B.; CHO, P. S.; CHO, Y. H.; LEE, D.; LEE, J. H. Preparation of  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  fine powders by carbonate coprecipitation for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 1, p. 124-129, 2010.

HAN, S.; PARK, J.; SONG, S.; CHUN, K. M. Experimental and numerical study of detailed reaction mechanism optimization for syngas ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) production by non-catalytic partial oxidation of methane in a flow reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 8762-8771, 2010.

HE, F.; LI, X.; ZHAO, K.; HUANG, Z.; WEI, G.; LI, H. The use of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  perovskite-type oxides as oxygen carriers in chemical-looping reforming of methane. **Fuel**, v. 108, p. 465-473, 2013.

HORLYCK, J.; LAWREY, C.; LOVELL, E. C.; AMAL, R.; SCOTT, J. Elucidating the impact of Ni and Co loading on the selectivity of bimetallic NiCo catalysts for dry reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**, v. 352, p. 572-580, 2018.

HU, R.; DU, H.; ZHANG, H.; DU, Y.; ZHANG, J.; ZHOU, Q. Surface structure and catalytic performance of Sr-doped  $\text{La}_2\text{NiAlO}_6$  double perovskite catalysts for methane combustion. **Journal of Rare Earths**, v. 33, p. 1284-1292, 2015.

HUANG, J.; LIU, W.; HU, W.; METCALFE, I.; YANG, Y.; LIU, B. Phase interactions in Ni-Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  mixed oxide oxygen carriers for chemical looping applications. **Applied Energy**, v. 236, p. 635-647, 2019.

HUANG, Q.; LI, W.; LIN, Q.; ZHENG, X.; PAN, H.; PI, D.; SHAO, C.; HU, C.; ZHANG, H. Catalytic performance of Pd-Ni $\text{Co}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  in lean methane combustion at low temperature. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, p. 733-742, 2018.

HWANG, J. H.; SON, E. N.; LEE, R.; KIM, S. H.; BAEK, J. I.; RYU, H. J. A thermogravimetric study of  $\text{CoTiO}_3$  as oxygen carrier for chemical looping combustion. **Catalysis Today**, v. 303, p. 13-18, 2018.

International Energy Agency. **Natural Gas**. Disponível em: <  
<https://www.iea.org/topics/naturalgas/>> Acesso em: 02 de outubro de 2018 às 17 h.

ISHIDA, M.; ZHENG, D.; AKEHATA, T. Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis. **Energy**, v. 12, p. 147-154, 1987.

ISMAGILOV, I. Z.; MATUS, E. V.; KUZNETSOV, V. V.; MOTA, N.; NAVARRO, R. M.; YASHNIK, S. A.; PROSVIRIN, I. P.; KERZHENTSEV, M. A.; ISMAGILOV, Z. R.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen production by autothermal reforming of methane: Effect of promoters (Pt, Pd, Re, Mo, Sn) on the performance of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v. 481, p. 104-115, 2014.

JANG, B. W. L.; NELSON, R. M.; SPIVEY, J. J.; OCAL, M.; OUKACI, R.; MARCELIN, G. Catalytic oxidation of methane over hexaaluminates and hexaaluminate-supported Pd catalysts. **Catalysis Today**, v. 47, p. 103-113, 1999.

JAHANGIRI, A.; AGHABOZORG, H.; PAHLAVANZADEH, H. Effects of Fe substitutions by Ni in La-Ni-O perovskite-type oxides in reforming of methane with CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 10407-10416, 2013.

JING, D.; MATTISSON, T.; RYDEN, M.; HALLBERG, P.; HEDAYATI, A.; NOYEN, J. V.; SNIJKERS, F.; LYNDFELT, A. Innovative oxygen carrier materials for chemical-looping combustion. **Energy Procedia**, v. 37, p. 645-653, 2013.

JINGA, C.; BERGER, D.; MATEI, C.; JINGA, S.; ANDRONESCU, E. Characterization of BaMg<sub>1/3</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> ceramics obtained by a modified Pechini method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, n. 1-2, p. 239-243, 2010.

KADDECHE, D.; DJAIDJA, A.; BARAMA, A. Partial oxidation of methane on co-precipitated Ni-Mg/Al catalysts modified with copper or iron. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 15002-15009, 2017.

KAMADA, T.; NAKAMURA, H.; TEZUKA, T.; HASEGAWA, S.; MARUTA, K. Study on Combustion and ignition characteristics of natural gas components in a micro

flow reactor with a controlled temperature profile. **Combustion and Flame**, v. 161, p. 37-48, 2014

KARAKAYA, C.; KEE, R. J. Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 55, p. 60-97, 2016.

KAREMORE, A. L.; VAIDYA, P. D.; SINHA, R.; CHUGH, P. On the dry and mixed reforming of methane over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Influence of reaction variables on syngas production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 22963-22975, 2016.

KESHMARZI, M. K.; DARYAKENARI, A. A.; OMIDVAR, H.; JAVANBAKHT, M.; AHMADI, Z.; DELAUNAY, J.-J.; BADRNEZHAD, R. Pulsed electrophoretic deposition of nanographitic flake-nanostructured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> layers for efficient lithium-ion-battery anode. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 805, p. 924-933, 2019.

KHAN, M. N.; SHAMIM, T. Investigation of hydrogen production using chemical looping reforming. **Energy Procedia**, v. 61, p. 2034-2037, 2014.

KHINE, M. S. S.; CHEN, L.; ZHANG, S.; LIN, J.; JIANG, S. P. Syngas production by catalytic partial oxidation of methane over (La<sub>0.7</sub>A<sub>0.3</sub>)BO<sub>3</sub> (A= Ba, Ca, Mg, Sr, and B = Cr or Fe) perovskite oxides for portable fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 13300-13308, 2013.

KSEPKO, E. Perovskite-type Sr(Mn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> materials and their chemical-looping oxygen transfer properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 8126-8137, 2014.

KSEPKO, E. Perovskite Sr(Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)O<sub>3-δ</sub> materials for chemical looping combustion applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 9622-9634, 2018.

KOH, A. C. W.; CHEN, L.; LEONG, W. K.; JOHNSON, B. F. G.; KHIMYAK, T.; LIN, J. Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over

supported nickel–cobalt catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 725-730, 2007.

KUCHARCZYK, B.; OKAL, J.; TYLUS, W.; WINIARSKI, J.; SZCZYGIEL, B. The effect of the calcination temperature of LaFeO<sub>3</sub> precursors on the properties and catalytic activity of perovskite in methane oxidation. **Ceramics International**, v. 45, p. 2779-2788, 2019.

KWIECINSKA, B.; PUSZ, S. Pyrolytic carbon – Definition, classification and occurrence. **International Journal of Coal Geology**, v. 163, p. 1-7, 2016.

LAGO, R.; BINI, G.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Partial oxidation of methane to synthesis gas using LnCoO<sub>3</sub> perovskites as catalyst precursors. **Journal of Catalysis**, v. 167, p. 198-209, 1997.

LASSI, U. **Deactivation Correlations of Pd/Rh Three-way Catalysts Designed for Euro IV Emission Limits. Effect of Ageing Atmosphere, Temperature and Time.** Dissertation. Department of Process and Environmental Engineering. University of Oulu. 2003.

LI, G.; MAO, Y.; LI, L.; FENG, S.; WANG, M.; YAO, X. Solid solubility and transport properties of nanocrystalline (CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(BiO<sub>1.5</sub>)<sub>x</sub> by hydrothermal conditions. **Chem. Mater.**, v. 11, p. 1259-1266, 1999.

LI, T.; WANG, S. J.; YU, C. S.; MA, Y. C.; LI, K. L.; LIN, L. W. Direct conversion of methane to methanol over nano-[Au/SiO<sub>2</sub>] in [Bmim]Cl ionic liquid. **Applied Catalysis A: General**, v. 398, n. 1-2, p. 150-154, 2011.

LI, X.; LIU, Y.; DENG, J.; ZHANG, Y.; XIE, S.; ZHAO, X.; WANG, Z. 3DOM LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>-supported AuPd alloy nanoparticles: Highly active catalysts for methane combustion in a continuous-flow microreactor. **Catalysis Today**, v. 308, p. 71-80, 2018.

LIM, T. H.; CHO, S. J.; YANG, H. S.; ENGELHARD, M. H.; KIM, D. H. Effect of Co/Ni ratios in cobalt nickel mixed oxide catalyts on methane combustion. **Applied Catalysis A: General**, v. 505, p. 62-69, 2015.

LIMA, D. C. L. **Síntese e caracterização de perovskitas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  e  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$  para produção de gás de síntese a partir da reforma seca do metano.** Tese de doutorado. Universidade Federal da Bahia, 2013.

LIMA, S. M.; ASSAF. Síntese e caracterização de perovskitas  $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$  como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com  $\text{CO}_2$ . **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 298-303, 2007.

LIMA, S. M.; ASSAF, J. M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Structural features of  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$  mixed oxides and performance for the dry reforming of methane, **Applied Catalysis A: General**, v. 311, p. 94-104, 2006.

LIN, K.-Y. A.; CHEN, Y.-C.; LIN, Y.-F.  $\text{LaMnO}_3$  perovskites (M = Co, Cu, Fe and Ni) as heterogeneous catalyts for activating peroxy monosulfate in water. **Chemical Engineering Science**, v. 160, p. 96-105, 2017.

LIU, F.; SANG, Y.; MA, H.; LI, Z.; GAO, Z. Nickel oxide as an effective catalyts for catalytic combustion of methane. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 41, p. 1-6, 2017.

LÓPEZ-FONSECA, R.; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, C.; RIVAS, B.; GUTIÉRREZ-ORTIZ. Partial oxidation of methane to syngas on bulk  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  catalyts. Comparison with alumina supported nickel, platinum and rhodium catalyts. **Applied Catalysis A: General**, v. 437-438, p. 53-62, 2012.

LUISETTO, I.; TUTI, S.; BATTOCCHIO, C.; MASTRO, S. L.; SODO, A. Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO<sub>3</sub> content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance. **Applied Catalysis A: General**, v. 500, p. 12-22, 2015.

LUO, M.; YI, Y.; WNAG, S.; WANG, Z.; DU, M.; PAN, J.; WANG, Q. Review of hydrogen production using chemical-looping technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 3186-3214, 2018.

LUO, Z.; KRIZ, D. A.; MIAO, R.; KUO, C.-H.; ZHONG, W.; GUILD, C.; HE, J.; WILLIS, B.; DANG, Y.; SUIB, S. L.; NANDI, P. TiO<sub>2</sub> supported gold-palladium catalyst for effective syngas production from methane partial oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 554, p. 54-63, 2018.

LYNGFELT, A.; LINDERHOLM, C. Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels – status and recent progress. **Energy Procedia**, v. 114, p. 371-386, 2017.

MA, Y.; MA, Y.; ZHAO, Z.; HU, X.; YE, Z.; YAO, J.; BUCKLEY, C. E.; DONG, D. Comparison of fibrous catalysts and monolithic catalysts for catalytic methane partial oxidation. **Renewable Energy**, v. 138, p. 1010-1017, 2019.

MALUF, S. S.; ASSAF, E. M. Effects of the partial replacement of La by M (M= Ce, Ca and Sr) in La<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> perovskites on catalysis of the water-gas shift reaction. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19, p. 567-574, 2010.

MAGALHÃES, R. N. S. H. **Emprego de óxidos do tipo perovskita La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (M = Ce, Sr) na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (SELOX)**. Tese de doutorado. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

MANEERUNG, T.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. LaNiO<sub>3</sub> perovskite catalyst precursor for rapid decomposition of methane: Influence of temperature and presence of H<sub>2</sub> in feed stream. **Catalysis Today**, v. 171, p. 24-35, 2011.

MARTINELLI, D. M. H. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de LaNiO<sub>3</sub> não Suportados e Suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> para a Reforma a Vapor do Metano**. Dissertação de mestrado. Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.



MENDIARA, T.; GARCÍA-LABIANO, F.; ABAD, A.; GAYÁN, P.; DIEGO, L. F.; IZQUIERDO, M. T.; ADÁNEZ, J. Negative CO<sub>2</sub> emissions through the use of biofuels in chemical looping technology: A review. **Applied Energy**, v. 232, p. 657-684, 2018.

MICCIO, F.; BENDONI, R.; PIANCASTELLI, A.; MEDRI, V.; LANDI, E. Geopolymer composites for chemical looping combustion. **Fuel**, v. 225, p. 436-442, 2018.

MICKEVICIUS, S.; GREBINSKIJ, S.; BONDARENKA, V.; VENGALIS, B.; SLIUZIENE, K.; ORLOWSKI, B. A.; OSINNIY, V.; DRUBE, W. Investigation of epitaxial LaNiO<sub>3-x</sub> thin films by high-energy XPS. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 423, p. 107-111, 2006.

MIHAI, O.; CHEN, D.; HOLMEN, A. Chemical looping methane partial oxidation: The effect of the crystal size and O content of LaFeO<sub>3</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 293, p. 175-185, 2012.

MOHANTY, P.; PANT, K. K.; PARIKH, J.; SHARMA, D. K. Liquid fuel production from syngas using bifunctional CuO-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst mixed with MFI zeolite. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 600-608, 2011.

MORAL, A.; REYERO, I.; LORCA, J.; BIMBELA, F.; GANDÍA, L. M. Partial oxidation of methane to syngas using Co/Mg and Co/Mg-Al oxide supported catalysts. **Catalysis Today**, v. 333, p. 259-267, 2018.

MORALES, M.; ESPIELL, F.; SEGARRA, M. Performance and stability of La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> perovskite as catalyst precursor for syngas production by partial oxidation of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 6454-6461, 2014.

MOULIJN, J. A.; DIEPEN, A. E. v.; KAPTEIJN, F. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? **Applied Catalysis A: General**, v. 212, p. 3-16, 2001.

MUJEEBU, M. A. Hydrogen and syngas production by superadiabatic combustion – A review. **Applied Energy**, v. 173, p. 210-224, 2016.

NAJJAR, H.; LAMONIER, J.-F.; MENTRÉ, O.; GIRAUDON, J.-M.; BATIS, H. Combustion synthesis of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+\delta}$  tuning catalytic properties for methane deep oxidation. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, p. 1002-1016, 2013.

NGUYEN, T. H.; LAMACZ, A.; BEAUNIER, P.; CZAJKOWSKA, S.; DOMANSKI, M.; KRZTON, A.; LE, T. V.; DJÉGA-MARIADASSOU, 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  $\text{LaNiO}_3$  perovskite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152-153, p. 360-369, 2014.

NIE, L.; WANG, J.; TAN, Q. In-situ preparation of macro/mesoporous  $\text{NiO}/\text{LaNiO}_3$  perovskite composite with enhanced methane combustion performance. **Catalysis Communications**, v. 97, p. 1-4, 2017.

OEMAR, U.; ANG, M. L.; HEE, W. F.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. Perovskite  $\text{La}_x\text{M}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  catalyst for steam reforming of toluene: Crucial role of alkaline Earth metal at low steam condition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148-149, p. 231-242, 2014.

OGUNNIRAN, K. O.; MURUGADOSS, G.; THANGAMUTHU, R.; PERIASAMY, P. All inorganic based  $\text{Nd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{FeO}_3$  perovskite for Li-ion battery application: Synthesis, structural and morphological investigation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 766, p. 1014-1023, 2018.

OLIVEIRA, A. A. S.; MEDERIROS, R. L. B. A.; FIGUEREDO, G. P.; MACEDO, H. P.; BRAGA, R. M.; MAZIVIERO, F. V.; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A.; VIEIRA, M. M. One-step synthesis of  $\text{LaNiO}_3$  with chitosan for dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 9696-9704, 2018.

OSMAN, M.; ZAABOUT, A.; SCHALK, C.; AMINI, S. Internally circulating fluidized-bed reactor for syngas production using chemical looping reforming. **Chemical Engineering Journal**, 2018.

OZAWA, Y.; TOCHIHARA, Y.; NAGAI, M.; OMI, S. PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in catalytic combustion of methane: stabilization and deactivation. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 671-677, 2003.

PAN, Y.; XU, H.; CHEN, T.; GE, W.; YANG, C.; WU, M. Synthesis and red luminescence of Pr<sup>3+</sup>-doped CaTiO<sub>3</sub> nanophosphor from polymer precursor. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 174, p. 69-73, 2003.

PARK, J.-H.; AHN, J.-H.; SIM, H.-I.; SEO, G.; HAN, H. S.; SHIN, C.-H. Low-temperature combustion of methane using PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Influence of crystalline phase of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. **Catalysis Communications**, v. 56, p. 157-163, 2014.

PECCHI, G.; REYES, P.; ZAMORA, R.; CAMPOS, C. Effect of the preparation method on the catalytic activity of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> perovskite-type oxides. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 420-427, 2008.

PECCHI, G.; JILIBERTO, M. G.; BULJAN, A.; DELGADO, E. J. Relation between defects and catalytic activity of calcium doped LaFeO<sub>3</sub> perovskite. **Solid State Ionics**, v. 187, p. 27-32, 2011.

PELÁEZ, R.; BRYCE, E.; MARÍN, P.; ORDÓÑEZ, S. Catalyst deactivation in the direct synthesis of dimethyl ether from syngas over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mechanical mixture. **Fuel Processing Technology**, v. 179, p. 378-386, 2018.

PELEGRIN, D. C. **Oxidação parcial catalítica do metano para produção de gás de síntese utilizando catalisadores suportados em fibras de FeCrAlloy**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981-2017, 2001.

PENG, C.; RAO, C.; JI, Y.; ZHANG, L.; LIU, W.; WANG, X.; XU, X.; WANG, Z.; ZHANG, N.; PENG, H. Double-shelled hollow LaNiO<sub>3</sub> nanocage as nanoreactors with

remarkable catalytic performance: Illustrating the special morphology and performance relationship. **Molecular Catalysis**, v. 455, p. 57-67, 2018.

PEREÑÍGUEZ, R.; GONZÁLEZ-DELACRUZ, V. M.; HOLGADO, J. P.; CABALLERO, A. Synthesis and characterization of a  $\text{LaNiO}_3$  perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, p. 346-353, 2010.

PHUAKPUNK, K.; CHALERMSINSUWAN, B.; PUTIVISUTISAK, S.; ASSABUMRUNGRAT, S. Parametric study of hydrogen production via sorption enhanced steam methane reforming in a circulating fluidized bed riser. **Chemical Engineering Science**, v. 192, p. 1041-1057, 2018.

PIETRI, E.; BARRIOS, A.; GONZALEZ, O.; GOLDWASSER, M. R.; PÉREZ-ZURITA, M. J.; CUBEIRO, M. L.; GOLDWASSER, J.; LECLERCQ, L.; LECLERCQ, G.; GINGEMBRE, L. Perovskites as catalysts precursors for methane reforming: Ru based catalysts. **Studies in Surface Science and catalysis**, v. 136, p. 381-386, 2001.

PIRES, T. S.; CRUZ, M. E.; COLAÇO, M. J.; ALVES, M. A. C. Application of nonlinear multivariable model predictive control to transient operation of a gas turbine and  $\text{NO}_x$  emissions reduction. **Energy**, v. 149, p. 341-353, 2018.

PROTASOVA, L.; SNIJKERS, F. Recent developments in oxygen carrier materials for hydrogen production via chemical looping processes. **Fuel**, v. 181, p. 75-93, 2016.

PUDUKUDY, M.; YAAKOB, Z.; AKMAL, Z. S. Direct decomposition of methane over SBA-15 supported Ni, Co and Fe based bimetallic catalysts. **Applied Surface Science**, v. 330, p. 418-430, 2015.

RIDA, K.; PEÑA, M. A.; SASTRE, E.; MARTÍNEZ-ARIAS, A. Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of  $\text{LaNiO}_3$  perovskite prepared by Pechini method. **Journal of Rare Earths**, v. 30, p. 210-216, 2012.

RYDÉN, M.; LYNGFELT, A.; MATTISSON, T.; CHEN, D. Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming;  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  perovskites and mixed-metal oxides of NiO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 21-36, 2008.

ROBERT, R.; BOCHER, L.; TROTTMANN, M.; RELLER, A.; WEIDENKAFF, A. Synthesis and high-temperature thermoelectric properties of Ni and Ti substituted  $\text{LaCoO}_3$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, p. 3893-3899, 2006.

RODRIGUES, L. M. T. S. **Obtenção do Hidrogênio a partir do Gás Natural: Estudo de Mecanismo**. Tese. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2009.

RODRIGUES, L. M. T. S.; SILVA, R. B.; ROCHA, M. G. C.; BARGIELA, P.; NORONHA, F. B.; BRANDÃO, S. T. Partial oxidation of methane on Ni and Pd catalysts: Influence of active phase and  $\text{CeO}_2$  modification. **Catalysis Today**, v. 197, p. 137-143, 2012.

ROSA, L. C. **Estudo de Viabilidade Econômica das Formas de Aproveitamento do Gás Natural**. Dissertação de mestrado. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

ROSENO, K. T. C.; BRACKMANN, R.; SILVA, M. A.; SCHMAL, M. Investigation of  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  perovskites as catalyst precursors for syngas production by partial oxidation of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 18178-18192, 2016.

RUSSO, N.; FINO, D.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. Studies on the redox properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion. **Journal of Catalysis**, v. 229, p. 459-469, 2005.

RYU, H.-J.; LIM, N.-Y., BAE, D.-H.; JIN, G.-T. Carbon deposition characteristics and Regenerative ability of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 20, p. 157-162, 2003.

SANTOS, M. S. **Síntese e aplicação de precursores catalíticos tipo perovskita na obtenção do gás de síntese a partir do gás natural**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2014.

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

SARIBOGA, V.; ÖKSÜZÖMER, F. The investigation of active Ni/YSZ interlayer for Cu-based direct-methane solid oxide fuel cells. **Applied Energy**, v. 93, p. 707-721, 2012.

SARNECKI, A.; ADAMSKI, P.; ALBRECHT, A.; KOMOROWSKA, A.; NADZIEJKO, M.; MOSZYNSKI, D. XPS study of cobalt-ceria catalysts for ammonia synthesis – The reduction process. **Vacuum**, v. 155, p. 434-438, 2018.

SHAHHOSSEINI, H. R.; SAEIDI, S.; NAJARI, S.; GALLUCCI, F. Comparison of conventional and spherical reactor for the industrial auto-thermal reforming of methane to maximize synthesis gas and minimize CO<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 19798-19809, 2017.

SILVA, C. R. B.; CONCEIÇÃO, L.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M. Partial oxidation of methane over Ni-Co perovskite catalysts. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 7, p. 665-668, 2011.

SIMPLÍCIO, L. M. T. **Aplicação de catalisadores e paládio suportado em alumina na combustão catalítica o metano**. Dissertação. Universidade Federal da Bahia, 2005.

SIMPLÍCIO, L. M. T.; BRANDÃO, S. T.; DOMINGOS, D.; BOZON-VERDURAZ, F.; SALES, E. A. Catalytic combustion of methane at high temperatures: Cerium effect on PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, p. 2-7, 2009.

SINGHA, R. K.; SHUKLA, A.; YADAV, A.; KONATHALA, S.; BAL, R. Effect of metal-support interaction on activity and stability of Ni-CeO<sub>2</sub> catalyst for partial oxidation of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 473-488, 2017.

SONG, Q.; XIAO, R.; DENG, Z.; SHEN, Z.; ZHANG, M. Reactivity of a CaSO<sub>4</sub>-oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane in a fixed bed reactor. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, p. 592-602, 2009.

SONG, T.; SHEN, L. Review of reactor for chemical looping combustion of solid fuels. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 76, p. 92-110, 2018.

SONG, X.; DONG, X.; YIN, S.; WANG, M.; LI, M.; WANG, H. Effects of Fe partial substitution of La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/LaNiO<sub>3</sub> catalyst precursors prepared by wet impregnation method for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 526, p. 132-138, 2016.

SOUSA, V. P. **Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Pt-Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Efeito das condições de síntese e do teor da Pt nas propriedades de oxi-redução, estruturais e catalíticas.** Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2011.

STEGE, W. P.; CADÚS, L. E.; BARBERO, B. P. La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> perovskites as catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. **Catalysis Today**, v. 171, p. 53-57, 2011.

STEIGER, P.; ALXNEIT, I.; FERRI, D. Nickel incorporation in perovskite-type metal oxides – Implications on reducibility. **Acta Materialia**, v. 164, p. 568-576, 2019.

SU, J.; ZHANG, Z.; FU, D.; LIU, D.; XU, X.-C.; SHI, B.; WANG, X.; SI, R.; JIANG, Z.; XU, J.; HAN, Y.-F. Higher alcohols synthesis from syngas over CoCu/SiO<sub>2</sub> catalysts: Dynamic structure and the role of Cu. **Journal of Catalysis**, v. 336, p. 94-106, 2016.

SWAAN, H. M.; ROUANET, R.; WIDYANANDA, P.; MIRODATOS, C. Partial oxidation of methane over nickel-and cobalt-based catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 107, p. 447-453, 1997.

TANABE, E. Y. **Óxidos do tipo perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO**. Dissertação. Universidade de São Paulo, 2006.

TANG, M.; XU, L.; FAN, M. Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review. **Applied Energy**, v. 151, p. 143-156, 2015.

TAUFIQ-YAP, Y.; SUDARNO; RASHID, U.; ZAINAL, Z. CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> supported nickel catalysts for dry reforming of methane toward syngas production. **Applied Catalysis A: General**, v. 468, p. 359-369, 2013.

THEVENIN, P. O.; POCOROBA, E.; PETTERSSON, L. J.; KARHU, H.; VÄYRYNEN, I. J.; JÄRAS, S. G. Characterization and Activity of Supported Palladium Combustion Catalysts, **Journal of Catalysis**, v. 207, p. 139-149, 2002.

TONIOLO, F. S. **Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para a Geração de Gás de Síntese**. Tese. Instituto Alberto Luiz Coimbra, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

TONIOLO, F. S.; MAGALHÃES, R. N. S. H.; PEREZ, C. A. C.; SCHMAL, M. Structural investigation of LaCoO<sub>3</sub> and LaCoCuO<sub>3</sub> perovskite-type oxides and the effect of Cu on coke deposition in the partial oxidation of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117-118, p. 156-166, 2012.

TORO, R. D.; HERNÁNDEZ, P.; DÍAZ, Y.; BRITO, J. L. Synthesis of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> perovskites nanocrystals by Pechini sol-gel method. **Materials Letters**, v. 107, p. 231-234, 2013.

TOSO, A.; COLUSSI, S.; PADIGAPATY, S.; LEITENBURG, C.; TROVARELLI, A. High stability and activity of solution combustion synthesized Pd-based catalysts for methane combustion in presence of water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 230, p. 237-245, 2018.

TSYGANOK, A. I.; TSUNODA, T.; HAMAKAWA, S.; SUZUKI, K.; TAKEHIRA, K.; HAYAKAWA, T. Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-



containing Mg-Al layered Double hydroxides. **Journal of Catalysis**, v. 213, p. 191-203, 2003.

VALDERRAMA, G.; GOLDWASSER, M. R.; PIETRI, E.; PÉREZ-ZURITA, M. J.; CUBEIRO, M. L.; NAVARRO, C. U. Caracterización de perovskitas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  y  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{NiO}_{4-\delta}$  obtenidos a partir del método de auto-combustión. **Interciência**, v. 30, n. 6, 2005.

VALDERRAMA, G.; GOLDWASSER, M. R.; NAVARRO, C. U.; TATIBOUËT, J. M.; BARRAULT, J.; DUPEYRAT-BATIOT, C.; MARTÍNEZ, F. Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 785-791, 2005.

VALDERRAMA, G.; KIENNEMANN, A.; GOLDWASSER, M. R. Dry reforming of  $\text{CH}_4$  over solid solutions of  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ . **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 142-148, 2008.

VELASCO, J. A. **Catalytic partial oxidation of methane over nickel and ruthenium based catalysts for GTL applications**. Thesis. KTH Royal Institute of Technology. 2015

WANG, F.; LI, W. Z.; LIN, J. D.; CHEN, Z. Q.; WANG, Y. Crucial support effect on the durability of Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for partial oxidation of methane to syngas. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 231, p. 292-298, 2018.

WANG, Y.; ZHENG, Y.; WANG, Y.; LI, K.; WANG, Y.; JIANG, L.; ZHU, X.; WEI, Y.; WANG, H. Syngas production modified by oxygen vacancies over CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CuO oxygen carrier via chemical looping reforming of methane. **Applied Surface Science**, v. 481, p. 151-160, 2019.

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

XU, P.; ZHAO, X.; ZHANG, X.; BAI, L.; CHANG, H.; LIU, Y.; DENG, J.; GUO, G.; DAI, H. Three-dimensionally ordered microporous LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>-supported Pd

nanocatalysts highly active for methane combustion. **Molecular Catalysis**, v. 439, p. 200-210, 2017.

XU, Y.; HARIMOTO, T.; WANG, L.; HIRANO, T.; KUNIEDA, H.; HARA, Y.; MIYATA, Y. Effect of steam and hydrogen treatments on the catalytic activity of pure Ni honeycomb for methane steam reforming. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 129, p. 63-70, 2018.

XU, P.; ZHANG, X.; ZHAO, X.; YANG, J.; HOU, Z.; BAI, L.; CHANG, H. Preparation, characterization, and catalytic performance of PdPt/3DOM LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> for the combustion of methane. **Applied Catalysis A, General**, v. 562, p. 284-293, 2018.

YANG, E.-H.; NOH, Y. S.; HONG, G. H.; MOON, D. J. Combined steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane over La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite oxides. *Catalysis Today*, v. 299, p. 242-250, 2018.

YANG, J.; GUO, Y. Nanostructured perovskite oxides as promising substitutes of noble metals catalysts for catalytic combustion of methane. **Chinese Chemical Letters**, v. 29, p. 252-260, 2018.

YIN, F.; JI, S.; WU, P.; ZHAO, F.; LI, C. Preparation, characterization, and methane total oxidation of AAAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and AMAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> hexaaluminate catalysts prepared with urea combustion method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 294, 27-36, 2008.

YU, Q.; WANG, C.; LI, X.; LI, Z.; WANG, L.; ZHANG, Q.; WU, G.; LI, Z. Engineering an effective MnO<sub>2</sub> catalyst from LaMnO<sub>3</sub> for catalytic methane combustion. **Fuel**, v. 239, p. 1240-1245, 2019.

YU, Z.; YANG, Y.; YANG, S.; ZHANG, Q.; ZHAO, J.; FANG, Y.; HAO, X.; GUAN, G. Iron-based oxygen carriers in chemical looping conversions: A review. **Carbon Resources Conversion**, v. 2, p. 23-34, 2019.

ZANOTELI, K.; FREITAS, J. C. C.; SILVA, P. R. N. Estudo de catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz na reforma de metano com dióxido de carbono

visando a produção de hidrogênio e gás de síntese. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1657-1662, 2014.

ZAKARIA, Z.; KAMARUDIN, S. K. Direct conversion Technologies of methane to metanol: Na overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 250-261, 2016.

ZHANG, X.; YANG, C.; ZHANG, Y.; XU, Y.; SHANG, S.; YIN, Y. Ni-Co catalyst derived from layered double hydroxides for dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 16115-16126, 2015.

ZHAO, K.; HE, F.; HUANG, Z.; ZHENG, A.; LI, H.; ZHAO, Z.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  perovskites as oxygen carriers for the partial oxidation of methane to syngas. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, p. 1196-1205, 2014.

ZHENG, Y.; LIU, Y.; ZHOU, H.; HUANG, W.; PU, Z. Complete combustion of methane over  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts: Influence of pH values. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 734, p. 112-120, 2018.

ZHENG, Y.; LI, K.; WANG, H.; TIAN, D.; WANG, Y.; ZHU, X.; WEI, Y.; ZHENG, M.; LUO, Y. Designed oxygen carriers from macroporous  $\text{LaFeO}_3$  supported  $\text{CeO}_2$  for chemical looping reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 51-63, 2017.

ZHU, Q.; ZHANG, B.; ZHAO, J.; JU, S.; YANG, J.; WANG, WANG, H. The effect of secondary metal on  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst for the partial oxidation of methane to syngas. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, p. 199-205, 2004.