



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

Thiago Anastacio da Silva

***Avaliação de parâmetros da Oxi-CO₂ utilizando perovskitas
do tipo LaNiO₃***

Salvador

2019

THIAGO ANASTACIO DA SILVA

Avaliação de parâmetros da Oxi-CO₂ utilizando perovskitas do tipo LaNiO₃

Dissertação submetida ao programa de pós-graduação em Química, do Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Inorgânica.

Orientador(a): Prof.^a Dr.^a Lílian Maria Tosta
Simplício Rodrigues

Salvador

2019

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

Anastacio da Silva, Thiago
Avaliação de parâmetros da Oxi-CO2 utilizando
perovskitas do tipo LaNiO3 / Thiago Anastacio da
Silva. -- Salvador, 2019.
126 f. : il

Orientador: Lílian Maria Tosta Simplicio Rodrigues.
Dissertação (Mestrado - Química) -- Universidade
Federal da Bahia, UFBA, 2019.

1. Catálise. 2. Gás de Síntese. 3. Perovskitas. 4.
Temperatura. 5. Oxigênio. I. Tosta Simplicio
Rodrigues, Lílian Maria. II. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

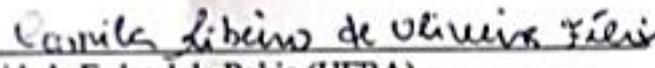
THIAGO ANASTACIO DA SILVA

"AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DA Oxi-CO2 UTILIZANDO PEROVSKITAS DO TIPO LaNiO3"

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

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

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

Prof. Dr. Camila Ribeiro de Oliveira Félix  _____
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Instituto Federal da Bahia

Salvador, 05 de julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

Mais um ciclo se encerra! Agradeço imensamente a minha família, por serem tão maravilhosos e me apoiarem em tudo que faço. Vocês são, sem dúvida, minha fonte de força. Mãe, vó, Duti, Tios, Tias, primos/irmãos, primas/irmãs, essa conquista é nossa. Agradeço a Deus por ter me concedido oportunidades maravilhosas em minha vida e ter me dado forças para conseguir sair vitorioso das batalhas enfrentadas até aqui.

Um agradecimento especial a minha orientadora Prof Dra Lílian Simplício, que desde o início da graduação me acolheu e se tornou minha mãe na ciência, me apresentando a esta prática de uma forma diferente da qual eu estava acostumado a perceber. Ao Grupo de Catálise e Polímeros, e todos os seus participantes pela ajuda e disposição para sempre dar o nosso melhor, principalmente a Breno, Talita, Danillo, Iana e Denilson. Sou muito grato a Prof Dra Soraia Brandão, minha outra mãe na ciência, por todo aprendizado e experiências vividas.

A todos os mestres responsáveis pela minha formação, em todos os ciclos de minha vida, seja ensino fundamental, médio, graduação e pós-graduação. Vocês foram de enorme importância e sou eternamente grato por me ajudarem a trilhar esse caminho e ter me tornado o pesquisador que sou hoje.

Não podia deixar de agradecer aos meus alicerces, os irmãos e irmãs que escolheram andar ao meu lado, meus amigos. Aqui estendo o conceito de amigo à família, porque realmente é isso que para mim vocês representam. Muito obrigado por estarem comigo nos momentos bons e ruins, me incentivarem, me aguentarem quando eu estava cheio de dúvidas e reclamações. Enfim, eu não sei o que faria sem esse apoio e, realmente, amo muito vocês.

Enfim, um muito obrigado a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste sonho. Que um novo ciclo se inicie. Em frente!

*“Não sabendo que era
impossível, ele foi lá e fez.”
Mark Twain*

RESUMO

A produção de gás de síntese foi estudada aplicando catalisadores LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$, sintetizados pela rota dos citratos, com o objetivo de contrastar as performances catalíticas, baseadas nas substituições feitas na estrutura, avaliando-os na reação catalítica da reforma seca do metano em presença de oxigênio (Oxi- CO_2). Os materiais sintetizados foram caracterizados por técnicas de difração de raios-x (DRX) das amostras calcinadas, reduzidas e pós-teste catalítico, análise termogravimétrica (TG/DTG), determinação da área superficial específica pelo método BET, redução com H_2 a temperatura programada (TPR), reação superficial a temperatura programada (TPSR) e oxidação a temperatura programada (TPO) pós teste-catalítico, além de serem testados na reação por teste catalítico com duração de 20h. Verifica-se então que a substituição com Ce na estrutura da LaNiO_3 proporciona os melhores resultados de desempenho catalítico e menor deposição de coque, impedindo a desativação do catalisador no processo estudado. Posteriormente foi realizada uma análise para encontrar a temperatura ideal para condução da reação, verificando o efeito da temperatura sobre a atividade, seletividade e resistência à desativação por deposição de coque. Os testes foram realizados em três temperaturas distintas de 600 a 800°C, com incrementos de 100°C, e os resultados obtidos indicaram que o sistema catalítico se mostrou sensível à variação de temperatura, apresentando os melhores resultados a temperatura de 800°C, na qual se tornam desfavorecidas a ocorrência de algumas reações paralelas, que interferem negativamente no processo. Por fim, foi realizada uma análise das vantagens em se utilizar a Oxi- CO_2 em detrimento de reformas mais simples, como por exemplo a DRM, concluindo que a Oxi- CO_2 , produz as melhores respostas de atividade, seletividade e resistência à deposição de coque, em função da adição de oxigênio na reação.

Palavras-chave: Gás de Síntese. Perovskitas. Temperatura, Oxigênio.

ABSTRACT

Carbon dioxide reforming of methane to syngas production was studied employing LaNiO₃-based perovskite catalysts (LaNiO₃, LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃ e La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃), synthesized by the citrate route, objectifying contrast the catalytic performances based on substitutions in the perovskite structure, evaluating them in the catalytic reaction of the dry reform of methane in the presence of oxygen. The catalysts were characterized by TGA/DTG, XRD, TPR-H₂, TPSR, TPO, specific surface area by the BET method, besides being tested in the reaction for 20h. It being verified that the substitution with Ce in the structure of LaNiO₃ provides conversions and selectivities similar to perovskite in its reference state, but La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ is more viable than the others because presented the highest resistance to coke deactivation in the studied process, this being an effect comes from the addition of cerium which provides a greater stability to the structure. Afterwards, an analysis was performed to find the ideal temperature to conduct the reaction, verifying the effect of temperature on the activity, selectivity and resistance to deactivation by deposition of coke. The tests were performed at three different temperatures of 600 to 800°C, with increments of 100°C, and the results indicated that the catalytic system was sensitive to temperature variation, presenting the best results at 800°C, in which the occurrence of some parallel negative reactions to the process becomes disadvantaged. Finally, an analysis was made of the advantages of using Oxi-CO₂ in favor of simpler reforms, such as DRM, concluding that Oxi-CO₂ produces the best activity responses, selectivity and resistance to coke deposition, due to the addition of oxygen in the reaction.

Keywords: Syngas. Perovskite. Temperature, Oxygen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Projeções da população mundial, ONU, revisões 2015 e 2017.....	20
Figura 2. Projeções da população Brasileira, Segundo ONU (revisões 2015 e 2017) e IBGE (revisão 2013).....	21
Figura 3. Oferta Interna de energia elétrica, por fonte (%). Ministério de Minas e Energia - MME, Fev/2016.....	21
Figura 4. Processos de reforma para a produção de H ₂ /CO a partir do gás natural.....	23
Figura 5. Comparação de carbonos residuais formados em reações catalíticas;(a) Decomposição do metano, (b) Reação de Boudouard, (c) Refoma seca do metano. (JANG, 2019)	25
Figura 6. Etapas de uma reação catalítica heterogênea. Fonte: Adaptado de HILL (1977)	32
Figura 7. Estrutura ideal dos óxidos perovskita, estando o cátion A no centro da célula cúbica, (sítios dodecaédricos) e o cátion B no centro dos octaedros, estando os ânions oxigênio nos vértices desta estrutura. Fonte: Adaptado de Almeida (2011).....	35
Figura 8. Sucessivos ciclos de redução e oxidação de perovskitas. Fonte: Adaptado de Silva (2011)	36
Figura 9. Diagrama do mecanismo proposto para a formação do complexo polimerizado. Fonte: Adaptado de Vante (2002).....	39
Figura 10. Esquema de síntese da LaNiO ₃	47
Figura 11. Esquema de síntese da La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃	48
Figura 12. Esquema de síntese da LaNi _{0,7} Fe _{0,3} O ₃	49
Figura 13. Unidade reacional Microactivity XS15 acoplada ao GC-2014 da Shimadzu usada nos testes catalíticos de longa duração (20h).....	52
Figura 14. Curvas termogravimétricas de decomposição do precursor LaNiO ₃	56
Figura 15. Curvas termogravimétricas de decomposição do precursor La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃	58
Figura 16. Curvas termogravimétricas de decomposição do precursor LaNi _{0,7} Fe _{0,3} O ₃	58
Figura 17. Difrátogramas das amostras sintetizadas, após calcinação.....	59

Figura 18. Difrátogramas da LaNiO_3 , antes e depois de ser submetida a processo redutivo com H_2	62
Figura 19. Difrátogramas da $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, antes e depois de ser submetida a processo redutivo com H_2	63
Figura 20. Difrátogramas da $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$, antes e depois de ser submetida a processo redutivo com H_2	63
Figura 21. Perfis de TPR- H_2 das amostras.....	65
Figura 22. Reação em fase homogênea da Oxi- CO_2 em função da temperatura. Fluxo de reagentes de 40 mLmin^{-1} de CH_4 , 20 mLmin^{-1} de CO_2 e 10 mLmin^{-1} de O_2	69
Figura 23. Perfil de TPSR da LaNiO_3 . Fluxo de reagentes: 40 mLmin^{-1} de CH_4 , 20 mLmin^{-1} de CO_2 e 10 mLmin^{-1} de O_2	70
Figura 24. Perfil de TPSR da $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$. Fluxo de reagentes: 40 mLmin^{-1} de CH_4 , 20 mLmin^{-1} de CO_2 e 10 mLmin^{-1} de O_2	71
Figura 25. Perfil de TPSR da $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$. Fluxo de reagentes: 40 mLmin^{-1} de CH_4 , 20 mLmin^{-1} de CO_2 e 10 mLmin^{-1} de O_2	72
Figura 26. Conversão de CH_4 das amostras estudadas, resultante do teste catalítico de longa duração na Oxi- CO_2 (700°C).	73
Figura 27. Conversão de CO_2 das amostras estudadas, resultante do teste catalítico de longa duração na Oxi- CO_2 (700°C).	74
Figura 28. Seletividade a H_2 das amostras estudadas, resultante do teste catalítico de longa duração na Oxi- CO_2 (700°C).	76
Figura 29. Seletividade a CO das amostras estudadas, resultante do teste catalítico de longa duração na Oxi- CO_2 (700°C).....	77
Figura 30. Perfil de TPO pós teste catalítico das amostras.....	79
Figura 31. Conversão de CH_4 da LaNiO_3 em diferentes temperaturas (600°C , 700°C e 800°C).....	81
Figura 32. Conversão de CH_4 da $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ em diferentes temperaturas (600°C , 700°C e 800°C).....	82
Figura 33. Conversão de CO_2 da LaNiO_3 em diferentes temperaturas (600°C , 700°C e 800°C).....	82
Figura 34. Conversão de CO_2 da $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ em diferentes temperaturas (600°C , 700°C e 800°C).....	83

Figura 35. Seletividade a H ₂ da LaNiO ₃ em diferentes temperaturas (600°C, 700°C e 800°C).....	85
Figura 36. Seletividade a CO da LaNiO ₃ em diferentes temperaturas (600°C, 700°C e 800°C).....	86
Figura 37. Seletividade a H ₂ da La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ em diferentes temperaturas (600°C, 700°C e 800°C).....	86
Figura 38. Seletividade a CO da La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ em diferentes temperaturas (600°C, 700°C e 800°C).....	87
Figura 39. Perfil de TPO pós teste catalítico da LaNiO ₃ nas diferentes temperaturas.....	89
Figura 40. Perfil de TPO pós teste catalítico da La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ nas diferentes temperaturas.....	90
Figura 41. Conversão de CH ₄ da LaNiO ₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO ₂	93
Figura 42. Conversão de CH ₄ da La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO ₂	93
Figura 43. Conversão de CO ₂ da LaNiO ₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO ₂	94
Figura 44. Conversão de CO ₂ da La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO ₂	94
Figura 45. Seletividade a H ₂ da LaNiO ₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO ₂	96
Figura 46. Seletividade a H ₂ da La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO ₂	96
Figura 47. Seletividade a CO da LaNiO ₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO ₂	97
Figura 48. Seletividade a CO da La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO ₂	97
Figura 49. Perfil de TPO pós teste catalítico das amostras.....	100
Figura 50. Difrátogramas da LaNiO ₃ antes e depois do teste catalítico.....	102
Figura 51. Difrátogramas da La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ , antes e depois do teste catalítico.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tamanho médio dos cristais de óxido de níquel e níquel metálico dos catalisadores.....	65
Tabela 2. Área superficial específica dos catalisadores (Método BET).	68
Tabela 3. Razão H ₂ /CO das amostras testadas, encontrada no final do teste catalítico de 20h.....	78
Tabela 4. Área Integrada do sinal de CO ₂ obtido no TPO pós teste catalítico (u.a.).....	79
Tabela 5. Resultados de conversão, seletividade e razão H ₂ /CO para as amostras testadas em diferentes temperaturas.....	88
Tabela 6. Área Integrada do sinal de CO ₂ obtido no TPO pós teste catalítico nas diferentes temperaturas (u.a.).	91
Tabela 7. Resultados de conversão, seletividade e razão H ₂ /CO para as amostras LaNiO ₃ e La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ testadas na Oxi-CO ₂ e na DRM.....	98
Tabela 8. Área Integrada do sinal de CO ₂ obtido no TPO pós teste catalítico para a LaNiO ₃ e La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ (u.a.).....	100
Tabela 9. Tamanho médio dos cristais de níquel metálico dos catalisadores antes e pós teste catalítico. (LaNiO ₃ - DRX pós teste na Oxi-CO ₂ / La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ - DRX pós teste na DRM).....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BET – Medida de área superficial pelo método B.E.T.

DRM – Reforma Seca do Metano

DRX – Difração de raios-X

DTG – Termogravimetria Derivada

Oxi-CO₂ – Combinação das reformas seca e oxidação parcial

POM – Oxidação Parcial do Metano

rWGS – reação reversa de deslocamento gás-água

TG – Termogravimetria

TPO – Oxidação à temperatura programada

TPR – Redução à temperatura programada

TPSR – Reação superficial à temperatura programada

WGS – reação de deslocamento gás-água

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1. REVISÃO DA LITERATURA	19
1.1 Demanda Energética Atual	20
1.2 Gás de Síntese	22
1.3 A Reforma do Metano	23
1.3.1 Reforma Seca do Metano	24
1.3.2 Oxidação Parcial do Metano	26
1.3.3 Reforma Seca do Metano em Presença de O ₂	27
1.4 Influência de Parâmetros Reacionais	29
1.5 Catálise Heterogênea	31
1.5.1 Catalisadores em Processos de Reforma	33
1.5.2 Óxidos Mistos do tipo Perovskita	34
1.5.2.1 Estrutura e Estabilidade	34
1.5.2.2 Rotas Sintéticas	37
1.5.2.3 Precursor Catalítico	40
2. OBJETIVOS	44
3.1 Objetivo Geral	45
3.2 Objetivos Específicos	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 Preparação dos Precursores Catalíticos	47
3.2 Caracterização dos Precursores	49
3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA e DTG)	49
3.2.2 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)	50
3.2.3 Caracterização por Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (TPR-H ₂)	51
3.2.4 Caracterização por Área Superficial Específica (Método B.E.T.)	51
3.2.5 Caracterização por Oxidação a Temperatura Programada (TPO)	51
3.3 Avaliação Catalítica	52
3.3.1 Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)	52
3.3.2 Testes Catalíticos (20h)	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55

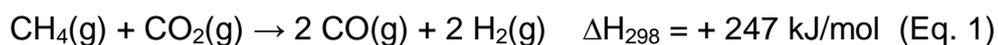
4.1 Caracterização dos Catalisadores	56
4.1.1 Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Derivada (TGA E DTG).	56
4.1.2 Difração de Raios X (DRX)	59
4.1.2.1 Amostras Calcinadas	59
4.1.2.2 Amostras Reduzidas	61
4.1.3 Redução a Temperatura Programada (TPR-H ₂)	65
4.1.4 Área Superficial Específica (Método B.E.T.)	67
4.2 Seção 1: Estudo da escolha do catalisador	68
4.2.1 Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)	68
4.2.2 Teste Catalítico de Longa Duração (20h)	73
4.2.3 Oxidação a Temperatura Programada pós Testes Catalíticos (TPO)	78
4.3 Seção 2: Estudo do efeito da temperatura reacional	81
4.3.1 Teste Catalítico de Longa Duração (20h)	81
4.3.2 Oxidação a Temperatura Programada pós Testes Catalíticos (TPO)	89
4.4 Seção 3: Estudo da presença de Oxigênio na reação	91
4.4.1 Teste Catalítico de Longa Duração (20h)	92
4.4.2 Oxidação a Temperatura Programada pós Testes Catalíticos (TPO)	98
4.4.3 DRX pós teste Catalítico	101
5. CONCLUSÕES	105
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	108
7. REFERÊNCIAS	110

INTRODUÇÃO

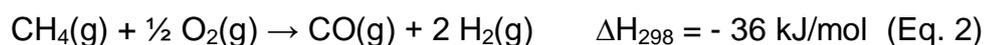
O gás natural vem sendo amplamente explorado e estudado pelo fato de ter como principal componente o metano (CH₄) que, por meio de reações de reforma, pode ser convertido a gás de síntese (mistura de H₂ e CO), intermediário essencial na indústria petroquímica para obtenção de vários produtos de maior valor agregado (NUVULA et al, 2018; VELASCO et al, 2015; FISCHER e TROPSCH, 1923).

Através de estudos empíricos já realizados, pode-se afirmar que ao se controlar algumas das variáveis reacionais como a temperatura, pressão, tipo de catalisador, vazão dos gases reagentes, entre outros, ocorrem mudanças nas taxas de conversão e seletividade, afetando diretamente a eficiência dos processos de reforma do metano, tornando-o economicamente viável ou não, além de alcançar diferentes razões H₂/CO, o que direciona este produto para diferentes setores de aplicação na indústria (DANTAS et al, 2012; GANGADHARAN et al, 2012).

Dentre os processos de conversão do metano a gás de síntese pode-se destacar a reforma seca do metano, por conta do consumo de gases poluentes que contribuem para o efeito estufa, o metano e o dióxido de carbono, representada pela Equação 1. Porém, tem-se como limitação o alto consumo de energia para obter o equilíbrio de formação do gás de síntese (reação endotérmica) e uma alta tendência de formação de coque nos catalisadores no decorrer da reação (VALDERRAMA et al, 2018; SONG et al, 2016).

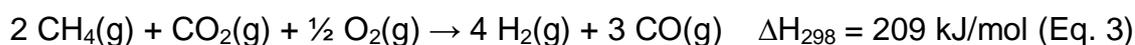


Outra rota para produção do gás de síntese amplamente citada na literatura é a oxidação parcial do metano, representada pela equação 2. Uma reação exotérmica e que oferece altas conversões e seletividade, além de um menor depósito de coque quando comparada às demais, com um produto final rico em hidrogênio, razão H₂/CO igual a 2, adequada por exemplo, para a produção de metanol (SANTOS et al, 2018).



Neste cenário, foi idealizado um acoplamento destas reações atuando no sentido de otimizar os gastos energéticos requeridos durante o processo e aumentar a conversão do metano, já que o calor liberado na oxidação parcial alimenta a

reforma seca, criando um processo mais eficiente em termos de energia, diminuindo a formação de coque na superfície do catalisador por conta da oxidação das espécies pelo oxigênio e possibilitando o controle da razão de H₂/CO obtida. A reforma seca do CH₄ em presença de O₂, também conhecida como Oxi-CO₂, está representada pela Equação 3 e pode ser considerada uma das principais tecnologias do futuro nesse ramo, já que objetiva maximizar os pontos positivos e minimizar os negativos de cada uma das reações individuais discutidas acima (MONIRI et al, 2010; SUFANG et al, 2009).



Sabe-se que os processos de reforma de biocombustíveis para produção de gás de síntese apresentam cinética muito lenta, necessitando de catalisadores adequados para a remoção desse limitador, a fim de alcançar conversões a temperaturas mais baixas e altas seletividades aos produtos esperados. Neste cenário surgem como alternativa o uso de precursores com estrutura tipo perovskita, que apresentam alta estabilidade térmica (NUVULA et al, 2018; SONG et al, 2016).

Em 2003, Nakamura e colaboradores conseguiram afirmar que o óxido misto tipo perovskita apesar de se mostrarem ativas para a reforma do metano, apresentam problemas de desativação, devido à formação de carbono em sua superfície. No entanto, por conta da formulação geral ABO₃ de sua estrutura, uma característica interessante das perovskitas é que existe a possibilidade da realização de substituições, totais ou parciais, dos cátions A e B, afetando a atividade catalítica e aumentando a estabilidade deste sistema, evitando fortemente a formação de coque. Catalisadores a base de La, Ni, Ce e Fe são amplamente estudados, e seus resultados são satisfatórios quando em comparação com metais nobres, já que seu baixo custo viabiliza o processo, apresentando dados de atividades catalíticas estáveis e alta resistência à deposição de coque, permitindo a utilização de catalisadores deste tipo em reações para produção de gás de síntese (WANG et al, 2018; OEMAR et al, 2013; NAGAOKA et al, 2004).

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar os catalisadores (LaNiO₃, La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ e LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃), caracterizá-los e estudar o efeito que as substituições por cério e ferro trazem para a estrutura perovskita, além

de encontrar alguns parâmetros ideais (temperatura reacional e razão molar dos reagentes) para se trabalhar com a reforma seca do metano em presença de O_2 , conseguindo inferir pontos importantes sobre a atividade catalítica e a resistência à desativação por deposição de coque.

REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Demanda Energética Atual

As projeções de crescimento populacional mundial, realizadas pela Organização das Nações Unidas (ONU) publicadas em 2017, apresentada na Figura 1, demonstram que a tendência é que com o passar dos anos ocorra um aumento descontrolado, com o surgimento de aproximadamente 83 milhões de novos indivíduos por ano até 2055. Este tipo de estudo é realizado considerando as informações sobre as componentes da dinâmica demográfica (UN Population Division, 2017; CHENG et al, 2018).

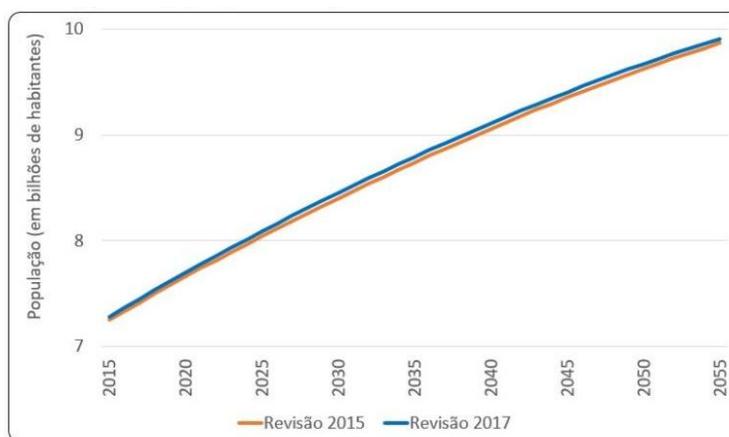


Figura 1. Projeções da população mundial, ONU, revisões 2015 e 2017.

Para o Brasil, Figura 2, a nova revisão de 2017 aponta um pico populacional no ano de 2047, quando a população pode atingir 232,8 milhões de habitantes. É evidente que este alto crescimento demográfico está vinculado a um aumento proporcional da demanda energética e da degradação natural, visto que os recursos utilizados para o alcance deste objetivo é a exploração do meio ambiente (IBGE, 2013). Neste cenário fontes de energia renováveis estão sendo amplamente estudadas visando minimizar estes fatores negativos e possibilitar o avanço industrial sem comprometer a preservação ambiental (CHONG et al, 2016).



Figura 2. Projeções da população Brasileira, Segundo ONU (revisões 2015 e 2017) e IBGE (revisão 2013).

A base do sistema energético brasileiro utilizado atualmente ainda é composta por uma matriz energética carbonizada, gerando como consequências emissões de gases poluentes que contribuem para o efeito estufa, promovendo mudanças climáticas. No entanto, este cenário deve ser alterado visto que o Brasil dispõe de condições especiais de recursos energéticos renováveis e de tecnologia para transformar suas riquezas naturais em energia, como pode ser observado no figura 3 (WEI et al, 2016).

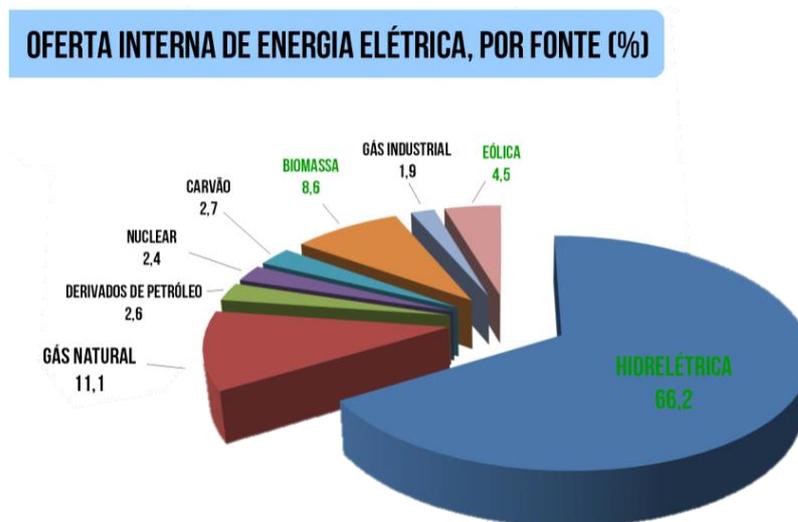


Figura 3. Oferta Interna de energia elétrica, por fonte (%). Ministério de Minas e Energia - MME , Brasil Fev/2016.

1.2 Gás de Síntese

A mistura de gás hidrogênio e monóxido de carbono gasoso (H_2 e CO), denominada como gás de síntese, é uma mistura amplamente utilizada em indústrias petroquímicas para produção de produtos químicos de alto valor agregado, tais como hidrocarbonetos, compostos oxigenados e policarbonatos, amônia, metanol, éter dimetilico e combustíveis sintéticos, através da síntese de Fischer-Tropsch (VELASCO et al, 2015). Além deste constituintes, existem outros componentes que fazem parte desta mistura, como N_2 , H_2O e CO_2 , traços de gases inertes, como argônio, ou impurezas originárias da matéria prima empregada, porém, majoritariamente estão presentes o monóxido de carbono e hidrogênio (VENVIK e YANG, 2017). O H_2/CO é produzido por processos de gaseificação, craqueamento térmico, de qualquer material carbonáceo, sendo as rotas de menor custo para a produção aquelas que utilizam gás natural como reagente, pois este gás é abundante na natureza, o que facilita o processo (SAMIRAN et al, 2016; CHENG et al, 2018).

Dependendo da sua fonte de obtenção, o gás natural, tem em sua constituição entre 87-96% de metano, CH_4 , e alguns traços de alcanos leves, tais como o etano, propano, n-butano, isobutano e pentanos. Assim, do ponto de vista ambiental, o gás natural é um combustível interessante pelo fato de conter menos carbono por unidade de energia produzida, liberando para a atmosfera uma menor quantidade de CO_2 quando comparado a outros combustíveis fósseis podendo ser convertido por processos de reforma em gás de síntese (WEI et al, 2016; GANGADHARAN et al, 2012).

No entanto, esse processo a partir do metano tem custo elevado devido aos investimentos necessários para que a reação ocorra, em torno de 50-75% do custo total operacional. Estudos recentes surgem com o objetivo de diminuir os custos operacionais desse processo, aplicando catalisadores estáveis e ativos para realizar a conversão de gás natural em gás de síntese. Na Figura 4 estão apresentados os principais processos de reforma de gás natural para obtenção de H_2/CO (CHEN e LIN, 2015; RYI et al, 2014).

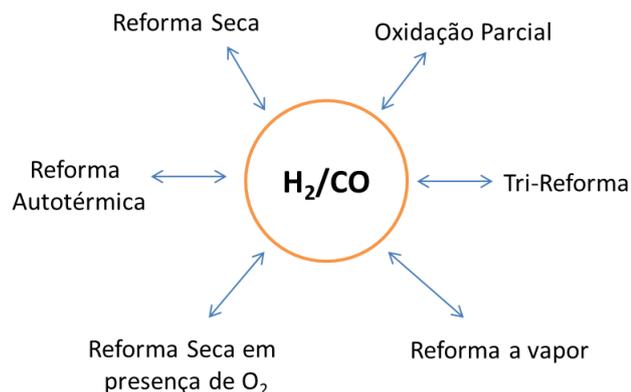


Figura 4. Processos de reforma para a produção de H_2/CO a partir do gás natural.

Dependendo da rota e das condições aplicadas para produção do gás de síntese, é possível alcançar diferentes razões entre H_2/CO , o que afeta diretamente a aplicação que as indústrias darão para este produto (GANGADHARAN et al, 2012). Inúmeras aplicações desta mistura já são conhecidas e discutidas, como por exemplo utilizar este material para geração de eletricidade e produção de combustíveis para transporte, no entanto o maior uso deste insumo é na produção de amônia (SAMIRAN et al, 2016; GHONEIM et al, 2016).

Neste cenário a produção de gás de síntese é e deve continuar sendo um foco de pesquisa atual, como um dos pré-requisitos essenciais para o avanço econômico do país (HU et al, 2019).

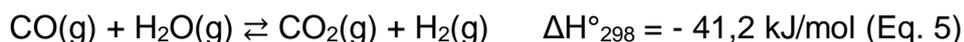
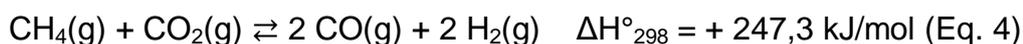
1.3 A Reforma do Metano

Uma alternativa para se lidar com o grande acúmulo de metano produzido, principalmente pela exploração do petróleo, é aplicar este hidrocarboneto em reações de reforma, convertendo-o em gás de síntese. Existem inúmeros processos de reforma que convertem metano, e dentre eles destacam-se os apresentados na Figura 4. Essas reações em sua totalidade são processos que ocorrem pelo uso de um agente oxidante, que irá oxidar o metano a monóxido de carbono e hidrogênio, com suas concentrações variando de acordo com o tipo de oxidante utilizado (GHONEIM et al, 2016)

1.3.1 Reforma Seca do Metano

Dentre os processos de reforma de metano destaca-se a reforma seca, que é uma das rotas mais exploradas por trabalhos recentes, pelo fato de utilizar CO₂ e CH₄ como reagentes, gases parcialmente responsáveis pelo aquecimento global antrópico. Sendo assim, esta reação não apenas converte dois gases estufas como também gera um importante produto para a indústria petroquímica, o gás de síntese, que é um recurso para a fabricação de produtos úteis de maior valor agregado (JANG et al, 2019).

As principais reações da reforma seca do metano são apresentadas nas equações 4 e 5.



A reação de reforma seca do metano, Equação 4, é uma reação endotérmica e necessita de altas temperaturas para atingir o equilíbrio de conversão para produção de gás de síntese. Esta reação produz H₂/CO numa razão igual a 1, que é adequada para a geração de cadeias carbônicas longas ou produtos oxigenados, como por exemplo ácido acético, dimetil éter e oxo-alcoóis. Além disso, é possível ajustar essa razão encontrada convertendo o CO e H₂O em CO₂ e H₂, acrescentando apenas mais uma etapa ao processo, a reação de deslocamento gás-água (WGS), Equação 5, que promove o aumento da razão H₂/CO do gás de síntese produzido para valores maiores do que 1, sendo mais utilizado para sínteses de metanol ou Fischer & Tropsch (JANG et al, 2019; DANG et al, 2019).

Em comparação com a reforma a vapor do metano (Equação 5), a reforma a seca é mais viável por conta do baixo custo e disponibilidade dos reagentes. Outra característica interessante desta reação é o seu alto potencial termoquímico relacionado à recuperação, armazenamento e transporte de energias renováveis como a solar, devido ao uso do alto calor de reação e a reversibilidade da reação (OSAZUWA et al, 2017; SALES et al, 2014; LIMA et al, 2008).

Porém, apesar de suas inúmeras vantagens, a reforma seca do metano

também possui obstáculos que distanciam essa reação do processo que poderia ser considerado ideal. Pelo fato de ser uma reação extremamente endotérmica, apresenta um balanço energético menos favorável quando comparado à reforma a vapor. Além disso, favorece termodinamicamente reações de formação de carbono reativo, o que leva à desativação prematura do catalisador por deposição de coque (USMAN et al, 2015). Na Figura 5 estão apresentados gráficos que possibilitam afirmar que a reação de reforma seca do metano sofre influência dos principais processos de formação de carbono: a decomposição do metano e a reação de Boudouard (Equação 6).

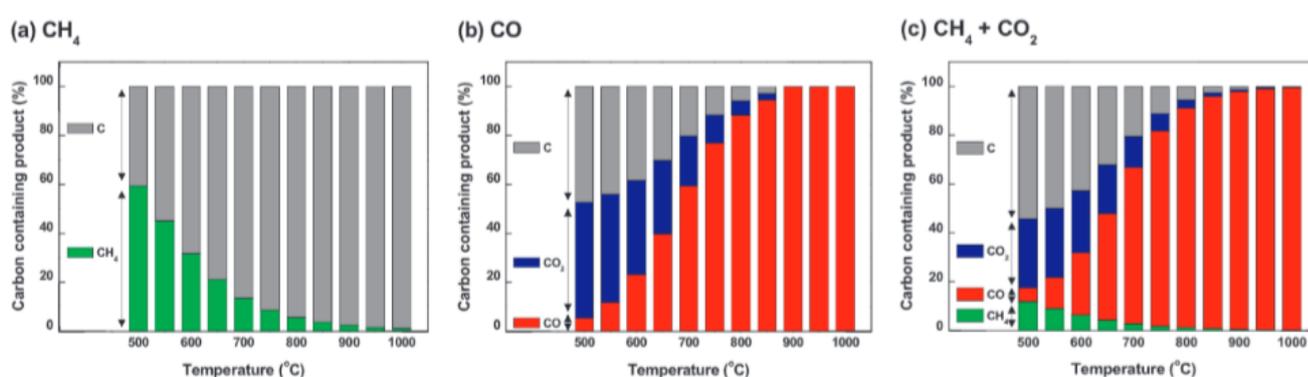


Figura 5. Comparação de carbonos residuais formados em reações catalíticas;(a) Decomposição do metano, (b) Reação de Boudouard, (c) Refoma seca do metano.

(JANG et al, 2019)



Em 1928, Fischer & Tropsch, utilizando catalisadores de Ni e Co, perceberam que este material aplicado na reação de reforma seca do metano, apresentava elevada desativação por depósito de carbono nas formulações propostas. No entanto, no cenário atual, este problema é minimizado pela utilização de catalisadores de Ni suportado em algum material com alta área superficial, ou utilizando perovskitas de Ni com substituições parciais de suas estruturas por algum metal, geralmente de transição (OSAZUWA et al, 2017; USMAN et al, 2015).

O mecanismo da reforma seca do metano ainda é debatido na literatura e varia de acordo com as propriedades químicas do material catalítico que for empregado. No entanto, já é estabelecido que este mecanismo é de natureza

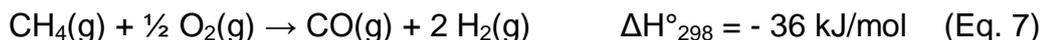
bifuncional, ocorrendo a ativação da ligação C-H sobre o metal e da ligação C-O em suportes inertes, ácidos ou básicos. Diversos modelos cinéticos apontam diferentes mecanismos para esta reação e divergem entre si a respeito de sua etapa determinante (JANG et al, 2019; OSAZUWA et al, 2017; USMAN et al, 2015; DIAS et al, 2002; QIN et al, 1996).

1.3.2 Oxidação Parcial do Metano

A oxidação parcial do metano (OPM) é vantajosa no sentido econômico, pois esta é uma reação com um custo menor do que alguns outros processos bastante explorados pela indústria, como a reforma seca e a reforma a vapor. Tanto a oxidação total como a oxidação parcial do metano, utilizam gás oxigênio como oxidante, porém seus mecanismos são completamente distintos, já que a razão de O_2/CH_4 utilizados em cada uma são diferentes, além dos catalisadores que são aplicados nestas reações.

São conhecidas duas propostas mecanicistas para a OPM: mecanismo direto e mecanismo indireto. O direto acontece com a ativação do metano, através da dissociação do mesmo, seguida da reação deste com o oxigênio atômico (ativado) adsorvido na superfície do catalisador. Já no mecanismo indireto (combustão-reforma), ocorre primeiramente a reação entre metano e oxigênio produzindo água e dióxido de carbono, seguidos pela reação do metano residual com água e dióxido de carbono, em reações separadas, produzindo monóxido de carbono e hidrogênio (SANTOS et al, 2017; LASHINA et al, 2017; TONIOLO et al, 2010). Desta forma, no geral, pode-se afirmar que o mecanismo proposto se baseia numa sequência de etapas redox envolvendo as espécies no meio reacional, que por serem reações rápidas tornam a etapa de ativação do metano a determinante da velocidade da reação.

Esta reação é levemente exotérmica, ocorrendo em temperaturas superiores a 1000°C e acontece em alta extensão, além de produzir gás de síntese numa razão $H_2/CO=2$, sendo adequada para a síntese de Fischer-Tropsch e para reações de metanação. A equação que representa o processo esta apresentada na Equação 7.



Nesta reação, o metano reage com uma quantidade limitada de oxigênio, gerando gás de síntese, desfavorecendo estequiometricamente a reação de combustão total do metano. Além disso, a presença de oxigênio contribui para evitar a desativação do catalisador por depósito de coque, oxidando as espécies carbonáceas formadas na superfície catalítica, pelo oxigênio presente na mistura reacional (WEI et al, 2016).

Nguyen e colaboradores comprovaram em 2014 que, apesar de o processo ser possível de acontecer com ou sem catalisador, a não utilização deste só é possível para condições bem rigorosas, em altas temperaturas e pressões, 1077-1527°C e 1-140 bar, enquanto a reação catalisada ocorre entre 727-927°C. Por este motivo uma grande gama de catalisadores é estudada para essa reação, porém os mais comuns e com melhores resultados são os catalisadores a base de níquel (CHOUDHARY et al, 2006).

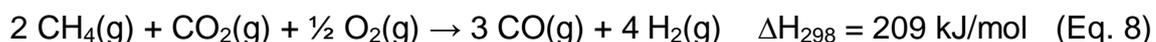
No entanto existem problemas associados ao controle desse tipo de reação, que devido ao caráter exotérmico possui grande probabilidade de criação de pontos quentes, regiões pontuais que apresentam temperatura muito superior ao resto do sistema. Estes pontos são altamente perigosos quando tratados em escala industrial, podendo levar à explosões. Atualmente existem estudos que comprovam que diluir o catalisador utilizado com outro material, trabalhar com alto teor de diluente na mistura de alimentação ou utilizar catalisadores com elevada condutividade térmica, minimizam este efeito de formação de pontos quentes, distribuindo mais uniformemente o calor por todo o reator. Outra desvantagem dessa reação é que é necessário acrescentar mais uma etapa ao processo, pois o oxigênio que é utilizado, precisa ser oxigênio puro (KANG et al, 2018; ENGER et al, 2008). Desta forma percebe-se que um acoplamento desta reação com outra de carácter endotérmico seria bastante atrativa.

1.3.3 Reforma Seca do Metano em presença de O₂

Visto as vantagens e desvantagens das reações apresentadas acima,

percebe-se que uma poderia completar a outra visando à maximização dos seus pontos positivos individuais e minimização dos pontos negativos. A reforma seca do metano em presença de O₂ foi então pensada no sentido de otimizar os gastos energéticos requeridos durante a reforma seca do metano (Equação 4) e a diminuição dos riscos presentes na oxidação parcial do metano (Equação 7), pelo acoplamento destas duas reações, tendo como resultado a reação conhecida como reforma seca do metano em presença de oxigênio (Oxi-CO₂), de forma que a energia obtida a partir da oxidação parcial alimentasse o sistema da reforma seca, otimizando os custos energéticos da planta, melhorando o controle de temperatura do reator e reduzindo a formação de pontos quentes (NUVULA et al, 2018; MONIRI et al, 2010).

Abaixo, na Equação 8, é mostrada a Oxi-CO₂.



Essa reação produz razão H₂/CO, entre 1 e 2, comprovando ser um processo intermediário, entre a reforma seca e a oxidação parcial, sendo adequado à aplicação nas plantas petroquímicas para síntese de produtos de maior valor agregado. Uma característica interessante deste tipo de reforma é que, ao se variar as razões de alimentação de O₂ e CO₂, é possível obter gás de síntese com razões variadas e seletividades voltadas para as aplicações de Fischer-Tropsch, adaptando o processo ao produto de interesse (SUFANG et al, 2009; OEMAR et al, 2015).

A adição de O₂ à reforma seca do metano torna a reação capaz de minimizar a formação de espécies carbonáceas sobre a superfície catalítica e aumentar a conversão do metano. Nematollahi e colaboradores, em 2012, estudaram essa combinação de rotas para produção de gás de síntese aplicando catalisadores de metais nobres e comprovaram a alta estabilidade catalítica e a constante conversão de metano. No entanto, por serem alternativas mais caras, catalisadores a base de metais nobres estão sendo substituídos por catalisadores de níquel, que é um material que apresenta vantagens técnicas e econômicas na sua utilização, visto que trabalhos recentes relatam sua atividade comparável, considerando as devidas proporções, a de metais como Pt, Pd e Rh (NUVULA et al, 2018).

Como a Oxi-CO₂ é um tipo de reforma mista, na qual se têm acopladas a reforma seca e a oxidação parcial, era previsível que o mecanismo reacional seguisse

uma mistura entre os caminhos para as reações individuais, com diversas reações acontecendo simultaneamente, em equilíbrio. No entanto, este mecanismo ainda não é bem elucidado na literatura, tendo pouco direcionamento para o esclarecimento das etapas reacionais envolvidas, principalmente quando se leva em consideração sistemas catalíticos a base de níquel. Delgado e colaboradores, propuseram em 2015, um mecanismo reacional com 52 etapas, envolvendo passos de adsorção, dessorção, 6 espécies gasosas e 14 espécies superficiais, confrontando dados experimentais e cálculos matemáticos para catalisadores de níquel pulverizados, levando em conta a termodinâmica e comparando com os dados da literatura (DELGADO et al, 2015).

Diante do que foi exposto, entende-se que o efeito da temperatura para condução da Oxi-CO₂ deve ser explorado de forma mais intensa do que nos demais processos de reforma, já que este é composto por uma combinação de intermediárias endotérmicas e exotérmicas, e seu favorecimento é governado, dentre outros fatores, pela energia cinética.

O estudo dessa reação de reformação do CH₄ (Oxi-CO₂) é interessante, pois além de apresentar vantagens em relação a outros processos de obtenção de gás de síntese, este é uma reação nova e menos estudada que as demais (NEMATOLLAHI et al, 2012).

1.4 Influência de Parâmetros Reacionais

É sabido que as condições nas quais as reações ocorrem são determinantes para a resposta final objetivada, a formação dos produtos. Parâmetros reacionais devem então ser estudados e otimizados a fim de gerar um processo mais eficaz e coerente com o que se quer alcançar.

Fatores como o catalisador utilizado, altura do leito catalítico, velocidade espacial, pressão, vazão dos gases reagentes e a temperatura reacional são de extrema importância para o produto final dos processos estudados. A termodinâmica é a principal barreira das reações de reforma, sendo assim, altas temperaturas são necessárias para manter altas conversões e rendimentos a gás de síntese. No entanto, altas temperaturas promovem sinterização da fase ativa do catalisador,

sendo então necessário encontrar uma condição ideal para realização destes processos (SPIVEY e PAKHARE, 2014).

Em 2019, SHEN e colaboradores apresentaram a comunidade científica os resultados de suas pesquisas, na qual foram utilizados catalisadores do tipo Ni/MgAl₂O₄ aplicados a reforma seca do CH₄ em presença de O₂. A partir destes estudos foi possível afirmar que tanto a manipulação da razão molar de oxigênio utilizado quanto à temperatura aplicada afetam diretamente as taxas de conversão dos gases reagentes, aumentando-as, além do que se têm um efeito direto na deposição de coque sofrida pelo catalisador.

Al-Fatesh e colaboradores já haviam discutido em 2018, que a adição de oxigênio a reação de reforma seca do metano, Oxi-CO₂, resulta nos melhores resultados de conversão de metano e dióxido de carbono, por conta da presença de dois fortes agentes oxidantes, o CO₂ e o O₂.

Estudos do papel da mobilidade superficial de oxigênio foram realizados por Oemar e colaboradores em 2015, aplicando catalisadores de Pd-Ni suportados em Y₂O₃ esférico nanoestruturado, conseguindo afirmar que a deposição de carbono, em reações que contêm oxigênio na corrente de alimentação, diminui por conta da maior superfície de mobilidade de oxigênio, e este efeito é mais pronunciado a temperaturas mais altas, oxidando mais espécies de carbonos residuais depositados. Assim, apesar de altas temperaturas aumentarem a atividade do catalisador, produzindo mais carbono residual, também é aumentada a mobilidade de oxigênio, oxidando estes carbonos. Portanto ao ser realizado um panorama geral do processo pode-se inferir que a quantidade de coque depositado é menor nessas condições. Além disso, foi observado por eles que altas temperaturas produzem mais CO do que H₂, sendo este fenômeno esperado ao se trabalhar com DRM, que é mais favorecida a altas temperaturas, produzindo mais CO do que a POM, efeito este consequente da estequiometria das reações.

Em 2014, estudos de Meshkani e colaboradores, discutiram a reação combinada de Oxi-CO₂ aplicando catalisadores do tipo Ni/MgO, e discutiram que a adição de oxigênio na reação tem relação com a deposição de carbono residual das amostras. Este efeito foi atribuído pelos autores ao fato do aumento da concentração de oxigênio contribuir para que ocorra de forma mais expressiva a oxidação das espécies de carbono depositadas sobre a superfície do catalisador, desobstruindo

esses poros. Além disso, os autores conseguiram concluir que o aumento da temperatura reacional aumenta a conversão de metano. Também em 2014, Wang e colaboradores, reafirmaram que este aumento da temperatura reacional tem efeito expressivo no aumento da conversão de metano. Eles perceberam que não existe conversão abaixo de 773K sendo o melhor resultado encontrado em 1073K. Os pesquisadores perceberam que o monitoramento da temperatura do catalisador em função do tempo no interior do reator, fornece evidências adicionais de que o mecanismo de reação prossegue através da combustão, seguido pela reforma combinada seca e a vapor.

Anteriormente em 2012, Dantas e colaboradores estudaram algumas das variáveis que afetam esses processos de reforma, e destacaram que a temperatura, pressão e o catalisador utilizado, são de extrema importância para que o processo seja viável economicamente bem como ressaltaram que, dependendo da rota e das condições aplicadas para produção de gás de síntese, são possíveis alcançar diferentes razões entre H_2/CO , o que afeta diretamente a aplicação que as indústrias darão para este produto (GANGADHARAN et al, 2012).

Estudos de conversão termodinâmica para a reforma seca do metano foram feitos em várias razões CO_2/CH_4 por Ross e colaboradores em 1996, e confirmaram que a conversão dos reagentes é uma função da temperatura. Em 1988, Gadalla e Bower já tinham concluído que quanto maior a razão CO_2/CH_4 menor é a temperatura limite de deposição de carbono.

Segundo Tsang e colaboradores em 1995, a composição do gás produzido em um sistema de oxidação parcial do metano depende de fatores cinéticos, como pressão e temperatura, e da composição do gás de entrada. Geralmente utilizam-se sistemas operando a altas pressões e temperatura, tendo como produtos principais CO , CO_2 , H_2O e H_2 .

1.5 Catálise Heterogênea

Levando em conta a ótica industrial, as reações químicas precisam ser as mais rápidas e eficientes possível, pois o parâmetro econômico é de extrema importância. Este objetivo é alcançado ao se aplicar um material catalítico à reação,

sendo este uma das variáveis importantes que permitem controlar a velocidade reacional e direção de um processo químico. Este catalisador é um material estranho à estequiometria reacional, que tende a interagir com os reagentes criando mecanismos alternativos para condução do processo (SCHMAL, 2011; FIGUEREDO, 1989).

Processos de catálise heterogênea são fenômenos de superfície, que ocorrem com interação entre os reagentes e a superfície do catalisador por adsorção, produzindo forças atrativas não compensadas nesta estrutura criada após o contato, como demonstrada pela figura 6. As teorias químicas interpretam este fenômeno como se o catalisador fosse um intermediário reacional, que ao interagir com os reagentes, formam complexos instáveis e transitórios, e por decomposição geram os produtos e regeneram o catalisador (FIGUEREDO, 1989).

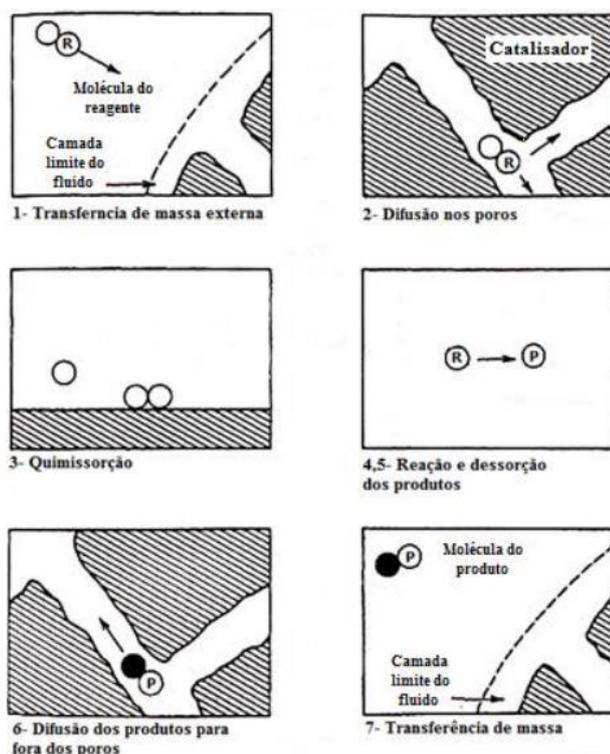


Figura 6. Etapas de uma reação catalítica heterogênea.

Fonte: Adaptado de HILL (1977).

1.5.1 Catalisadores em Processos de Reforma

Os catalisadores ideais para serem utilizados precisam apresentar características como atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e

condutividade térmica, e cada uma dessas características esta diretamente ligada à sua composição e a técnica de preparo que foi aplicada (FIGUEIREDO, 1989).

Existem dois grupos de classificação de catalisadores heterogêneos: os catalisadores mássicos e os suportados. Os primeiros apresentam sua massa constituída de substâncias ativas, enquanto que nos suportados a fase ativa é dispersa em um suporte poroso objetivando aumentar a área de contato dos reagentes com a fase ativa (FOGLER et al, 2009). Deste modo, para cada reação química há um tipo diferente de catalisador, não existindo, por exemplo, um único material ideal a ser usado.

Segundo estudos de Lisboa e colaboradores em 2005, a escolha do catalisador apropriado ao processo de reforma é de fundamental importância, visto que, o seu papel é maximizar a formação do gás de síntese e minimizar a formação de possíveis subprodutos e carbono residual. A utilização destes materiais nos processos de reforma do metano é indispensável, independente do processo utilizado, pois, sabe-se que a reação só acontece se as ligações C-H forem rompidas e, como estas ligações são muito estáveis, torna-se necessário uma quantidade de energia elevada para quebrá-las. Diante disto, o trabalho da área de catálise é preparar um catalisador ativo e resistente, reduzindo de forma significativa a temperatura da reação e facilitando o processo, tornando-o economicamente viável.

Já é conhecido que metais possuem atividade em processo de produção de hidrogênio. Metais nobres como Rh, Ru, Ir ou Pt, são os catalisadores mais utilizados em processo de reforma, por sua elevada atividade, além de apresentarem resistência à deposição de coque. Porém seus elevados preços dificultam sua utilização de forma amplificada. Tendo em vista esse cenário surgiram estudos que comprovaram que os metais de transição, dentre os quais se destacam Ni, Co, Ce e Fe, possuem elevada atividade e viabilidade econômica, para esse tipo de reação. No setor industrial, catalisadores a base de níquel são utilizados em grande escala para este tipo de reações, uma vez que oferecem uma alta atividade catalítica, boa estabilidade e baixo preço quando comparado a metais nobres por conta da sua alta disponibilidade na natureza, porém são facilmente desativados devido à deposição de espécies carbonáceas em sua superfície (ABDULLAH et al, 2018; DELGADO et al, 2015; LIMA et al, 2008).

Neste cenário surgem os óxidos mistos do tipo perovskita, que servem como precursores de Ni, se mostrando uma alternativa viável, por apresentar características que permitem uma maior seletividade, estabilidade e diminuição na formação de coque quando utilizados em processos de reforma catalítica (PEREÑÍGUEZ et al, 2010).

1.5.2 Óxidos Mistos do tipo Perovskitas

1.5.2.1 Estrutura e Estabilidade

Com o passar dos anos se tornaram crescentes as pesquisas que visam a descoberta de um material catalítico com alta atividade e resistência a deposição de coque. Estudos recentes já comprovavam que a adição de óxidos de metais alcalinos, alcalinos terras, lantanídeos, ou a utilização de espécies metálicas altamente dispersas sobre um suporte, reduzem a formação de carbono residual. Neste contexto surge como opção atrativa o uso de precursores com estrutura tipo perovskita, que apresentam alta estabilidade térmica, podendo ser a resposta para este problema de desativação catalítica em processos de reforma do metano (NUVULA et al, 2018; LIMA et al, 2007; ALMEIDA et al, 2011).

Descoberto nos Montes Urais, o mineral perovskita (CaTiO_3) foi nomeado em homenagem ao mineralogista russo chamado Count Lev Aleksevich von Perovski em 1839. No entanto seu cristal só foi descrito pela primeira vez em 1926 e publicado apenas em 1945 (SZUROMI et al, 2017). Desde então, a literatura tem apresentado inúmeras publicações envolvendo óxidos de estrutura semelhante a da perovskita, por possuírem alta aplicabilidade na catálise de reações que geram substâncias de alto valor comercial (ABDUL et al, 2019; KUCHARCZYK et al, 2019; BAI et al, 2019; RUOCCO et al, 2019; GANGURDE et al, 2018; DAMA et al, 2018; NUVULA et al, 2018; LIM et al, 2018; VALDERRAMA et al, 2018; OSAZUWA et al, 2017; PINO et al, 2017; YANG et al, 2013; LEVY et al, 2005;). Com fórmula estrutural básica ABO_3 , as perovskitas são óxidos mistos nos quais o sítio A é o cátion de maior tamanho e responsável pela resistência térmica do catalisador, enquanto o sítio B é o menor cátion associado com a atividade catalítica. Uma das características promissoras à

utilização destes óxidos mistos do tipo perovskita é que existe a possibilidade de realizar substituições em sua estrutura, totais ou parciais, nos cátions A e B, afetando a atividade catalítica e a estabilidade térmica do material, podendo dar origem a inúmeros compostos com fórmula geral $A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO_3$, no qual x é o grau de substituição parcial. O uso desses óxidos na catálise tem se mostrado interessante, e esta relacionada ao fato destes possuírem oxigênio com alta mobilidade, permitindo uma maior seletividade e diminuição da formação de coque (GALASSO et al, 1969; WANG et al, 2019; MOURA et al, 2010).

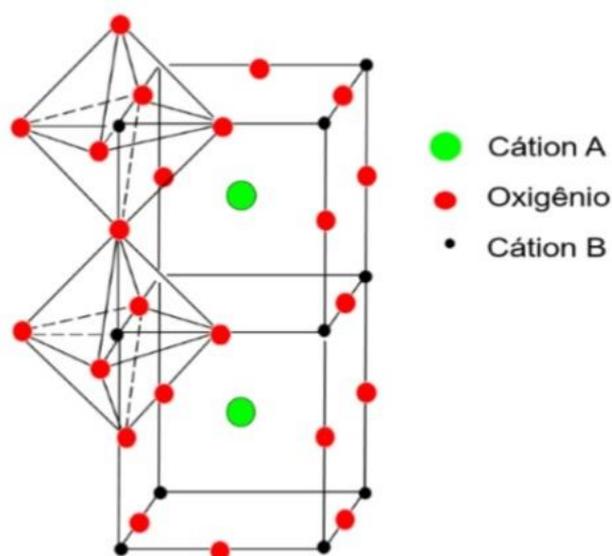


Figura 7. Estrutura ideal dos óxidos perovskita, estando o cátion A no centro da célula cúbica, (sítios dodecaédricos) e o cátion B no centro dos octaedros, estando os ânions oxigênio nos vértices desta estrutura. Fonte: Adaptado de Almeida (2011)

Na figura 7 têm-se apresentada a estrutura ideal dos óxidos perovskitas, no qual a célula unitária cristalina é a forma cúbica, onde os cátions A e B estão localizados no centro e vértices do cubo, respectivamente, e os íons oxigênios no meio das arestas. Aproximadamente 90% dos elementos metálicos são conhecidos por se estabilizar na estrutura perovskita (PEÑA E FIERRO, 2001). Geralmente os sítios A são ocupados por terras-raras, alcalinos terrosos, alcalinos ou outros íons, e os sítios B por cátions metálicos de transição. Estes tipos de materiais se apresentam estáveis termicamente e, através da redução dos cátions no sítio B da estrutura, proporcionam a formação de catalisadores com partículas metálicas estáveis e bem dispersas. Desta

forma, através da introdução de um segundo metal de transição, depositá-los em suportes de alta área e/ou modificação das rotas de síntese, é possível alterar algumas propriedades deste material, aumentando sua estabilidade e resultando em uma diminuição significativa do tamanho das partículas metálicas, evitando o depósito indesejável de carbono residual sobre a superfície do catalisador (WANG et al, 2019; ALMEIDA, 2011; LIMA et al, 2007).

No geral, catalisadores do tipo perovskitas se tornam ativos após a etapa de redução dos íons B, o que gera um colapso da estrutura cristalina e produz partículas metálicas do cátion B, ativas e altamente dispersas, suportadas no óxido do cátion correspondente ao sítio A. Se o material catalítico for baseado em uma perovskita não substituída, o resultado pós-redução será do tipo B/A_xO_δ , onde o valor de δ dependerá do nox e da estequiometria do cátion A (DUAN et al, 2017; GHONEIM et al, 2016). Este comportamento característico deste tipo de material está representado na figura 8 abaixo.

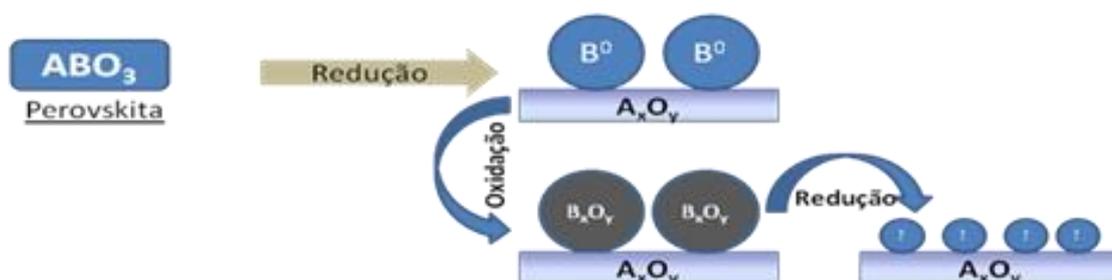


Figura 8. Sucessivos ciclos de redução e oxidação de perovskitas.

Fonte: Adaptado de Silva (2011)

Apesar dos metais nobres apresentarem melhores resultados reacionais do que os demais metais, o custo destes dificulta suas aplicações e abre espaço para o uso de catalisadores a base de materiais mais baratos, nas reações de produção de gás de síntese (NUVULA et al, 2018; ARANDIYAN et al, 2012).

Em 2018, Nuvula e colaboradores, estudaram perovskitas parcialmente substituídas do tipo $LaNi_{1-x}Ti_xO_3$ na reação combinada de oxidação parcial e reforma seca a 800 °C, denominada de reação Oxi- CO_2 , conseguindo catalisadores com alta performance no quesito atividade e estabilidade térmica.

Em 2017, Duan e colaboradores, já haviam relatado conversões altas de

metano entre 80% e 96% para a oxidação parcial do metano, conduzida a 800 °C, ao se aplicar materiais do tipo LaNiO_3 , variando a metodologia de síntese solgel com aplicação da técnica de nano-infiltração.

1.5.2.2 Rotas Sintéticas

No geral, métodos de síntese devem ser altamente reprodutíveis e devem fornecer, principalmente, materiais de alta área específica e homogeneidade. Deste modo, a rota de síntese empregada tem um papel decisivo para o desempenho catalítico, já que as condições utilizadas afetam diretamente na estrutura do material sintetizado. Catalisadores preparados usando métodos diferentes possuem diferentes propriedades estruturais e texturais, que resultam em comportamentos catalíticos distintos (FIGUEIREDO, 1989).

Estes processos podem ser classificados como oriundos de reações sólido-sólido (método cerâmico, hidrotérmico, de decomposição de precursores mistos e etc), sólido-líquido (métodos químicos como sol-gel, co-precipitação e etc) e reações sólido-gás (VANTE et al, 2002). Dentre estes muitos métodos que podem ser aplicados para a síntese de óxidos mistos com estrutura perovskita, as rotas mais utilizadas merecem destaque por apresentarem resultados positivos já descritos na literatura, são estes a Co-precipitação, o método do Sol-Gel, e especificamente a rota dos citratos, que serão melhor discutidos abaixo (WANG et al, 2017; NUVULA et al, 2018).

A síntese de perovskitas tem como grande desafio desenvolver um material bem disperso sobre um suporte e com área superficial específica elevada, assim como elevada estabilidade térmica para evitar a sinterização da fase ativa.

A Co-precipitação é um método de síntese citado na literatura como eficiente para a produção de perovskitas ativas em diversas reações. Normalmente são utilizados os nitratos e acetatos como precursores dos metais de interesse, sendo então precipitados por carbonatos e bases fortes em geral. O precipitado é lavado, seco a temperaturas próximas a 100°C, e posteriormente são submetidos a diferentes processos reacionais em fase sólida para se obter o catalisador de interesse. Toda a condução do processo deve acontecer com controle de pH em valores tais que sejam apenas precipitados os produtos de interesse. Em 2011, Maluf e Assaf comprovaram este fato, sintetizando uma série parcialmente substituída com cério, aplicando na

oxidação preferencial do CO, concluindo que o método e as condições de calcinação utilizados produziram a estrutura LaNiO_3 em todas as amostras estudadas, sem segregação de fase.

O método químico sol-gel envolve as rotas Citrato e Pechini, se baseando na capacidade de acoplamento de cátions metálicos por hidroxiácidos, produzindo sistemas homogêneos. A diferença entre os dois é basicamente na etapa de adição de alcoóis polifuncionais (etilenoglicol), que não ocorre por via citrato. O método Pechini consiste basicamente na estabilização de uma solução aquosa que contém os respectivos cátions desejados com ácido cítrico, ou outros ácidos hidroxi-carboxílicos. Assim, pelo fato desses ácidos possuírem alto potencial de complexação, os sais dos respectivos metais que estão dissolvidos são impedidos de precipitar quando o solvente é evaporado, produzindo um polímero orgânico estável que contém esses cátions metálicos. A matriz orgânica é queimada, após a secagem do gel, gerando óxidos amorfos, que normalmente são altamente reativos. Além disso, nenhuma estrutura cristalina estável é formada, o que facilita o movimento dos diferentes íons (HUÍZAR-FÉLIX et al, 2012). Este método oferece uma alternativa eficaz e atraente para sintetizar materiais com melhor controle morfológico e do tamanho de partícula. Na figura 9 está apresentado um esquema do mecanismo proposto para a formação do complexo polimerizado. Nguyen e colaboradores, em 2014, utilizaram a rota Pechini para a produção de perovskitas LaNiO_3 como precursor da fase ativa, na reação de oxidação parcial do metano, obtendo resultados que comprovaram a eficiência do método na obtenção da fase perovskita bem como de materiais com alta cristalinidade, e ainda proporcionando pelos estudos feitos, um modelo cinético da reação global. Em 2015, Das e colaboradores trabalharam produzindo catalisadores do tipo LaFeO_3 posteriormente depositados sobre um suporte de alta área superficial, Al_2O_3 , visando uma alta dispersão da fase ativa. O resultado obtido permite afirmar que as condições sintéticas e de calcinação foram apropriadas, garantindo a existência da estrutura perovskita com fase cristalina e boa porosidade.

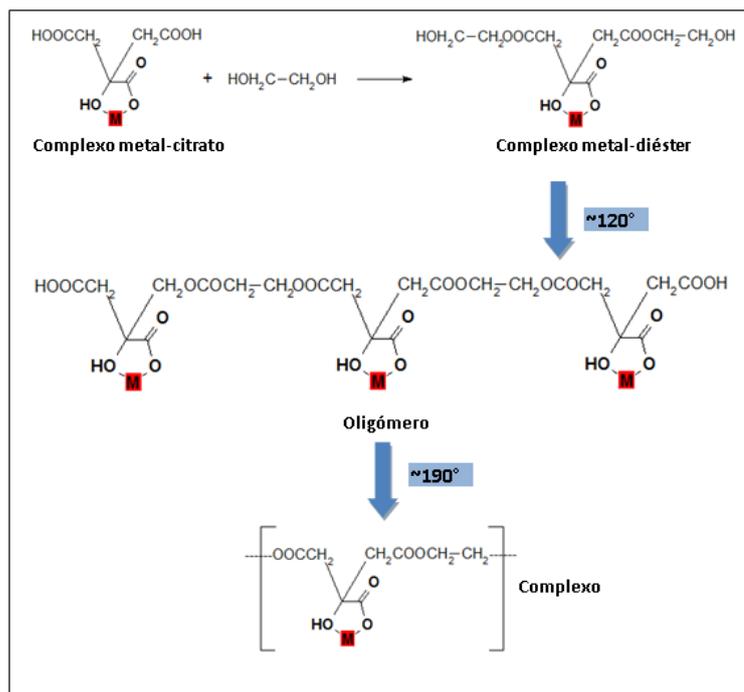


Figura 9. Diagrama do mecanismo proposto para a formação do complexo polimerizado. Fonte: Adaptado de Vante (2002).

Dados da literatura permitem afirmar que a utilização da rota citrato favorece à formação de sólidos nanoestruturados, com morfologia homogênea e fases cristalinas. Este processo ocorre basicamente da mesma forma que da rota Pechini, produzindo uma estrutura vítrea amorfa que ao ser pré-calcinada, forma um material amorfo, e posteriormente a sua pulverização é então calcinada nas temperaturas pré-estabelecidas para atingir as fases de interesse. O ácido cítrico é capaz de formar a fase perovskita a temperaturas relativamente baixas (WANG et al, 2013). Em 2005, Viparelli e colaboradores produziram perovskitas com diferentes elementos incorporados em sua estrutura, aplicados na oxidação parcial do metano para produção de gás de síntese, e concluíram que o material sintetizado pela rota dos citratos é ativo na reação, além de representar uma interessante alternativa para catalisadores de ródio metálicos. Um pouco mais a frente, em 2013, Oemar e colaboradores sintetizaram perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, também por esta rota, e aplicaram na reforma vapor do tolueno, concluindo a eficiência do método de síntese, produzindo um material cristalino, com uma excelente atividade catalítica e estabilidade durante a reação.

1.5.2.3 Precursor Catalítico

As perovskitas têm sido cada vez mais exploradas pela área da catálise, por possuírem estruturas bem definidas que proporcionam partículas metálicas altamente dispersas, suprimindo a formação de coque e aumentando a atividade catalítica. Já existem inúmeros estudos relatados na literatura reportando a eficiência do emprego de perovskitas na reforma do metano (BAI et al, 2019; DAMA et al, 2018; SANTOS et al, 2018; YANG et al, 2018; BHAVANI et al, 2018; PINO et al, 2017; YANG et al, 2015; SUTTHIUMPORN e KAWI, 2012). Estes óxidos podem ser constituídos de materiais diversos e versáteis, permitindo sua utilização como, por exemplo, precursores catalíticos.

Estudos estruturais e relacionados às propriedades destes óxidos mistos foram realizados em 2019 por Adbul, afirmando que este tipo de material demonstra excepcional ação catalítica e grande estabilidade química, permitindo a preparação de vários compostos a partir de elementos com estados incomuns de valência. Estes óxidos, por ter uma estrutura única, tem o potencial de fornecer uma riqueza de novos compostos baseados na ocupação dos sítios A e B, o que dá origem a uma ampla gama de sistemas de materiais com propriedades únicas e amplas aplicações possíveis, podendo atuar como catalisadores de gases de exaustão, catalisadores de limpeza e catalisadores automotivos inteligentes para várias reações ambientais catalíticas.

Ruocco e colaboradores em 2019, estudaram perovskitas ternárias, $AZrRuO_3$, aplicadas na reforma seca de metano, avaliando as influências do método de preparação e de substituição do cátion A por metais alcalino-terrosos (Ba, Sr e Ca), na textura, características físico-químicas, atividade e estabilidade dos catalisadores. Foi então observado que os catalisadores sintetizados pelo método de autocombustão apresentaram maior redutibilidade e maior área superficial e, portanto, melhor desempenho na DRM. Entre eles, o $SrZrRuO_3$ apresentou os melhores resultados em termos de conversão e estabilidade durante testes de longa duração (66h). Em contraste com dados de conversão disponíveis na literatura para DRM em catalisadores à base de Ru, de trabalhos anteriores, os autores puderam concluir que obtiveram maiores desempenhos, apesar da alta velocidade espacial utilizada. Sendo

a velocidade espacial um parâmetro chave na escala do processo, o sucesso obtido em trabalhar nessas condições, com boas conversões de reagentes, torna ainda mais promissor o desenvolvimento destes catalisadores.

Em 2019, Kucharczyk e colaboradores, estudaram precursores do tipo LaFeO_3 para serem aplicados na oxidação do metano e observaram que a maior atividade para a reação aplicada foi alcançada quando a perovskita LaFeO_3 foi calcinada a 700°C , e à medida que a temperatura de calcinação do material é aumentada, a atividade do catalisador diminui devido a uma redução na área superficial específica, por efeito de sinterização da fase ativa, apesar da formação mais completa da fase perovskita LaFeO_3 . Sendo assim, afirmou-se que a conversão de metano nas amostras estudadas depende: da temperatura de calcinação dos precursores da perovskita, da quantidade de contaminantes (principalmente $\text{La}(\text{OH})_3$) na perovskita, da área superficial específica da BET da perovskita e do conteúdo de LaFeO_3 no catalisador monolítico.

Dama e colaboradores, em 2018, trabalharam avaliando perovskitas do tipo $\text{MZr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr} \text{ e } \text{Ba}; x = 0 \text{ e } 0,2$) como precursores catalíticos na reforma seca do metano e perceberam que as substituições parciais na estrutura alteram os parâmetros de rede, determinados por DRX, confirmando que Ni é incorporado na rede de MZrO_3 . Os resultados apresentados demonstraram que a redutibilidade de Ni, o armazenamento de oxigênio, a dispersão de Ni e a área de superfície do catalisador desempenham um papel vital na obtenção de uma boa atividade de DRM e também ajudam a manter a atividade por longas horas. Este estudo estabelece claramente que o $\text{CaZr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ é um catalisador altamente ativo e durável para a DRM com potencial para exploração comercial, sendo este, dentre os materiais trabalhados, o que apresentou a menor produção de carbono gráfico.

Estudos com perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0-1,0$) foram realizados em 2018 por Nuvula e colaboradores, aplicando estes materiais na Oxi- CO_2 , sendo verificado que a substituição feita no sítio B por Ti estabiliza a estrutura da LaNiO_3 gerando espécies catalíticas com melhores performances, com a substituição parcial ideal encontrada em $x = 0,4-0,6$. Os sítios de níquel na LaNiO_3 são substituídos por Ti por conta do tamanho atômico mais próximo, visando manter a rede cristalina e obter precursores catalíticos de geometria idêntica à anterior, permitindo a comparação entre as espécies. O aumento das conversões de metano e dióxido de carbono é

observada nos catalisadores que apresentam maior geração de sítios ativos durante o percurso reacional, além de mais dispersos.

Uma série de óxidos ternários do tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ e $1,0$) foi sintetizada em 2018 por Valderrama e colaboradores, pelo método sol-gel em ácido propiônico, produzindo soluções sólidas de estruturas do tipo perovskita com tamanhos de cristalito entre 15 e 20 nm. Os catalisadores foram então testados na reação catalítica de reforma a seco do metano (DRM), apresentando todos como promissores para a formação de gás de síntese, com tendência de aumento da conversão de CH_4 e CO_2 , no entanto o material $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0,8$) teve a maior atividade e seletividade, devido à formação in situ de nanopartículas metálicas Ni^0 altamente dispersas na matriz sólida $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{-MnO-Mn}_2\text{O}_3$, responsável pela alta atividade e alta resistência ao acúmulo de carbono na superfície do catalisador.

Em 2017, Wang e colaboradores também apresentaram dados interessantes ao se trabalhar com materiais do tipo $\text{LaNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ avaliando o efeito da substituição parcial do La da estrutura perovskita por Ce, sintetizadas pelo método sol-gel. Como resultados, foram obtidos um aumento nas conversões quando aplicados na reação de reforma seca do metano, ao se utilizar uma quantidade ideal de Ce na amostra, além de comprovar que a utilização de perovskitas como precursores das fases ativas é um método interessante e eficaz que deve ser explorado.

Song e Colaboradores, em 2016, apresentaram como resultados de sua pesquisa o efeito da substituição por ferro em sistemas de perovskitas, utilizando-as como precursores e aplicadas na reforma seca do metano, podendo perceber que a parcial substituição por ferro na estrutura proporcionava uma maior estabilidade ao sistema, além do que combatiam a desativação do catalisador por deposição de coque, fato este que foi atribuído ao tamanho de partícula, resultando em uma maior interação entre o metal e o suporte.

Em 2011, George e Patel já tinham estudado precursores catalíticos do tipo perovskitas, a base de La-Co, preparadas pelos métodos pechini e co-precipitação e aplicados à Oxi- CO_2 , relatando estabilidade frente à deposição de espécies carbonáceas.

A partir do que foi discutido e apresentado, entende-se que os catalisadores de níquel oriundos de precursores do tipo perovskita apresentam-se como uma excelente alternativa aos metais nobres, na geração de gás de síntese por meio da

reforma seca do metano em presença de oxigênio. Apesar de já estarem sendo amplamente utilizadas como objetos de estudo, as propriedades destes materiais ainda necessitam de elucidações mais completas com estudos mais aprofundados, sobretudo em relação à cinética envolvida nos processos de reforma. Neste sentido o trabalho se insere sobre uma ótica colaborativa, visando o estudo de parâmetros relacionados à eficácia da reação Oxi-CO₂ do metano sobre perovskitas do tipo LaNiO₃, contendo Fe ou Ce, almejando contribuir para o avanço do conhecimento científico.

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Verificar o efeito da adição de Ce e Fe na estrutura LaNiO_3 , assim como das condições reacionais da Oxi- CO_2 sobre a atividade, seletividade e resistência à deposição de coque na produção do gás de síntese.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

-Sintetizar e caracterizar os materiais LaNiO_3 , $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ e $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$;

- Estudar o efeito da temperatura sobre o comportamento catalítico desses sistemas na Oxi- CO_2 ;

- Estudar comparativamente a DRM e a Oxi- CO_2 , aplicando os sistemas catalíticos nas reações, verificando o efeito da presença de oxigênio na reação.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS

A partir da rota sol-gel via citrato, foram sintetizadas as amostras LaNiO_3 , $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ e $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, utilizando-se soluções aquosas dos sais e ácido cítrico, com razão metal/ácido cítrico 1:1,2.

Para a síntese da LaNiO_3 , a solução aquosa de ácido cítrico (Merck, 99,5%) foi mantida sob agitação e aquecimento à 40°C até a completa dissolução do ácido. Posteriormente acrescentou-se solução aquosa de nitrato de níquel (Merck, $\geq 97,0\%$) à solução de ácido cítrico. A mistura, permaneceu sob agitação entre $60\text{-}70^\circ\text{C}$ por 1 hora e em seguida foi adicionada solução aquosa de nitrato de lantânio (Merck, 99,99%), com manutenção do sistema entre $80\text{-}90^\circ\text{C}$ por mais 1 hora, obtendo-se uma resina. Este material obtido foi então pré-calcinada a 300°C por 3 horas, para eliminação da matéria orgânica e calcinada a 800°C por 4 horas, sob fluxo de ar sintético de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para a formação da estrutura perovskita. A rota da síntese está descrita na figura 10.

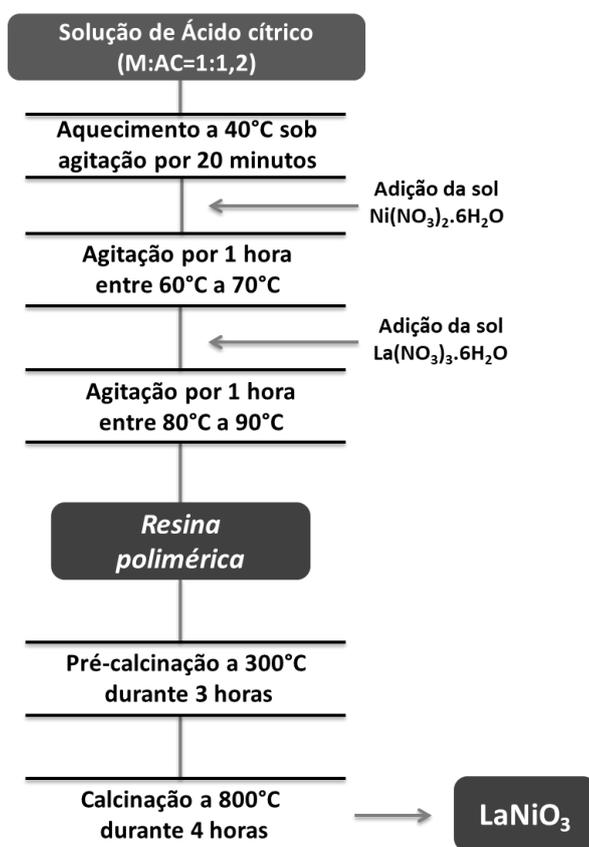


Figura 10. Esquema de síntese da LaNiO_3 .

A síntese das perovskitas parcialmente substituídas acontece basicamente da mesma forma, alterando apenas a ordem da adição dos substituintes em cada amostra. Na amostra $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$, o sal utilizado como precursor, o nitrato de cério (Merck, 99,0%), é adicionado juntamente com o nitrato de lantânio (Merck, 99,99%) no procedimento já descrito acima, enquanto que na amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ o sal precursor do metal, o nitrato de ferro (Merck, 99,0%), já é adicionado na primeira etapa, junto com a solução aquosa de nitrato de níquel (Merck, $\geq 97,0\%$). O procedimento está descrito nas figuras 11 e 12, e é realizado desta maneira por causa do tamanho dos átomos substituintes, garantindo assim, pela ordem de adição, a eficácia do processo e a formação da estrutura desejada. Todos os materiais seguiram o mesmo padrão de pré-calcinação e calcinação.

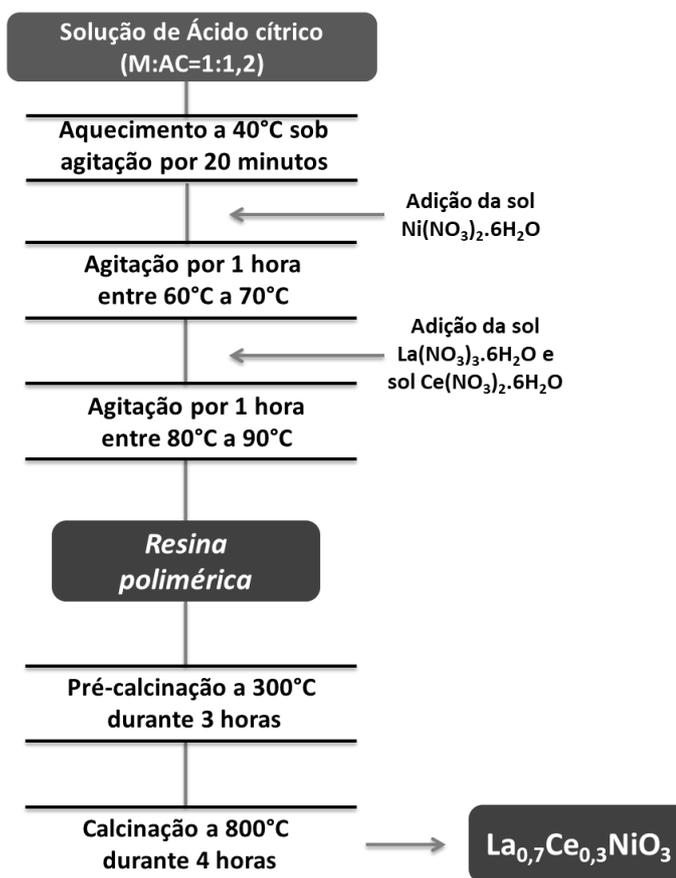


Figura 11. Esquema de síntese da $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$.

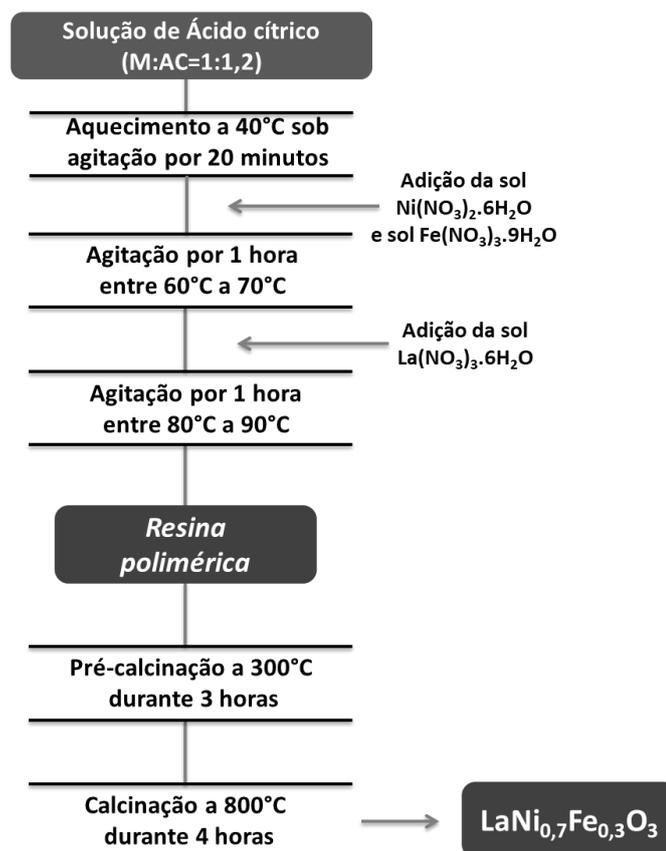


Figura 12. Esquema de síntese da $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES

As propriedades dos catalisadores foram estudadas por diferentes métodos, tais como: Análise Termogravimétrica (TGA/DTG), Difração de raios X (DRX), Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (TPR- H_2), Área Superficial Específica pelo método BET, Reação superficial a Temperatura Programada com Alimentação de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ (TPSR), Teste Catalítico de longa duração (20h) e Oxidação à Temperatura Programada (TPO).

3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

As análises termogravimétricas foram realizadas após etapa de pré-calcinação dos precursores. As amostras pré-calcinadas foram submetidas a essa análise para determinação das temperaturas de decomposição dos compostos utilizados nas sínteses, como nitratos e H_2O , a partir dos dados de perda de massa,

para determinar a temperatura adequada de calcinação, etapa posterior à pré-calcinação. As análises foram realizadas no equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, pertencente ao LabCat-Instituto de Química (UFBA). A análise consistiu em aquecer até 1000°C, sem tratamento prévio, 5mg das amostras, sob fluxo de ar sintético de 50 mL.min⁻¹ a uma taxa de 10°C min⁻¹. As curvas de DTG foram feitas por tratamento matemático dos dados de TGA já obtidos, através do programa OriginPro 7.0, para conseguir dados de forma visualmente mais acessível do que é apresentado no TGA.

3.2.2 Caracterização por Difração de raios X (DRX)

Foram realizadas medidas de difração de raio X a fim de determinar as fases cristalinas presentes nas amostras sintetizadas. As análises foram realizadas utilizando o instrumento Shimadzu, modelo XRD-6100 com radiação K α do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), na faixa de 10° a 80°, com etapa de 0,02 graus, rotação de 60 rpm e velocidade de varredura de 0,25°min⁻¹. Não foi realizado nenhum pré-tratamento. Essa caracterização foi repetida em três momentos distintos, o primeiro deles logo após a calcinação do material, o segundo depois do processo redutivo com H₂ e por último após o teste catalítico de 20 horas.

Para que fossem calculados os tamanhos médios do cristal de Ni e de NiO foi realizado uma redução com aumento de temperatura e fluxo de 30ml/min de H₂/He, com posterior passivação na etapa de resfriamento, partindo então para a análise de DRX. Procura-se entender as fases obtidas e os tamanhos médios dos cristais das espécies com o auxílio da equação de Debye Scherer, utilizando-se a largura na metade da altura do pico principal, equação 9, nas amostras antes e após a execução do teste catalítico.

$$\tau = \frac{K\lambda}{b.\cos\theta} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde,

τ = Tamanho médio de cristalito;

λ = Comprimento de onda da radiação X;

θ = Ângulo de Bragg;

K = Constante de forma adimensional de Scherrer, cuja magnitude depende da forma do cristalito estudado, variando de 0,62 a 2,08. Considerou-se para este estudo $K = 1,00$;

b = Largura na metade da meia altura (em radianos).

3.2.3 Caracterização por Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H₂)

A redução com hidrogênio à temperatura programada foi utilizada para avaliar as propriedades redox dos catalisadores. O TPR foi realizado em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200, no qual a concentração de hidrogênio na saída do reator foi monitorada através do sinal do fragmento de massa $m/z = 2$. Durante a análise, as amostras foram submetidas a aquecimento sob fluxo de uma mistura 5% em mol de H₂ em He (30 mL.min⁻¹), numa taxa de 10°C.min⁻¹ até 1000°C.

3.2.4 Caracterização por Área Superficial Específica (Método B.E.T.)

Todas as amostras, área superficial específica pelo método BET, desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller. Este método determina o volume de N₂ adsorvido a diversas pressões relativas, na temperatura do N₂ líquido (T= 196°C). A análise foi realizada em equipamento Quantachrome Instruments, modelo Nova 2200e (Surface Area and Pore Size Analyser), no CATAM, Laboratório de Catálise e Ambiente – Escola Politécnica (UFBA). Inicialmente a amostra passou por uma etapa de pré-tratamento, no qual o sistema foi aquecido a 100°C por 15 minutos, depois à 200°C por mais 15 minutos, finalizando a 350°C por 30 minutos. Posteriormente a célula foi resfriada até a temperatura ambiente e pesada novamente e então conectada na unidade de análise. Iniciou-se com evacuação inicial, para garantir a limpeza da amostra, e em seguida foram coletados os pontos, utilizando-se N₂ com pureza de 99,999%, na temperatura do N₂ líquido.

3.2.5 Caracterização por Oxidação a temperatura programada (TPO)

Após os Testes catalíticos, as amostras foram aquecidas sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ de uma mistura 5% em mol de O₂ em He, da temperatura ambiente até 1000°C, sob taxa de aquecimento de 10°C/min, a fim de verificar a formação de coque no decorrer da reação. Os gases efluentes foram detectados utilizando-se um espectrômetro de massas quadrupolar, Balzers QMS-200, conectado na saída de reator. Os dados foram analisados por um computador acoplado a unidade e os fragmentos de massa utilizados analisados: m/z = 32 (O₂), m/z = 28 (CO) e m/z = 44 (CO₂).

3.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

3.3.1 Reação superficial a temperatura programada (TPSR)

As reações de reforma a seca do metano em presença de O₂ foram conduzidas em regime transitório em um microreactor de quartzo contendo 20 mg de amostra. As amostras foram aquecidas até 1000°C, a uma taxa de 10°C.min⁻¹, sob um fluxo de 70 mL.min⁻¹ de uma mistura 57% CH₄, 15% O₂ e 28% CO₂. Os gases efluentes foram detectados utilizando-se um espectrômetro de massas quadrupolar, Balzers QMS-200, conectado na saída de reator. Os fragmentos de massa utilizados para monitorar as concentrações de reagentes e produtos foram: m/z = 2 (H₂), m/z = 15 (CH₄), m/z = 18 (H₂O), m/z = 28 (CO), m/z = 44 (CO₂) e m/z = 32 O₂.

3.3.2 Testes Catalíticos (20h)

Os testes catalíticos de longa duração foram realizados na unidade Eng&Tech PID Microactivity XS15 conectados a um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-2014 (Figura 13), utilizando um detector de condutividade térmica, previamente calibrado com os gases das espécies estudadas.



Figura 13. Unidade reacional Microactivity XS15 acoplada ao GC-2014 da Shimadzu usada nos testes catalíticos de longa duração (20h).

As análises foram feitas em duplicatas usando 20 mg de catalisador diluído em 80 mg de pó de quartzo, apoiados sob lã de quartzo, em um reator vertical de quartzo de leito fixo de 6 mm de diâmetro interno e 3 mm de espessura com um termopar ECIL acoplado internamente no centro do reator, sem contato com a amostra. A amostra foi reduzida na presença de H₂ de alta pureza com fluxo de 30 mL.min⁻¹ desde a temperatura ambiente até a temperatura de estudo (depende da seção do trabalho), a uma taxa de 10°C.min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. O teste catalítico na Oxi-CO₂ ocorreu sob fluxo de CH₄, CO₂ e O₂ de alta pureza a 40, 20 e 10 mL.min⁻¹, respectivamente, e na DRM sob fluxo de CH₄ e CO₂, ambos de alta pureza a um fluxo de 35mL.min⁻¹ de cada um dos gases reagentes, durante 20 horas. Foi mantido o fluxo total de 70 ml.min⁻¹ em todas as análises para garantir o mesmo GHSV (velocidade espacial), que é calculado da seguinte forma:

$$GHSV = 60 \times \frac{Flux \left[\frac{Nml}{min} \right]}{m_{cat} [g]} \quad (Eq. 10)$$

A temperatura de condução da reação para seção 1 é de 700°C, para a seção 2 varia de 600 a 800°C, com incrementos de 100°C, e na seção 3 os testes foram realizados a 800°C. A água produzida durante a reação foi condensada na própria unidade Eng&Tech PID microactivity e removida antes de chegar ao cromatógrafo.

As conversões de CH₄ e CO₂, bem como as seletividades a H₂ e CO, foram calculadas como descrito a seguir:

$$\text{Convers\~{a}o (\%)} = \left[\frac{(R_i - R_f)}{R_i} \right] \times 100 \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde;

R_i = Concentra\~{c}o percentual inicial do reagente sem a ocorr\~{e}ncia da rea\~{c}o de reforma do metano.

R_f = Concentra\~{c}o percentual obtida do reagente durante a rea\~{c}o de reforma do metano.

$$\text{Seletividade } H_2 = \left[\frac{\left(\frac{H_2}{4} \right)}{\left(\frac{CH_4}{2} \right)} \right] \times 100 \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\text{Seletividade CO} = \left[\frac{\left(\frac{CO}{3} \right)}{\left(\frac{CH_4}{2 + CO_2 + 2O_2} \right)} \right] \times 100 \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde;

H_2 = Hidrog\~{e}nio produzido em μmol ;

CH_4 = Metano convertido em μmol ;

CO = Mon\~{o}xido de carbono produzido em μmol ;

CO_2 = Di\~{o}xido de carbono convertido em μmol ;

O_2 = Metano convertido em μmol ;

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos catalisadores.

4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA e DTG).

Os resultados termogravimétricos dos precursores sintetizados neste trabalho foram obtidos sob fluxo de ar sintético, com a finalidade de determinar a faixa de temperatura mais adequada para a calcinação do material, e para observar a estabilidade térmica na faixa de temperatura sob estudo dos materiais.

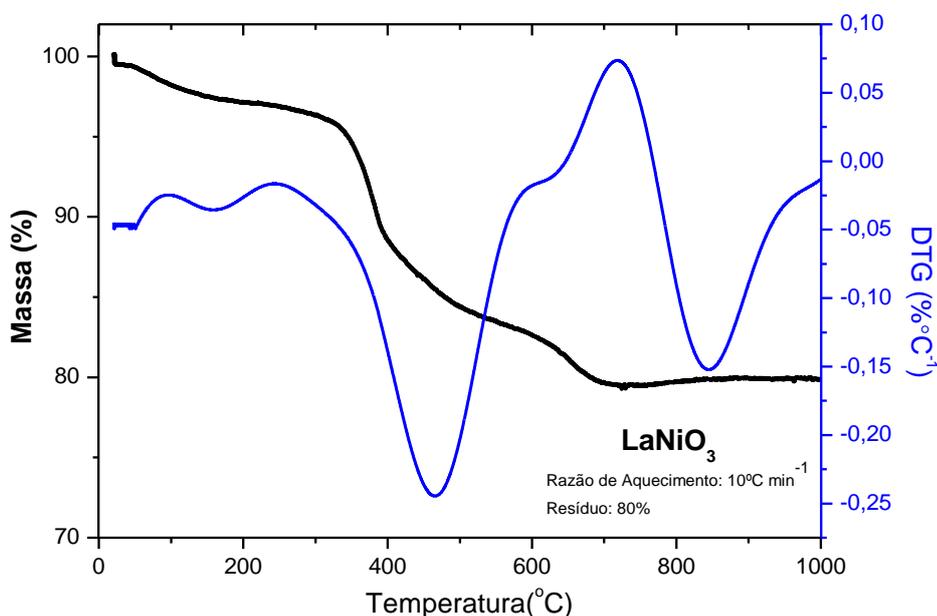


Figura 14. Curvas termogravimétricas de decomposição do precursor LaNiO₃.

Na figura 14, estão apresentados os resultados obtidos para o catalisador LaNiO₃. Percebe-se que, até a temperatura final de análise, ocorre uma perda de massa de aproximadamente 20%, e que este processo de decomposição ocorre em basicamente três etapas. Entre e 40 e 330 °C há uma variação de 5% de perda de massa, devido a perda de água adsorvida e eliminação de compostos orgânicos mais voláteis. Na faixa de 330 a 530°C ocorre uma perda considerável de 12% de massa, resultante da decomposição do citrato dos complexos formados e da formação do La₂O₃ de forma desordenada. O último decaimento de perda de massa ocorre entre 530°C e 700°C, com perda de 3% de massa, por conta da liberação de espécies carbonato, nitrato e de citratos iônicos que ainda estão presnetes na

amostra e se transformam em dióxido de carbono, decompondo-se em monóxido de carbono. Outra observação importante, pronunciada pela análise de DTG é que ocorre um ganho de massa de aproximadamente 0,6%, na faixa de 720 a 830 °C, devido provavelmente à reação de oxidação de espécies Ni^{2+} para Ni^{3+} , possivelmente gerando vacâncias na estrutura (RIDA et al, 2012; MAGALHÃES et al, 2010; MARTINELLI et al, 2007; VARGAS et al, 2006).

A perda de massa observada para as perovskitas parcialmente substituídas são diferentes do perfil observado para a LaNiO_3 , pois as substituições parciais feitas, reorganizam a estrutura possibilitando interações diferentes entre as espécies presentes e por consequência uma estabilidade térmica específica a cada material. Percebe-se que a perovskita $\text{LaCe}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$, figura 15, apresenta uma perda de massa de mais de 40%. Sendo que na primeira etapa, entre 30 e 290°C ocorre uma perda de 8% de massa, relativo à perda de água e de compostos mais voláteis, seguidos de uma perda mais acentuada de aproximadamente 36%, entre 300 e 600°C devido a decomposição dos carbonatos metálicos para produção dos óxidos finais (RIDA et al, 2012; ISMAGILOV et al, 2014). No entanto em contraste a este resultado, a amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, figura 16, apresenta uma menor perda de massa, cerca de apenas 18%, em comparação com a LaNiO_3 e a $\text{LaCe}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$. Isto já é um indicativo de que inserir ferro na estrutura perovskita proporcionará um ganho no quesito estabilidade térmica do catalisador final. A perda de massa para este material também ocorre em duas faixas de temperatura, sendo a primeira perda entre 20°C e 300°C, e a segunda entre 300°C e 780°C. Da mesma forma que nas outras amostras, água e orgânicos voláteis são eliminados a baixas temperaturas, e as perdas de massa em temperaturas mais altas são atribuídas a decomposição dos nitratos, citratos e carbonatos para formação final da fase perovskita (SHABBIR et al, 2006).

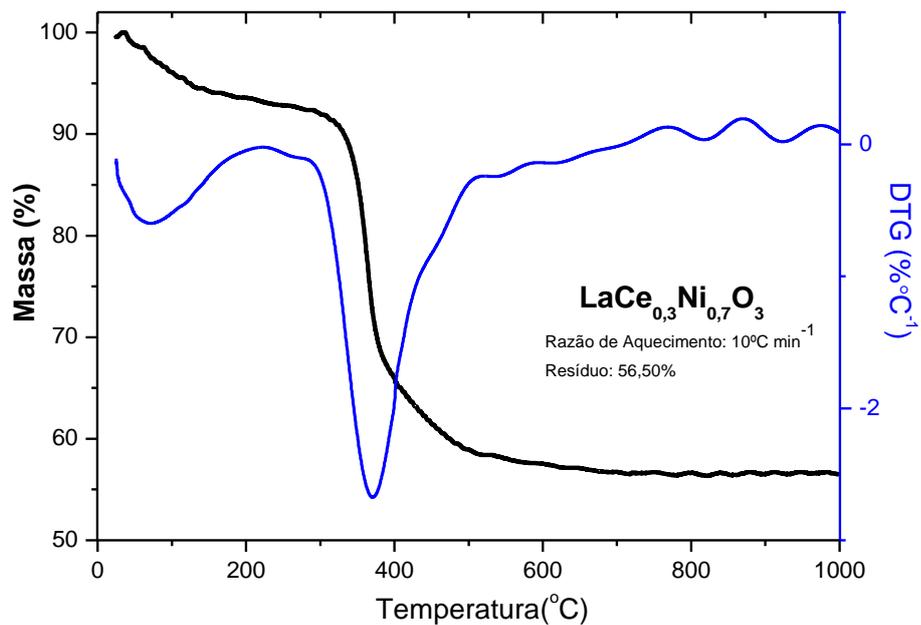


Figura 15. Curvas termogravimétricas de decomposição do precursor $\text{LaCe}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$.

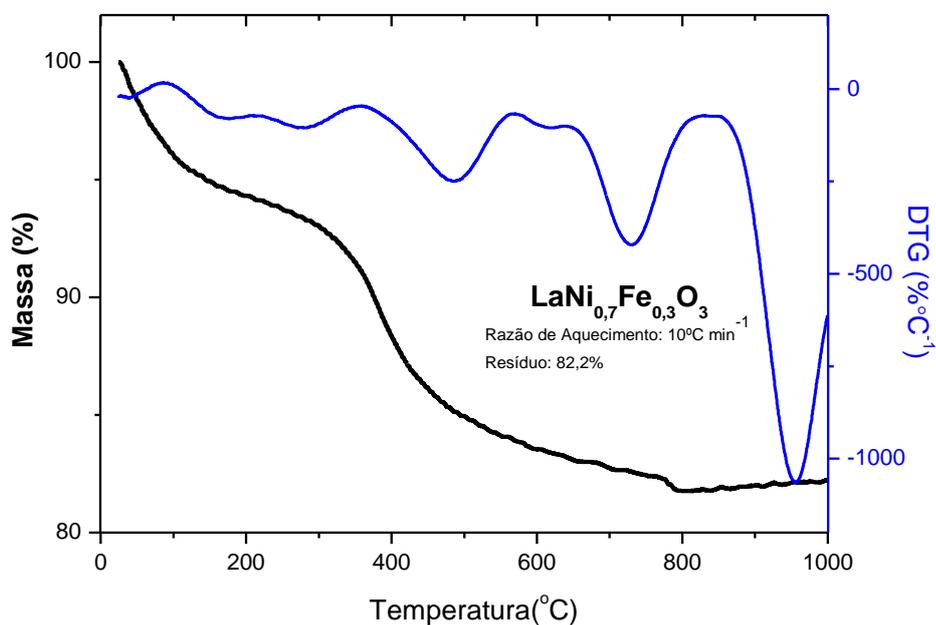


Figura 16. Curvas termogravimétricas de decomposição do precursor $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$.

Segundo Martinelli e colaboradores, em 2007, a decomposição das amostras permite que os precursores formem óxidos do tipo perovskita, em

temperaturas acima de 800°C. Desta forma, considerando os dados de análise termogravimétrica obtidos, decidiu-se adotar a temperatura de calcinação para os catalisadores igual a 800°C, sendo esta temperatura suficiente para permitir a completa decomposição do precursor e formação dos óxidos mistos tipo perovskita.

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Neste trabalho a técnica de DRX foi empregada em diferentes momentos para que fosse possível acompanhar o arranjo cristalino dos materiais pós calcinação, pós processo de ativação (redução) e posteriormente, na seção 3 de estudo, pós teste catalítico para identificar as espécies presentes e a avaliar o efeito de sinterização nos catalisadores. Além disso, a partir dos dados de DRX foi possível calcular o tamanho médio do cristalito de Ni e de NiO para as amostras, utilizando a equação de Debye Scherer (Equação 9).

4.1.2.1 Amostras Calcinadas

O resultado das análises de DRX das amostras pós calcinação estão apresentadas na figura 17.

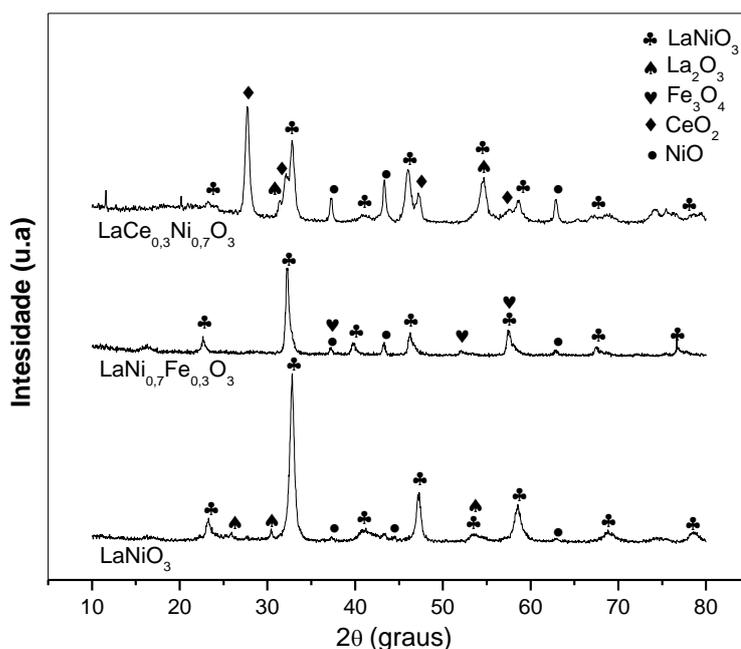


Figura 17. Difratogramas das amostras sintetizadas, após calcinação.

É perceptível a presença dos picos característicos da perovskita na fase romboédrica nos valores de 2θ iguais a $23,2^\circ$; $32,8^\circ$; $40,1^\circ$; $47,3^\circ$; $58,7^\circ$; $68,6^\circ$ e $78,5^\circ$ relacionados aos planos (012), (104), (202), (024), (300), (220) e (220) (JCPDS: 83-1355), para todas as amostras. Desta maneira, é possível afirmar que o método de síntese utilizado foi eficiente para a formação da fase esperada, comprovando que as condições de síntese e calcinação escolhidas foram adequadas para formação das estruturas perovskitas.

Além da fase perovskita, também foram observados picos relativos à formação de fases secundárias atribuídas ao óxido de níquel na sua fase cúbica, com picos principais em $37,2^\circ$, $43,3^\circ$ e $62,9^\circ$ (ICSD: 87108), e ao óxido de lantânio na fase hexagonal, com picos principais em 26° , 29° e 54° (ICSD: 100209), confirmando que houve segregação de fases no material sintetizado. Estudos de Zayed e colaboradores, em 2011, já haviam relatado este comportamento estrutural da La_2O_3 , pois, segundo ele, após processos de calcinação em altas temperaturas estas estruturas se arranjam preferencialmente de forma hexagonal, que é a configuração de maior estabilidade. Esta observação também foi notória nos trabalhos de Goicoechea e colaboradores em 2017.

A aparição da fase NiO é provavelmente um efeito da alta carga de níquel adicionado nos sólidos, promovendo a segregação deste metal na forma de seu óxido. No entanto essa segregação ocorre de forma mais acentuada nas amostras parcialmente substituídas por cério e por ferro, pois a adição destes metais desorganiza a estrutura dos sólidos do tipo perovskita, possibilitando a aparição de óxidos com estruturas diferentes da objetivada. Este fato é comprovado pela aparição das fases, Fe_3O_4 e CeO_2 nas amostras, com os picos principais em 37° , $52,1^\circ$ e $57,5^\circ$ (ICSD: 26410) e $27,7^\circ$, $32,1^\circ$, $47,3^\circ$, e $57,5^\circ$ (ICSD: 55284) respectivamente, além do aumento da intensidade dos picos encontrados para a fase NiO, já existentes na LaNiO_3 (WANG et al, 2017; GALLEGO et al, 2009; LIMA et al, 2012).

Observa-se também que os picos de maior intensidade, característico da estrutura perovskita, são deslocados para ângulos um pouco mais baixos quando o níquel é parcialmente substituído pelo ferro, fato que pode ser explicado pela redução da distância interplanar, ou seja, o volume da célula unitária aumenta devido a menor presença de Ni^{3+} na amostra. Dessa forma, pode-se afirmar que

existe uma dependência linear dos parâmetros de rede com o grau de substituição (OEMAR et al, 2013; ARANDIYAN et al, 2012). Uma tendência similar foi obtido por Pecchi e colaboradores em 2008, demonstrando que essa mudança é regular.

A amostra $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$, foi a que apresentou a maior segregação de fases, com diminuição da predominância da fase perovskita, decrescendo a intensidade dos picos característicos da LaNiO_3 e aumentando a intensidade das linhas correspondentes às fases de NiO e CeO_2 (CUI et al, 2009; GALLEGO et al, 2009). Estudos de Lima e colaboradores em 2012 já tinham relatado que o ponto de saturação de dopagem do cério na estrutura perovskita é conseguido para a amostra $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$, sendo que substituições maiores do que essa, impedem a formação da fase perovskita e reorganiza o material com outra estrutura. Por este motivo, foi escolhido este grau de substituição para ser estudado neste trabalho.

4.1.2.2 Amostras Reduzidas

O teste de longa duração das amostras tem como etapa de pré-tratamento um processo de ativação por meio de redução com H_2 , para obtenção da fase metálica que possui atividade catalítica. Deste modo, a fim de avaliar esta estrutura formada pós ativação, os catalisadores foram analisados por difração de raios X com as mesmas condições de análise das amostras calcinadas. A identificação das fases formadas são ilustradas nas Figuras de 18 a 20.

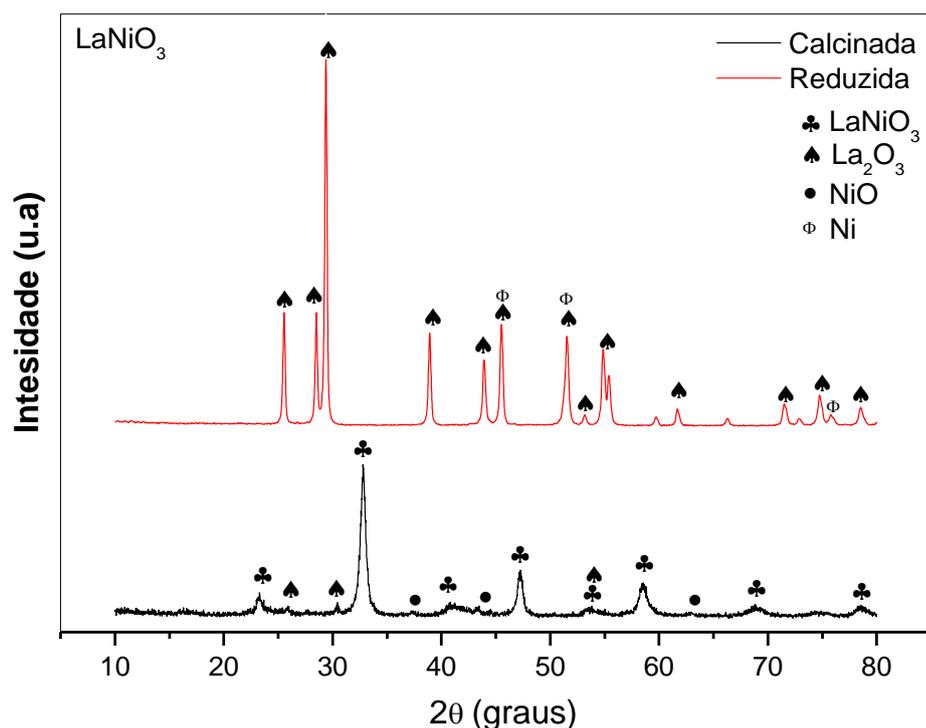


Figura 18. Difratogramas da LaNiO₃, antes e depois de ser submetida a processo redutivo com H₂.

Observando o difratograma obtido para a LaNiO₃, figura 18, percebe-se que após o processo de redução com H₂ não foram mais identificados os picos referentes à fase da perovskita formada após o processo de calcinação. Essa alteração estrutural se deve ao colapso natural, já bastante discutido na literatura, que ocorre em perovskitas quando estas são submetidas a aquecimento em atmosferas redutoras (SANTOS et al, 2018, NAGBAN et al, 2017). Altas temperaturas, superiores a 420°C, favorecem a conversão das espécies de níquel presentes na amostra, a níquel metálico ($2\theta = 44,2^\circ, 52^\circ, 77^\circ$; ICSD= 260172) suportado em La₂O₃ com estrutura do tipo hexagonal ($2\theta = 26^\circ; 28,8^\circ; 29,8^\circ; 38^\circ, 44,5^\circ, 50^\circ, 54^\circ, 57^\circ, 61^\circ, 73^\circ, 75^\circ, 79^\circ$; ICSD= 100209) (GOICOECHEA et al, 2017).

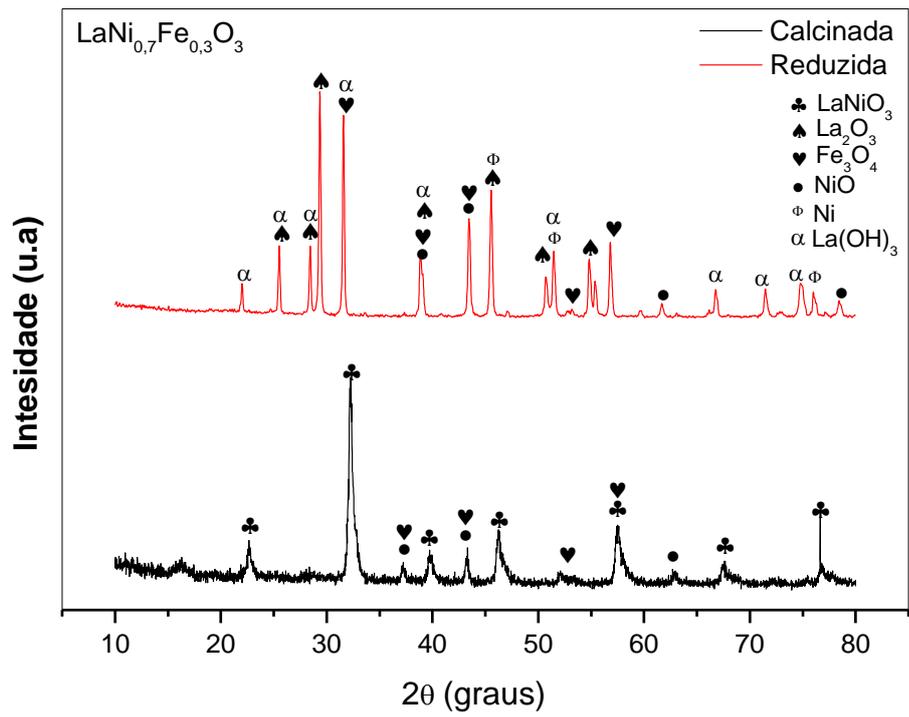


Figura 19. Difratomogramas da LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃, antes e depois de ser submetida a processo redutivo com H₂.

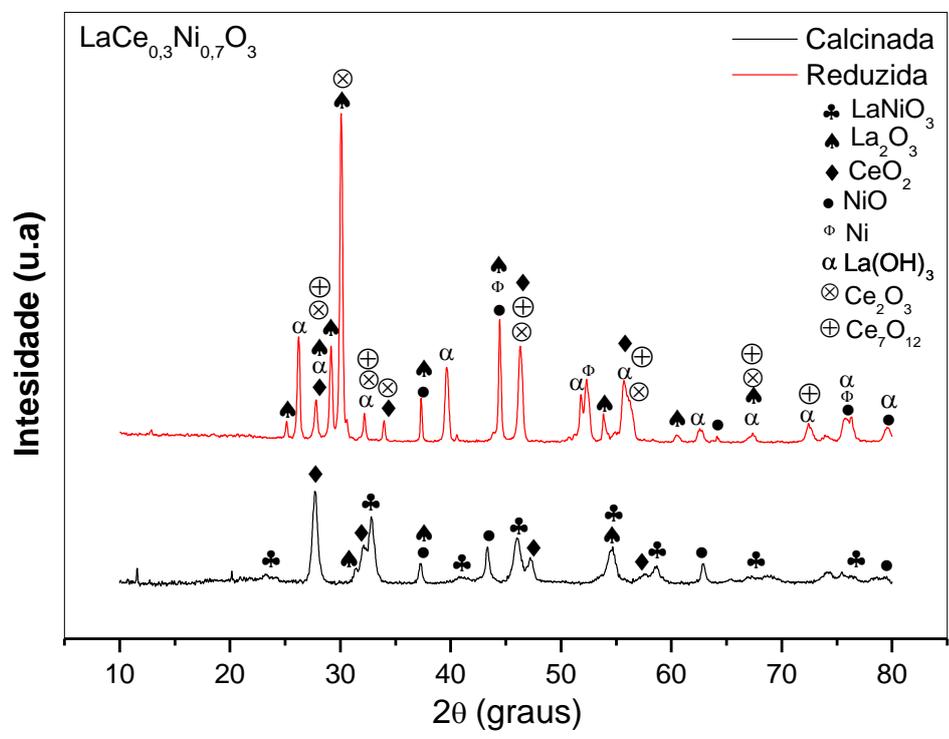


Figura 20. Difratomogramas da La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃, antes e depois de ser submetida a processo redutivo com H₂.

Nas amostras parcialmente substituídas, o mesmo padrão de destruição da estrutura perovskita LaNiO_3 é observado, com formação de Ni^0 suportado em La_2O_3 . No entanto muitas outras fases estão presentes nestas estruturas, como mostram as figuras 19 e 20. Quitete e colaboradores relataram que estruturas do tipo perovskitas podem ter suas condições de redutibilidade alteradas com graus de redução inferiores a 100% a depender da metodologia de síntese utilizada e das substituições feitas. Isto é perceptível pelas análises feitas, já que as amostras $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ apresentam a presença do óxido e níquel com picos principais em $37,2^\circ$, $43,3^\circ$ e $62,9^\circ$ (ICSD: 87108). Além desta, aparecem algumas outras fases segregadas, como por exemplo a $\text{La}(\text{OH})_3$, Ce_2O_3 e Ce_7O_{12} .

Montini e colaboradores em 2016, já havia relatado a dificuldade em se trabalhar com espécies de óxido de cério não estequiométricos, por difração de raios-X, que é feito com amostras em pó, no quesito da determinação de parâmetros estruturais, por conta do baixo poder de dispersão do oxigênio, sugerindo que estes estudos sejam feitos usando técnicas de difração de elétrons ou nêutrons. No entanto é perceptível que nestas condições redutoras, o CeO_2 é convertido à espécies CeO_{2-x} , diminuindo as intensidades de seus picos principais quando comparada com a amostra apenas calcinada, causando defeitos nos sítios catiônicos pela presença do Ce^{+3} , sendo necessário portanto uma compensação elétrica das vacâncias de oxigênio, formando essas estruturas cristalinas não estequiométricas, como por exemplo Ce_4O_7 ($\text{CeO}_{1,75}$) (LIMA et al, 2012, MONTINI et al, 2016).

Utilizando os resultados de DRX das amostras reduzidas foi possível calcular a estimativa do tamanho médio dos cristais do níquel metálico e de seu óxido, usando a Equação de Debye Scherrer (Equação 9), que estão apresentados na Tabela 1, e irão auxiliar no entendimento da tendência de atividade para os materiais estudados na etapa de avaliação catalítica.

$$\tau = \frac{K\lambda}{b \cdot \cos\theta} \quad (\text{Eq. 9})$$

Tabela 1. Tamanho médio dos cristais de óxido de níquel e níquel metálico dos catalisadores.

Amostra	Ni^o (nm)	NiO (nm)
LaNiO ₃	31	30
La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃	44	39
LaNi _{0,7} Fe _{0,3} O ₃	47	42

4.1.3 Redução a Temperatura Programada (TPR-H₂)

A redução a temperatura programada é usada para determinar as propriedades redox dos materiais, expondo os materiais ao fluxo de um gás redutor. Os perfis obtidos para os catalisadores testados estão apresentados na figura 21.

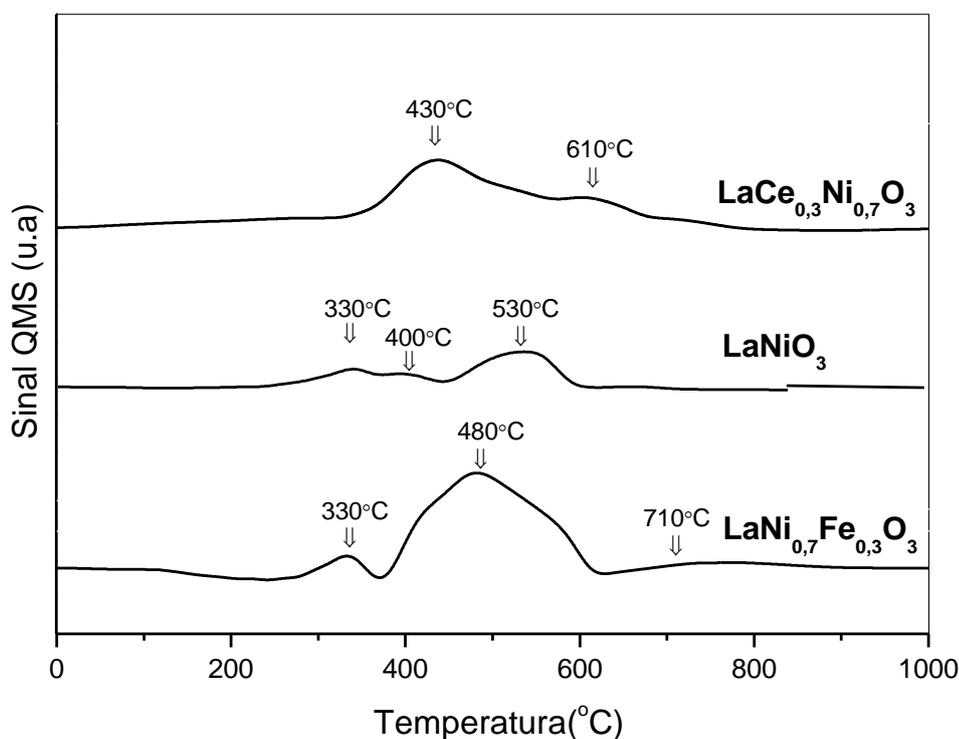
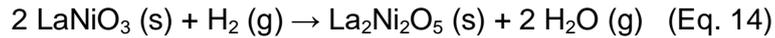


Figura 21. Perfis de TPR-H₂ das amostras.

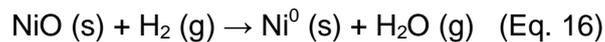
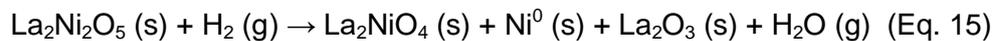
Utilizando dados da literatura para avaliar a capacidade redutiva das espécies presentes é possível entender e discutir os eventos mostrados no perfil de TPR para as amostras. Perovskitas (ABO₃), no geral, apresentam picos de consumo de H₂ como resultado da redução do cátion metálico do sítio B (TANG et al, 2015). Analisando então o perfil encontrado para a amostra LaNiO₃, é possível afirmar que

o processo redutivo ocorre em três etapas, com alterações da estrutura perovskita. São estas:

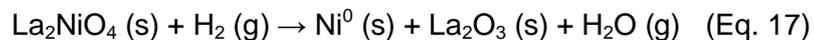
- (i) Em 330°C, a redução de Ni³⁺ para Ni²⁺ (La₂Ni₂O₅ é formado como produto intermediário).



- (ii) Em 400°C, a redução de Ni²⁺ para Ni⁰ (As espécies de níquel são provenientes do La₂Ni₂O₅ formado e da fase segregada óxido de níquel, NiO).



- (iii) Em 530°C, a redução do Ni²⁺ para Ni⁰, onde La₂NiO₄ é formado como um intermediário.



Este resultado, em colaboração com as análises anteriores de DRX, permite a afirmação de que a estrutura de perovskita LaNiO₃, é destruída para formar partículas de níquel metálico suportado em La₂O₃, após redução com hidrogênio a 800°C. (WANG et al, 2017; GALLEGO et al, 2013; NEMATOLLAHI et al, 2012; MALUF et al, 2011; LIMA et al, 2012; CUI et al, 2009).

A temperatura máxima de redução indica a facilidade de redução e o grau de interação entre as diferentes espécies presentes no material. A amostra parcialmente substituída com ferro tem seu primeiro pico de redução em 330°C, referente a redução de Ni³⁺ para Ni²⁺, semelhante ao padrão encontrado na LaNiO₃. Entretanto, com a diminuição do teor de níquel, o ferro presente interage com a estrutura perovskita, dificultando a redução dessa espécie, resultando em temperaturas mais altas para este segundo evento, 480°C, que está relacionado à redução das espécies Ni²⁺ para Ni⁰ e Fe₂O₃ para Fe₃O₄. Desta forma, se baseando

em estudos já discutidos na literatura e nos dados encontrados no trabalho, pode-se entender que existe a formação de uma liga entre o níquel e ferro (NiFe_2O_4), sendo esta uma espécie com menor redutibilidade quando comparada ao níquel (WANG et al, 2017; JAHANGIRI et al, 2013; ARANDIYAN et al, 2012; DANTAS et al, 2012; CHEN et al, 2009; FERREIRA et al, 2000). O último pico de redução, está provavelmente relacionado a tentativa de redução total das espécies de ferro presentes para obtenção de Fe^0 presentes na liga Ni-Fe. Estudos anteriores de Arandiyán e colaboradores em 2012, já haviam afirmado que quanto maior o teor de ferro na liga Ni-Fe, maior a resistência a redução da amostra, que precisará de temperaturas maiores para que o objetivo de redutibilidade seja alcançado.

A amostra $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{NiO}_3$ se reduz de forma similar, no entanto os picos são deslocados para temperaturas maiores. Como os resultados de DRX demonstram, com a substituição parcial de Ce na estrutura LaNiO_3 , as fases CeO_2 e NiO estão expressivamente presentes, pois essa incorporação na rede perovskita leva à distorção da estrutura. Por conta disso, em torno de 430°C ocorrem as reduções das espécies de Ni, e a temperaturas mais altas, 610°C , têm-se a redução das espécies de níquel provenientes da NiO , além da redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} (MANFRO et al, 2010; LIMA et al, 2012; SU et al, 2014).

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

Catalisadores são materiais porosos, nos quais, através da distribuição espacial dos átomos e íons presentes configura-se a estrutura do sólido. Visto que a catálise é um fenômeno de superfície, é necessário entender a área disponível para que a reação aconteça. O método BET consiste em obter, de forma experimental, a capacidade máxima da monocamada, a partir da isoterma de adsorção física. Neste estudo a área superficial específica dos precursores preparados foi medida por fisiossorção de N_2 , sendo os valores observados na Tabela 1. Yang e colaboradores, em 2015, afirmou que valores baixos de área de superfície estão relacionados as condições de síntese, além do que a área superficial específica da perovskita diminui com o aumento da temperatura de calcinação.

Tabela 2. Área superficial específica dos catalisadores (Método BET).

Amostra	Área BET (m²/g)
LaNiO ₃	7.2
LaNi _{0,7} Fe _{0,3} O ₃	8.2
La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃	8.5

As perovskitas apresentam baixos valores de área de superfície, inferiores a 10 m²/g, sendo esta característica inerente a esses materiais. Esta baixa área pode ser explicada devido a exigência da utilização de altas temperaturas para que aconteça a cristalização da fase perovskita, resultando na sinterização das amostras, ou seja aglomeração de partículas. Além disso, o método complexante utilizado na síntese, conforme indicado pelas análises termogravimétricas, necessita de altas temperaturas para remover os carbonatos, ocasionando na redução da área superficial, apesar de promover uma melhor homogeneização do sólido (ROYER et al, 2014; JAHANGIRI et al, 2013).

Percebe-se que a área superficial específica dos catalisadores usados variam entre 7,2 e 8,5 m²/g, sendo suas discrepâncias explicadas com base em suas diferenças em relação as substituições parciais feitas na LaNiO₃. No entanto os resultados mostram áreas de superfície específica na mesma faixa, típica deste tipo de material, reafirmando o que já tinha sido relatado pela literatura.

Outra observação que pode ser feita é que, tanto a adição do cério quanto a do ferro, proporciona um pequeno aumento na área específica do material. Deste modo, pode-se afirmar que estas substituições favorecem a desorganização da estrutura perovskita, segregando materiais óxidos de maior área superficial do que os óxidos de lantânio, como por exemplo o CeO₂ e o Fe₃O₄, fato já discutido pela análise de DRX, que comprovam a existência destas fases (ZHIMING et al, 2016; LI et al, 2016, GALLEGO et al, 2009).

4.2 Seção 1: Estudo da escolha do catalisador

4.2.1 Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

Análises de Reações Superficiais a Temperatura Programada são úteis para compreender melhor as etapas de mecanismo existentes numa reação em presença de catalisadores. Com este intuito, as amostras foram reduzidas in situ e avaliadas na reforma a seca do metano em presença de O_2 .

Estudos termodinâmicos indicam que reações de reforma são termodinamicamente favoráveis a temperaturas acima de $640^\circ C$, no entanto, reações paralelas (Boudouard e RWGS) são favoráveis na faixa de temperatura de $633-700^\circ C$. Sendo assim, para que sejam alcançados altos níveis de conversão e razão H_2/CO mais próxima da termodinâmica, são aplicadas temperaturas iguais ou superiores a $700^\circ C$ (NAVARRO et al, 2007; GREEN et al, 1995). Foi feita então, inicialmente uma reação homogênea (sem a presença do catalisador), com aumento da temperatura, na Oxi- CO_2 , nas mesmas condições que serão realizadas os testes catalíticos de longa duração, com o objetivo de avaliar este efeito termodinâmico e determinar a temperatura na qual se inicia o processo de obtenção de gás de síntese. O resultado obtido é apresentado na figura 22.

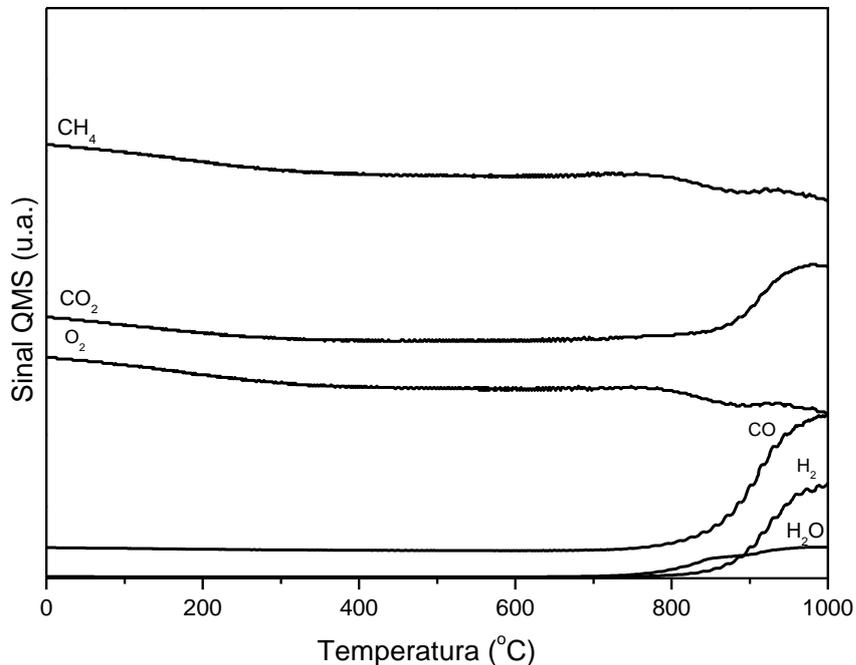


Figura 22. Reação em fase homogênea da Oxi- CO_2 em função da temperatura. Fluxo de reagentes de 40 mLmin^{-1} de CH_4 , 20 mLmin^{-1} de CO_2 e 10 mLmin^{-1} de O_2 .

Observa-se que em temperaturas acima de 750°C inicia-se o consumo dos reagentes CH₄ e O₂, com formação de H₂O, CO e CO₂. A formação de H₂/CO começa a acontecer em aproximadamente 760°C, no entanto só existe uma formação significativa, em 850°C indicando o início da reforma do CH₄.

Neste cenário a temperatura escolhida para condução dos testes catalíticos de longa duração (20h), da seção 1 deste estudo, foi a de 700°C e os fluxos dos gases reagentes foram mantidos, visando analisar o efeito cinético que o catalisador aplicará na reação, já que em temperaturas acima de 800°C já existe formação de H₂/CO mesmo sem a presença de um material catalítico.

Os perfis de TPSR obtidos para os catalisadores testados são apresentados pelas figuras 23-25.

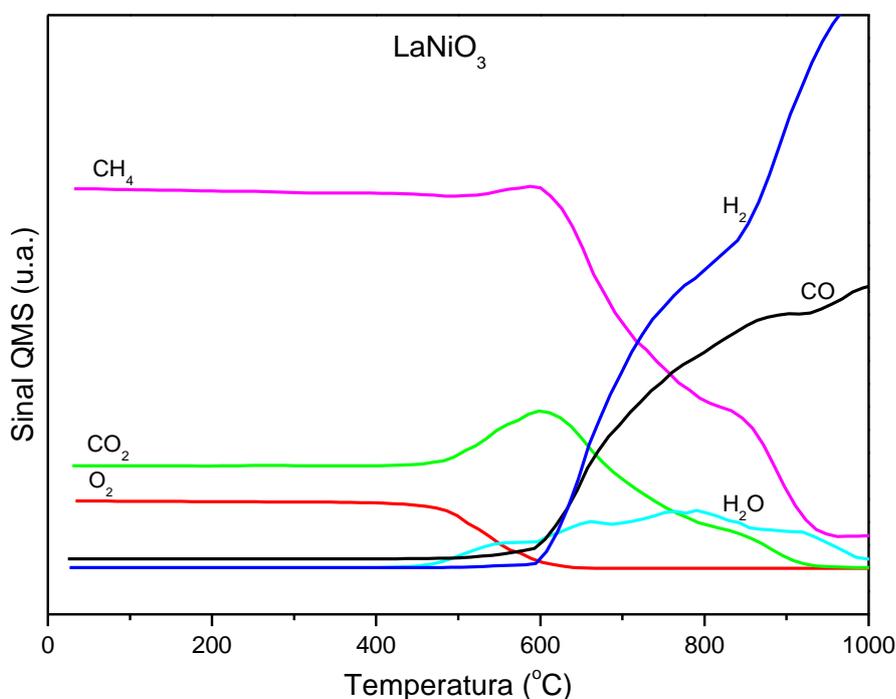


Figura 23. Perfil de TPSR da LaNiO₃. Fluxo de reagentes: 40mL.min⁻¹ de CH₄, 20mL.min⁻¹ de CO₂ e 10mL.min⁻¹ de O₂.

A primeira observação feita com a análise dos dados obtidos é que, em geral, a reação acontece em duas etapas, sendo que primeiro ocorre uma reação de combustão, em temperaturas mais baixas, na qual é consumido CH₄ e O₂ e formado de CO₂, CO e H₂O, seguida por uma etapa de reforma, que consome CH₄ e CO₂, em temperaturas maiores, formando o gás de síntese. Além disso, em todas as

amostras analisadas, ocorre a formação de CO simultaneamente ao consumo dos reagentes, porém a formação de H₂ só ocorre em temperaturas mais elevadas.

O catalisador gerado a partir da LaNiO₃ inicia sua atividade em torno de 460°C com uma perturbação no sistema, seguida pelo consumo de CH₄ e O₂, e produção de CO₂ e H₂O, ficando evidente o fenômeno da combustão, com um consumo relativamente alto de O₂. O segundo evento ocorre a 590°C, acompanhado por um consumo de CH₄ e CO₂ gerado pela primeira etapa, com a formação de H₂ e CO. Deste modo, a amostra LaNiO₃ (Figura 23) apresentou formação de gás de síntese em aproximadamente 600°C.

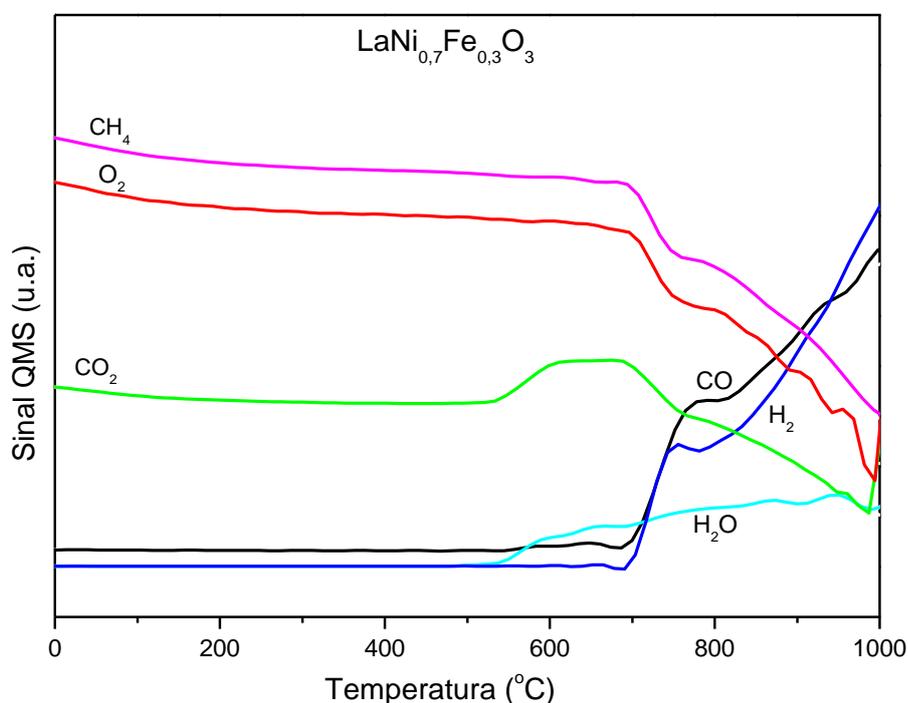


Figura 24. Perfil de TPSR da LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃. Fluxo de reagentes: 40mL.min⁻¹ de CH₄, 20mL.min⁻¹ de CO₂ e 10mL.min⁻¹ de O₂.

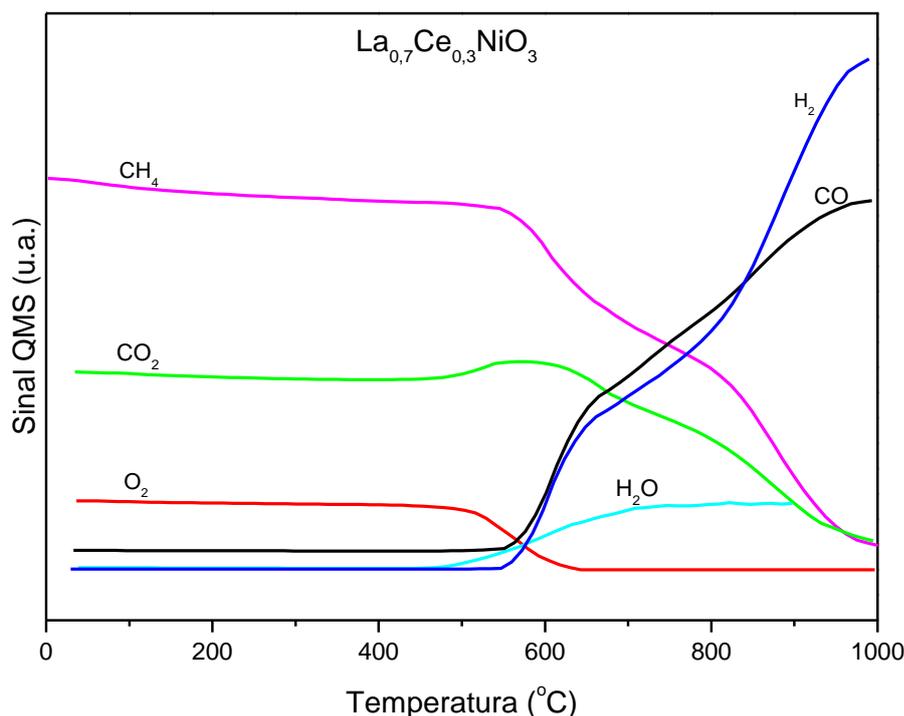


Figura 25. Perfil de TPSR da $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$. Fluxo de reagentes: $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 , $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 e $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2 .

Analisando os resultados da amostra de $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, figura 24, percebe-se que o caminho da reação, as etapas, são as mesmas que foram observadas para a amostra LaNiO_3 , no entanto a substituição parcial da estrutura perovskita por ferro, resulta na produção de H_2 e CO em temperaturas mais altas, aproximadamente 700°C , sendo este um indicio de perda de atividade. Para a amostra parcialmente substituída por cério, figura 25, também são seguidas as mesmas etapas reacionais, no entanto a produção de gás de síntese resultante do processo de reforma acontece a 550°C , o que permite inferir de forma qualitativa que a substituição por cério no sólido aumenta a atividade do catalisador, produzindo o gás de síntese a uma temperatura mais baixa do que os demais materiais estudados.

Desta forma, as análises de TPSR sugerem que a temperatura para obtenção do gás de síntese do sistema em estudo, está diretamente relacionada a presença de Ce ou Fe nas amostras. Todos os resultados indicam que a combustão total do metano ocorre em temperaturas mais baixas, sendo que as reações de reforma do CH_4 com CO_2 ocorrem em temperaturas mais elevadas.

4.2.2 Teste Catalítico de Longa Duração (20h)

Os testes catalíticos foram conduzidos com duração de 20 horas, aplicando as perovskitas sintetizadas na reação de estudo (Oxi-CO₂). Experimentos preliminares foram realizados visando encontrar as condições adequadas para serem aplicadas no teste catalítico, a fim de minimizar os efeitos de transferência de massa internos e externos (PEREGO et al, 1999).

A atividade catalítica pode ser avaliada pelo estudo das conversões de metano e de dióxido de carbono, representados nas figuras 26 e 27, respectivamente.

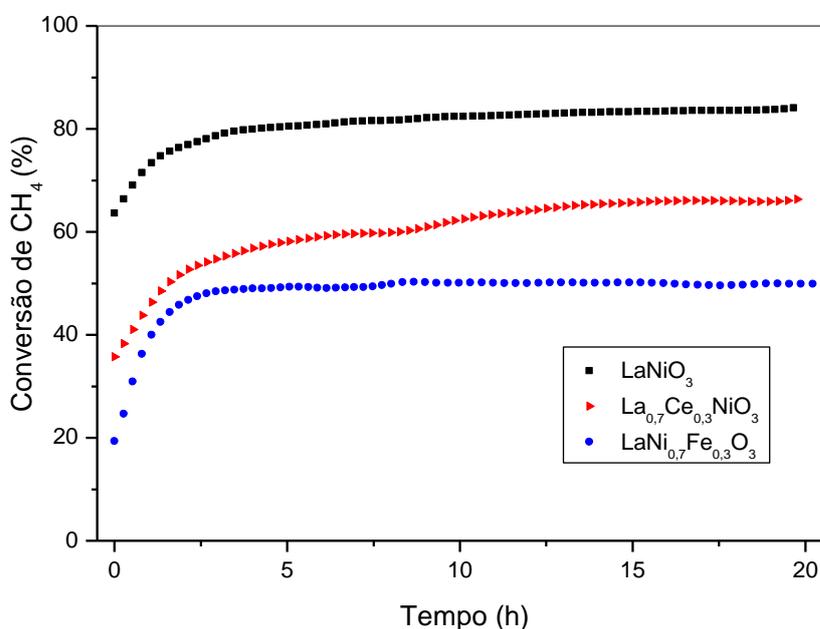


Figura 26. Conversão de CH₄ das amostras estudadas, resultante do teste catalítico de longa duração na Oxi-CO₂ (700°C).

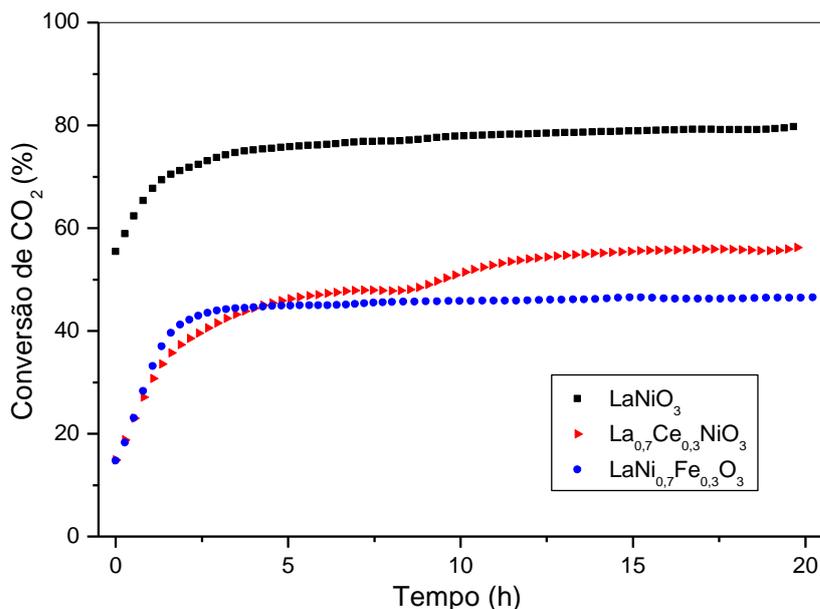


Figura 27. Conversão de CO₂ das amostras estudadas, resultante do teste catalítico de longa duração na Oxi-CO₂ (700°C).

É possível perceber que a conversão do CH₄ e CO₂, para as amostras utilizadas, depende da substituição feita na estrutura perovskita, sendo a ordem encontrada igual a LaNiO₃ > La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ > LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃, podendo concluir que a substituição do níquel, pelo ferro ou cério, proporciona uma diminuição nas conversões.

A ocorrência de reações consecutivas é capaz de criar períodos de indução, onde uma espécie surge após o consumo de um reagente em outra reação, sendo assim, este é o tempo necessário para a amostra demonstrar atividade. Todas as amostras apresentaram basicamente o mesmo tempo de indução, no período inicial dos testes, estabilizando o sinal de conversão apenas depois de 3h de teste (JAHANGIRI et al, 2013).

A amostra LaNiO₃, apresentou conversão de CH₄ de 84% e 80% de CO₂ no final das 20 horas de teste catalítico, indicando ser um catalisador promissor. Comparando estes resultados com as amostras parcialmente substituídas, percebe-se um decréscimo nesta taxa de conversão, tanto de CH₄ quanto de CO₂, para amostra La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃, que teve conversões finais em 66% e 56% respectivamente, seguida da amostra LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃, que apresentou os piores resultados de conversão como já era esperado pela análise de TPSR, com resultados de

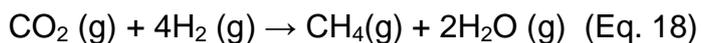
conversões de 49% de CH₄ e 45% de CO₂. Este fato experimental comprova o que já vem sendo reportado na literatura de que a adição de um metal de transição na estrutura perovskita desordena a rede cristalina, fato que já havia sido reafirmado pelas análises de DRX feitas anteriormente, proporcionando a possível segregação de espécies que possam não ser tão ativas para o processo estudado.

Os dados obtidos de tamanho do cristalito (tabela 1) demonstram que o maior tamanho de cristais, tanto de Ni⁰ quanto de NiO, foi obtido para a LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃, seguido por La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃, sendo o menor de todos a LaNiO₃. Este fato está de acordo com a literatura, pois se sabe que quanto menor for o tamanho dos cristais de Ni⁰ no catalisador, maior será a dispersão da fase ativa e maior será a atividade catalítica, sendo este um dos fatores que explicariam o motivo da baixa atividade da amostra LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃, que apresentou as menores conversões de metano e dióxido de carbono dentre os catalisadores avaliados, sugerindo uma maior oxidação do níquel metálico em comparação aos demais catalisadores, logo uma maior deteriorização da fase ativa e conseqüentemente uma menor atividade catalítica (YANG et al, 2015; PEREÑIGUEZ et al, 2012). Outro parâmetro importante nessa análise, é perceber que o cério auxilia no processo de redução do níquel, o que explica um valor menor no tamanho médio dos cristais do óxido de níquel, evento que não acontece na perovskitas parcialmente substituída por ferro.

Em comum aos dois sistemas com La/Ce e Ni/Fe, pode-se afirmar que a fase ativa referente aos sítios metálicos se restringe apenas ao níquel metálico e a liga entre o níquel e ferro (Ni-Fe). Isso pode ser concluído com o auxílio das análises de DRX e TPR, não sendo identificada a formação de fase metálica do cério ou ferro até a temperatura de 1000°C. Desta forma, por existir uma redução significativa da fase metálica de níquel disponível para a adsorção e ativação dos reagentes nos materiais parcialmente substituídos, era esperado que esta tendência encontrada fosse realmente seguida. A adição de cério ou ferro proporciona o aparecimento de outras fases, que tem outros efeitos no material catalítico (JAHANGIRI et al, 2013; YANG et al, 2015).

Para a amostra LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃ fica evidente que a adição de Fe na estrutura LaNiO₃ diminui, de forma significativa, a atividade do catalisador, por conta da dificuldade de redução do Ni²⁺ para Ni⁰, resultante da interação forte do ferro com o níquel presente, quando comparado à estrutura sem substituições. Na amostra

$\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$, a conversão do CH_4 foi 66%, valor menor quando comparado à amostra LaNiO_3 . Em 2015 Yang e colaboradores relataram que para explicar a diminuição da conversão do CH_4 de perovskitas com certo grau de substituição por cério, tem-se que levar em conta a ocorrência mais acentuada, possibilitada por este tipo de material catalítico, da reação de metanação (Equação 18) que produz esta espécie, tendo um balanço final de “redução” de conversão do CH_4 .



Os resultados obtidos de seletividades a H_2 e a CO das amostras após as 20h de reação são apresentados nas Figuras 28 e 29.

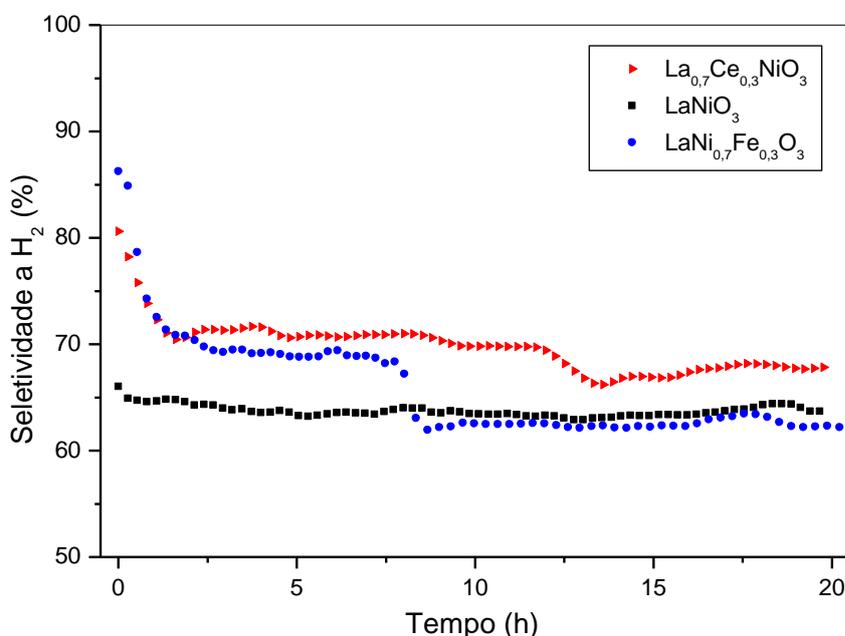


Figura 28. Seletividade a H_2 das amostras estudadas, resultante do teste catalítico de longa duração na Oxi- CO_2 (700°C).

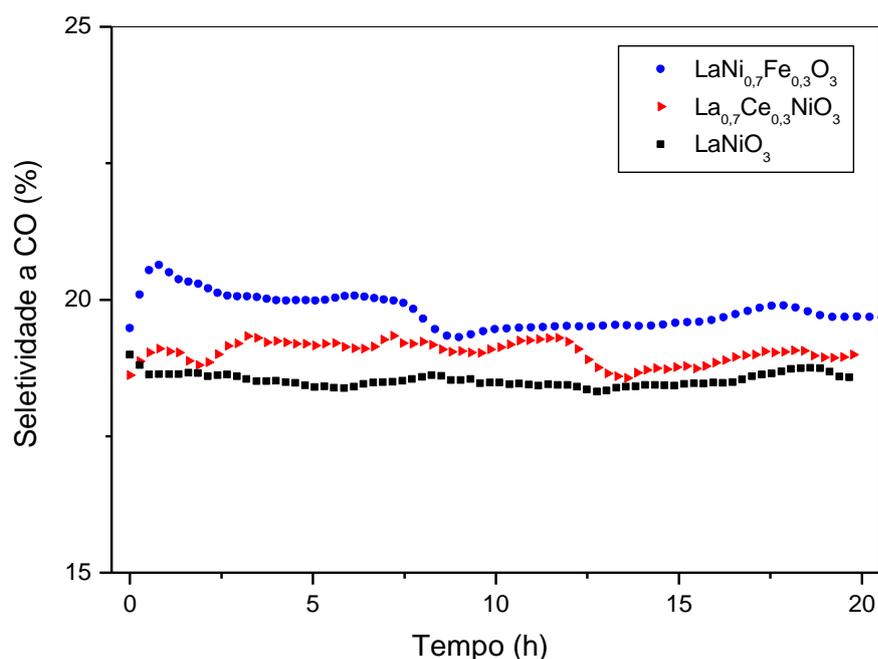


Figura 29. Seletividade a CO das amostras estudadas, resultante do teste catalítico de longa duração na Oxi-CO₂ (700°C).

O rendimento de H₂ foi maior do que o rendimento de CO em todos os catalisadores, fato que pode ser um indício da ocorrência da reação de Boudouard, equação 19. Já é conhecido que o mecanismo de formação do H₂, está relacionado à presença do níquel metálico, no entanto, a seletividade se mantém constante ao longo na análise para tais amostras que apresentam variações no teor de níquel. Entende-se, desta forma, que as amostras foram ativas o suficiente para produzir H₂ próximo do equilíbrio termodinâmico, para o sistema em estudo (ARANDIYAN et al, 2012).



A amostra LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O₃ apresentou o maior valor de seletividade a CO, dentre as amostras estudadas, pois com a incorporação do ferro na estrutura, ocorre um aumento de sítios básicos no material, surgindo a fase Fe₃O₄, identificado pela análise de DRX, proporcionando a dissociação do CO₂ em CO e O (JAHANGIRI et al, 2013). Além disso, estudos de Arandiyán e colaboradores em 2012, permitem afirmar que o aumento da seletividade a CO é um indício da diminuição da formação

de espécies carbonáceas devido à ocorrência da reação inversa de Boudouard, como observado na Equação 20. Isto já traz uma tendência de forma preliminar da formação de coque dos catalisadores testados, visto que a maior seletividade a CO foi encontrada para a amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, seguida da $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ e por fim da LaNiO_3 .



É perceptível pela análise da tabela 3, que todos os valores de razão H_2/CO estão entre 2 e 1, para o final dos testes de 20h, das perovskitas analisadas, comprovando que este é um processo intermediário entre a reforma seca e a oxidação parcial. Além disso é perceptível que para os catalisadores LaNiO_3 e $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$, os valores estão maiores do que o valor teórico, que já é reportado na literatura como 1,33, comprovando que nestas análises foram favorecidas as reações de reforma a vapor e a POM (SALES et al, 2014).

Tabela 3. Razão H_2/CO das amostras testadas, encontrada no final do teste catalítico de 20h.

Razão H_2/CO	
LaNiO_3	1,48
$\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$	1,43
$\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$	1,11

A LaNiO_3 foi então o precursor com os melhores resultados de conversões e seletividade, um dos fatores que pode estar relacionado a uma maior atividade a reação em discussão, pois formam-se partículas de níquel menores no tratamento redutivo, o que proporciona uma interação adequada entre a fase La_2O_3 e a fase ativa (Ni), melhorando a atividade catalítica e estabilidade térmica. No entanto, substituir parcialmente a estrutura por um metal de transição garante uma maior resistência ao material, esperando então um efeito positivo na análise posterior da formação de coque que será discutida posteriormente.

4.2.3 Oxidação a Temperatura Programada pós Testes Catalíticos (TPO)

Após avaliação do catalisador na reforma seca do metano em presença de oxigênio por meio do teste de longa duração, estes foram submetidos à oxidação a temperatura programada para avaliar a deposição de carbono residual (coque) sob sua superfície. Foi utilizado um fluxo de gás oxidante que permite o desbloqueio dos sítios ativos que foram impedidos de continuar participando da reação pelo depósito de coque, permitindo caracterizar os tipos de carbono residual que estão presentes na amostra, já que existem várias estruturas diferentes, que interagem de diferentes formas e oxidam a diferentes temperaturas.

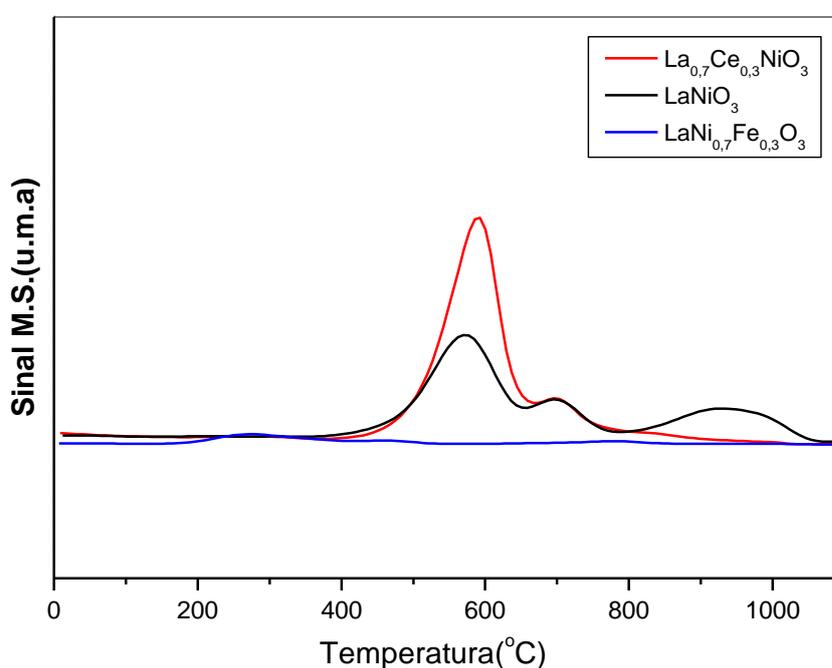


Figura 30. Perfil de TPO pós teste catalítico das amostras.

Tabela 4. Área Integrada do sinal de CO₂ obtido no TPO pós teste catalítico (u.a.).

Área Integrada (Sinal CO₂)	
TPO pós teste catalítico	
LaNiO ₃	2,27E-08
La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃	8,84E-10
LaNi _{0,7} Fe _{0,3} O ₃	7,09E-11

Através da análise da figura 30 e da tabela 4, observa-se que para a LaNiO₃ são apresentados três picos de CO₂, referentes a três tipos diferentes de carbono. O

primeiro pico é referente à formação de carbono amorfo (580°C), o segundo pico está relacionada à presença de filamentos de carbono (710°C), e o terceiro pico a temperaturas mais altas é referente ao carbono grafite (910°C). No entanto, para a $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$, existe apenas um único ombro, entre 400-700°C, englobando as espécies de carbono amorfo e possivelmente filamentos de carbono. A amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ foi a que apresentou menor formação de coque, no entanto, como a atividade que este material apresentou é muito mais baixa do que as demais não se pode afirmar que este fato é um ganho e que este catalisador pode ser usado para esta reação em detrimento dos demais (WANG, et al., 2013).

Percebe-se que apesar de ter uma pequena perda de atividade ao se adicionar cério na estrutura perovskita, este catalisador se torna mais resistente a formação de coque do que a LaNiO_3 , impedindo a desativação catalítica e permitindo a continuidade da reação. Como previsto nas análises de TPR, a adição de cério e de ferro aumenta a estabilidade do sistema. Vacâncias de oxigênio são geradas pela substituição do Ni pelo Ce na estrutura de perovskita LaNiO_3 , aumentando a dispersão do níquel metálico (Ni^0), bem como a resistência à formação de carbono (NEMATOLLAHI et al, 2012; LIMA et al, 2012).

Para estas amostras contendo cério, entende-se que as moléculas de CO_2 são inicialmente adsorvidas em centros básicos e dissociadas no Ce_2O_3 para formar CO e CeO_2 , fase já detectada pelo DRX, como observado na Equação 21. Esta reação envolve transporte de oxigênio, já que o CO_2 é dissociado em CO e O, e oxigênio atômico é transferido para oxidar o óxido de cério. Como observado na Equação 22, após esse processo o CeO_2 gaseifica ativamente os depósitos de carbono produzidos pelo CH_4 sobre a superfície do catalisador, regenerando novamente o óxido Ce_2O_3 , minimizando ou até evitando a desativação catalítica. O motivo de esse processo acontecer é por conta da alta propriedade redox do cério, sendo que o ciclo redox entre as espécies $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ocorre com liberação e armazenamento de oxigênio (SU et al, 2014; CUI et al, 2009; YANG et al, 2015).



Desta forma é possível concluir a partir dos estudos realizados nesta seção, que os catalisadores LaNiO_3 e o $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ são os materiais que apresentaram

os melhores resultados e seguirão para os estudos posteriores nas demais seções, enquanto que o $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ não se mostrou interessante ao desenvolvimento do trabalho.

4.3 Seção 2: Estudo do efeito da temperatura reacional

Nesta seção de estudo objetiva-se encontrar a temperatura ideal para condução da reação de Oxi- CO_2 aplicando apenas os catalisadores que apresentaram os melhores resultados na seção 1, a LaNiO_3 e a $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$.

4.3.1 Teste Catalítico de Longa Duração (20h)

Com o objetivo de compreender o efeito da temperatura escolhida para condução da reação de Oxi- CO_2 os catalisadores foram testados por 20h na faixa de 600-800°C, com incrementos de 100°C. Os resultados das conversões de CH_4 e CO_2 estão apresentados nas figuras de 31 a 34, e os dados de seletividade a H_2 e CO , nas figuras de 35 a 38. Em todos os testes ocorreram a conversão total de oxigênio e as mesmas condições de análises utilizadas nos testes da seção 1 foram seguidas para este estudo.

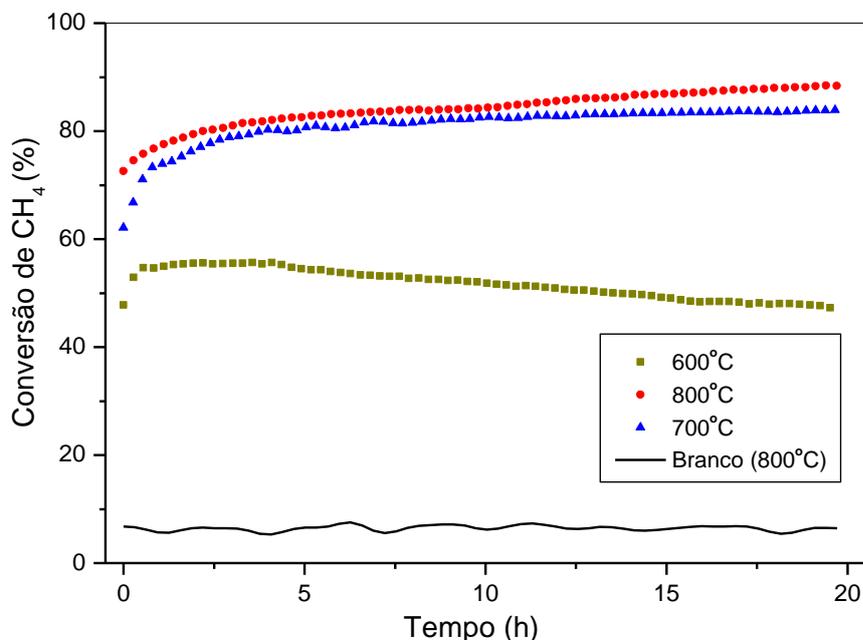


Figura 31. Conversão de CH_4 da LaNiO_3 em diferentes temperaturas (600°C, 700°C e 800°C).

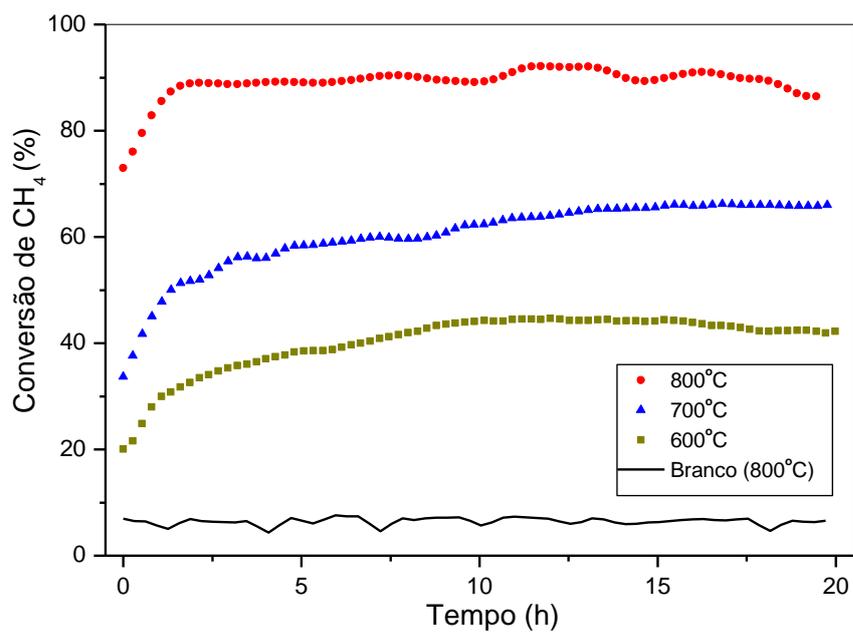


Figura 32. Conversão de CH₄ da La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ em diferentes temperaturas (600°C, 700°C e 800°C).

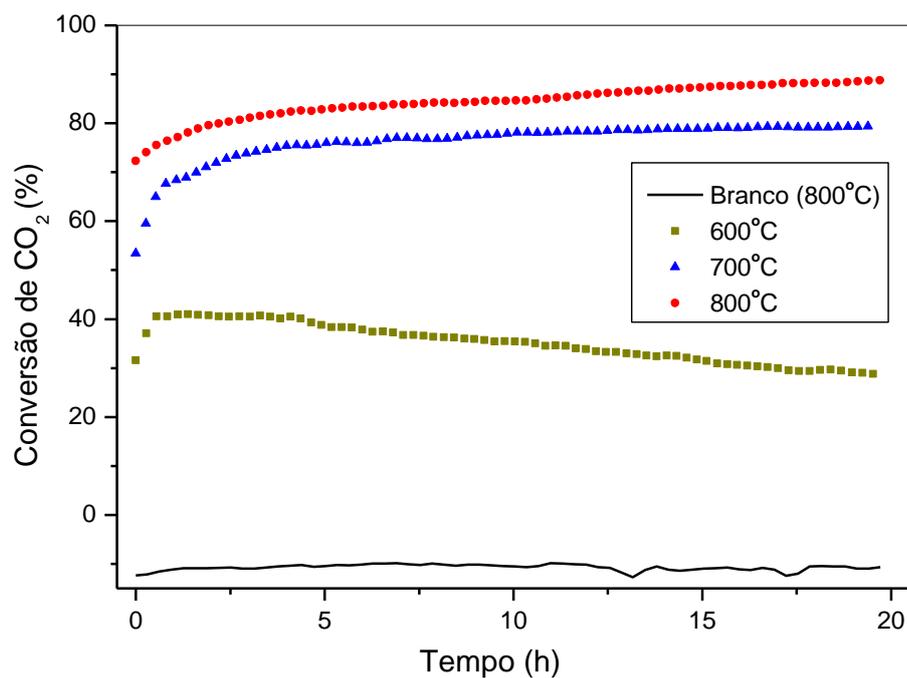


Figura 33. Conversão de CO₂ da LaNiO₃ em diferentes temperaturas (600°C, 700°C e 800°C).

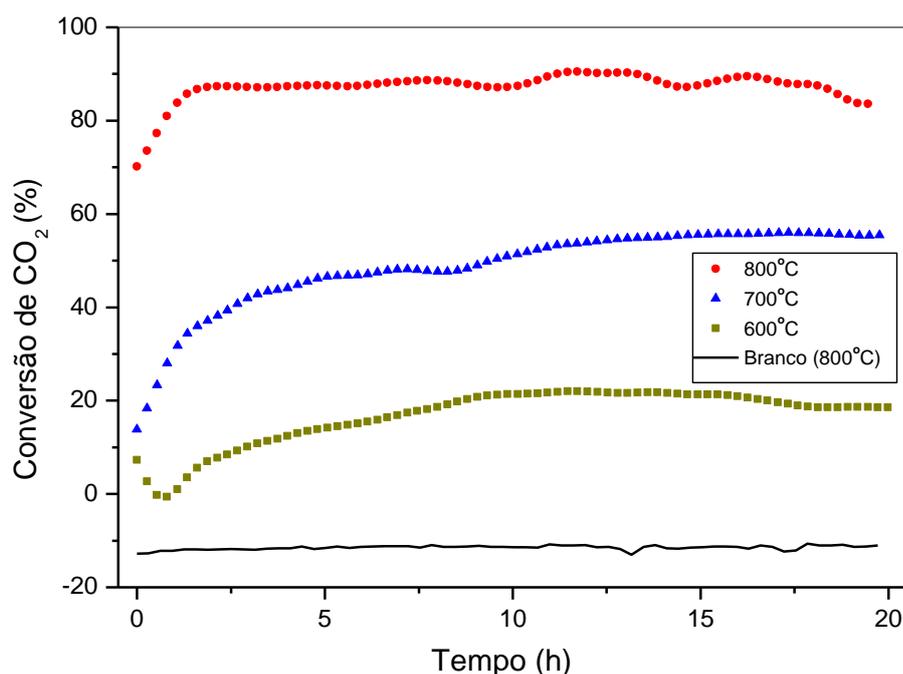


Figura 34. Conversão de CO₂ da La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ em diferentes temperaturas (600°C, 700°C e 800°C).

É possível perceber que ambas as amostras são ativas em todas as temperaturas testadas, indicando serem catalisadores promissores para esta reação, quando aplicados nessas condições (WANG et al, 2013).

Um teste em branco foi realizado (reação sem a presença do catalisador) a temperatura de 800°C (temperatura máxima em estudo), e foi comprovado que a reação Oxi-CO₂ necessita de um catalisador ativo e seletivo para que o processo se torne viável economicamente, visto que foram verificadas conversões e seletividades muito baixas, mesmo nessas condições, indicando que apesar de já ser termodinamicamente favorecido a esta temperatura, o processo não é muito eficaz. A análise dos dados obtidos permite afirmar que a aplicação dos catalisadores na reação apresenta ganhos consideráveis de conversões e seletividades, quando comparado ao teste em branco. Além disso, é perceptível que as conversões aumentam com o aumento da temperatura e também se tornam mais estáveis, o que comprova a previsão teórica das leis da termodinâmica, já que a reação em estudo é endotérmica. A amostra La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃, em 800°C, apresenta conversão de metano em aproximadamente 86% e de dióxido de carbono em 84%, enquanto que a LaNiO₃ tem aproximadamente 88% de conversão, tanto de CH₄ quanto de CO₂. Do

ponto de vista analítico essas taxas de conversão não podem ser diferenciadas, podendo ser tratadas como semelhantes e não podendo garantir uma escolha de qual catalisador foi melhor analisando apenas este parâmetro. No entanto é perceptível que o aumento da temperatura promove o aumento das taxas de conversão e seletividade para ambos os materiais. Ao aumentar a temperatura, tornam-se mais favoráveis o acontecimento de reações endotérmicas. Considerando o panorama de etapas da reação Oxi-CO₂ é provável que reações como a reforma a vapor, reforma a seca e a reação reversa de deslocamento gás-água (Equação 5) acontecem de forma mais intensa com o incremento da temperatura, consumindo mais CH₄ e CO₂, explicando o fato do aumento das conversões destes gases reagentes. Inúmeros trabalhos da literatura já relataram resultados similares, o que corrobora com a discussão feita (SHEN et al, 2019; AL-FATESH et al, 2018; USMAN et al, 2015; OEMAR et al, 2015; MESHKANI et al, 2014; NEMATOLLAHI et al, 2012).

Wang e colaboradores em 2014 relataram que o monitoramento da temperatura do catalisador em função do tempo no interior do reator, fornece evidências adicionais de que o mecanismo de reação prossegue através da combustão, seguido pela reforma combinada seca e a vapor, em oposição à oxidação parcial direta não existindo conversão abaixo de 773K, e o melhor resultado sendo apresentado em 1073K. Desta forma, pode-se afirmar que o aumento da temperatura aumenta a conversão de metano.

A substituição parcial feita na perovskita com cério promove a ativação do oxigênio, minimizando a formação de coque a altas temperaturas de reforma (NUVULA et al, 2018). É sabido que em situações reacionais deste tipo de reforma, o CeO₂ auxilia o aumento da conversão dos reagentes passando por um mecanismo redox, decompondo o CH₄ em CO e H₂, sendo reduzido a uma espécie CeO_{2-x}. Este óxido não estequiométrico reagiria com o CO₂ produzindo CO, sendo oxidado a CeO₂ novamente, além de oxidar os átomos de carbono remanescentes que depositarem na superfície do catalisador, evitando a desativação e a continuidade da reação (WANG et al, 2019). Esta análise de coque pós testes catalíticos será discutida mais adiante.

Outro fator importante é que a conversão de metano é maior do que a de dióxido de carbono. Wang e colaboradores em 2013 propuseram que este fato se deve as espécies de oxigênio adsorvidas que favorecem mais o processo de

dissociação do metano do que a dissociação do CO_2 , resultando no aumento da conversão de CH_4 . Além disso, é perceptível que o aumento da temperatura promove um ganho mais acentuado na conversão do CO_2 do que na conversão de CH_4 , indicando que as etapas endotérmicas, que convertem CO_2 , são favorecidas, como por exemplo, a DRM e a rWGS, em detrimento das reações paralelas exotérmicas possíveis. As taxas mais elevadas de H_2/CO observadas na tabela 5 para os testes conduzidos a 600°C também confirmam essa explicação (CHUNSAN et al, 2004).

Os dados de seletividade a H_2 e CO para as amostras testadas são mostrados abaixo, e trazem informações importantes sobre o efeito que a temperatura reacional aplica sobre o acontecimento de algumas reações paralelas que consomem ou produzem estes produtos.

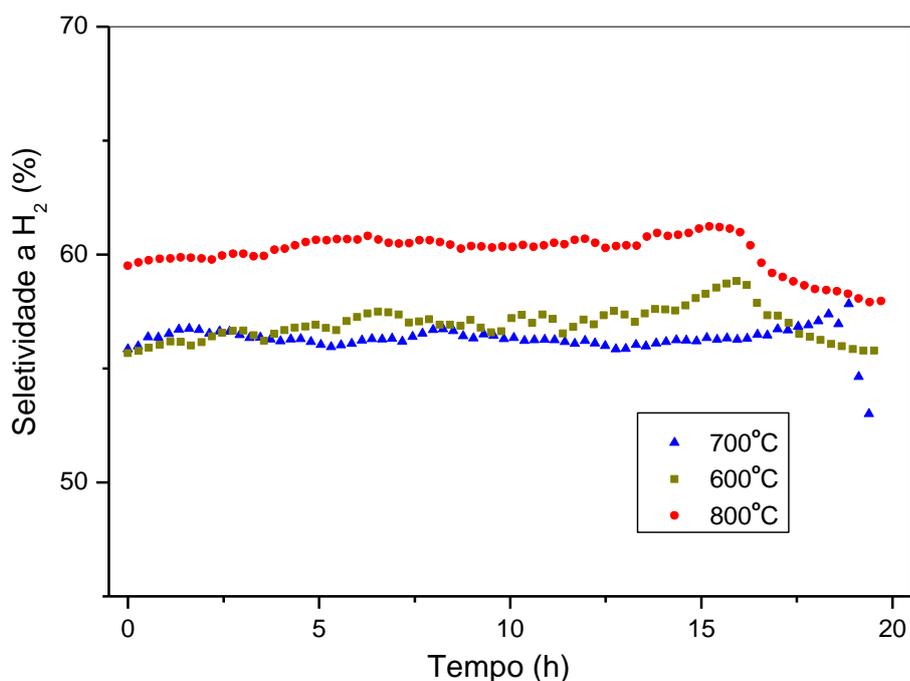


Figura 35. Seletividade a H_2 da LaNiO_3 em diferentes temperaturas (600°C , 700°C e 800°C).

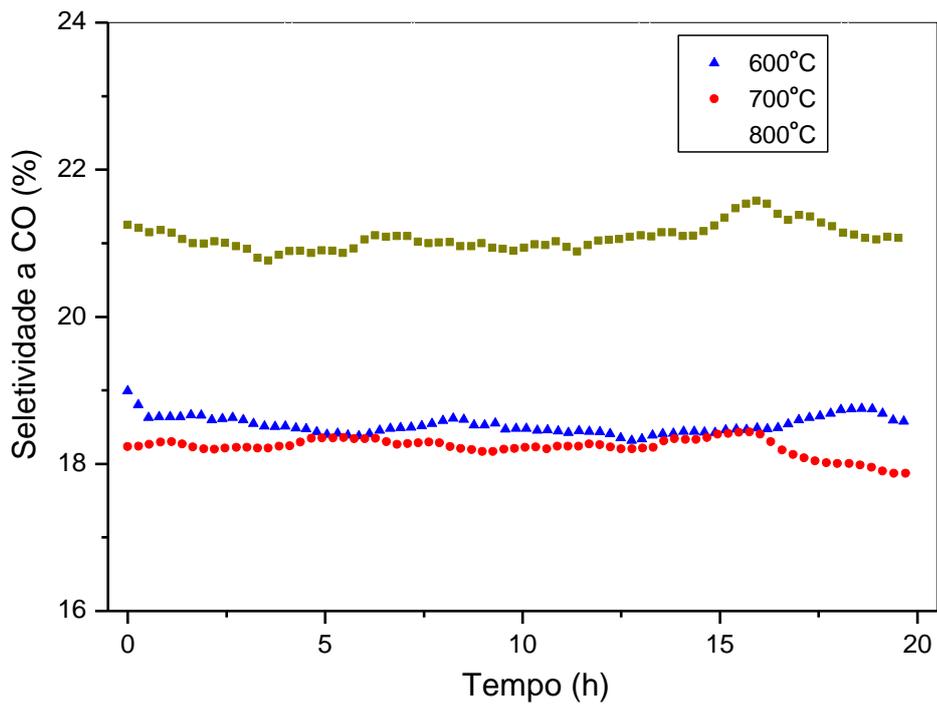


Figura 36. Seletividade a CO da LaNiO_3 em diferentes temperaturas (600°C, 700°C e 800°C).

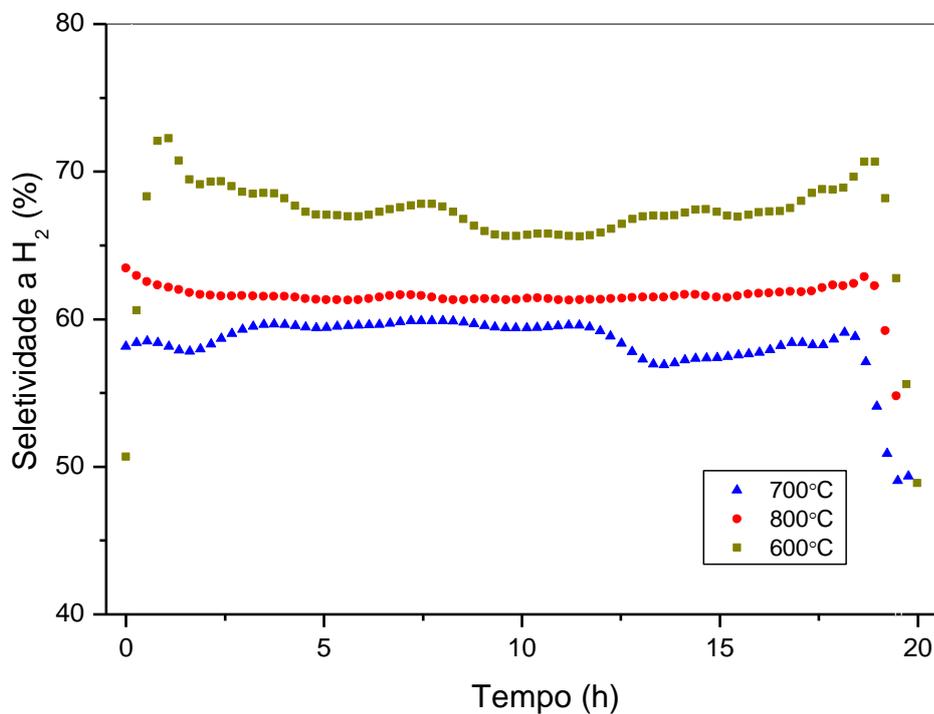


Figura 37. Seletividade a H_2 da $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ em diferentes temperaturas (600°C, 700°C e 800°C).

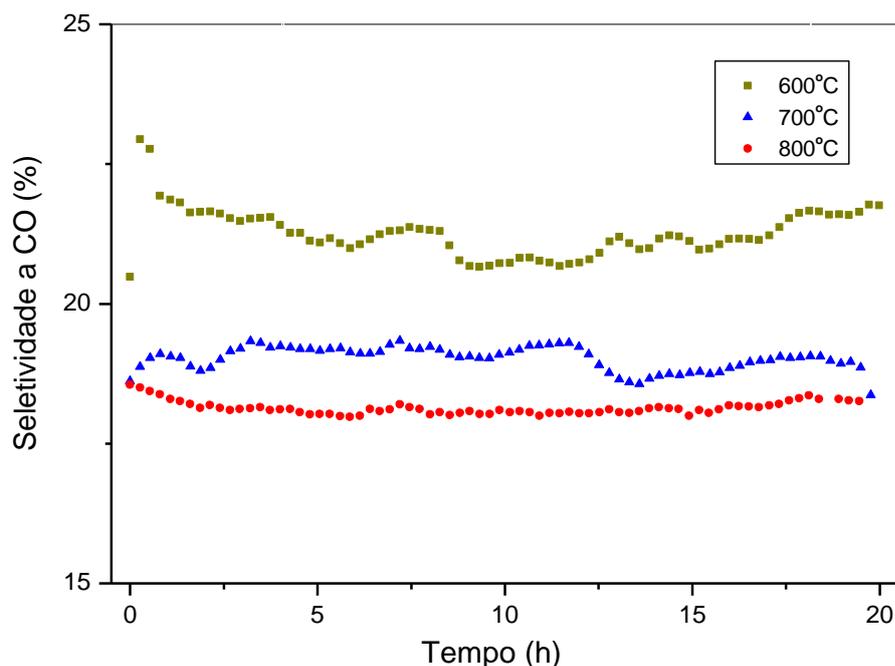
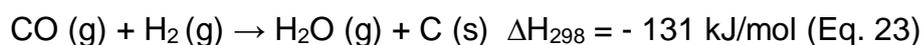


Figura 38. Seletividade a CO da $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ em diferentes temperaturas (600°C, 700°C e 800°C).

A primeira das observações é que a seletividade a H_2 foi maior do que a seletividade a CO em todos os catalisadores, fato que pode ser um indício da ocorrência da reação de Boudouard, equação 19 (ARANDIYAN et al, 2012).

Ao aumentar a temperatura percebe-se que no geral ocorre um aumento da seletividade a H_2 e uma diminuição da seletividade a CO. Como já foi dito, este aumento favorece a ocorrência de reações endotérmicas, deste modo a reforma a vapor, que produz 3 mols de H_2 e apenas 1 mol de CO a cada mol convertido de CH_4 , ocorre de forma mais expressiva com o aumento da temperatura. Além disso, são conhecidas algumas reações que acontecem em fase condensada, paralelas a reação principal, formando carbono residual, como as reações de redução de CO e CO_2 , equações 23 e 24 respectivamente, que consomem CO e CO_2 presentes no meio reacional (ABDULLAH et al, 2017; NEMATOLLAHI et al, 2012).



Um fato interessante é apresentado quando se observa a seletividade a H₂ a 600°C para a La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃. Para esta amostra, o padrão de aumento da seletividade ao se aumentar a temperatura é diferente, isto provavelmente se deve ao favorecimento do acontecimento da reação exotérmica de deslocamento gás-água (WGS) que consome CO e produz mais H₂. No entanto esta tendência foi obtida apenas para a perovskita parcialmente substituída indicando que o cério teria algum efeito neste comportamento.

Sabe-se que a produção de gás de síntese é influenciada pela ocorrência simultânea da rWGS e da WGS. Usman e colaboradores em 2015 relataram que para minimizar o efeito da RWGS e aumentar a produção de H₂, uma temperatura mais alta ou uma proporção maior de CH₄/CO₂ deveria ser usada, no entanto, existem problemas ao se trabalhar com uma proporção maior de CH₄/CO₂ criando complexidades operacionais, como um aumento na deposição de carbono e a necessidade de um sistema de separação para coletar e reciclar o excedente de metano, tornando o aumento da temperatura reacional um opção mais viável.

Desta forma, pode-se inferir que acontece a reação para formação de H₂ e de CO, no entanto também ocorrem reações paralelas que tendem a consumir ou produzir mais destes gases, sendo que a espontaneidade destas é influenciada pela variação da temperatura. Estes fatos discutidos corroboram com os valores obtidos de razão H₂/CO, apresentados na tabela 5, nos quais também é perceptível que os valores dessa razão estão entre 2 e 1, reafirmando que este é um processo intermediário entre a reforma seca e a oxidação parcial do metano (NGUYEN et al, 2014).

Tabela 5. Resultados de conversão, seletividade e razão H₂/CO para as amostras testadas em diferentes temperaturas na Oxi-CO₂.

Seção 2						
	LaNiO ₃ (600°C)	LaNiO ₃ (700°C)	LaNiO ₃ (800°C)	La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ (600°C)	La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ (700°C)	La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ (800°C)
Conversão CH ₄	47%	84%	88%	42%	65,50%	86%
Conversão CO ₂	29%	80%	88,70%	18,50%	56,30%	84%
Seletividade H ₂	55,70%	57%	57,90%	68%	50%	58%
Seletividade CO	21%	18,60%	17,90%	21,70%	18,44%	18,30%
Razão H ₂ /CO	1,50	1,48	1,44	1,54	1,43	1,45

Em 2014, Spivey e colaboradores estudaram a influência da temperatura na reação de reforma do metano, e afirmaram como conclusões que a produção de água é intensificada a temperaturas abaixo de 800°C, enquanto que a temperaturas maiores, essa produção se torna menos pronunciada levando a diminuição da razão H₂/CO para cada vez mais próximo a 1. Portanto, a determinação da temperatura reacional é um fator de grande importância para a espontaneidade, tanto da reação principal quanto de reações paralelas.

4.3.2 Oxidação a Temperatura Programada pós Testes Catalíticos (TPO)

Os perfis obtidos durante a reação do oxigênio com o carbono depositado nos catalisadores pela análise da oxidação a temperatura programada (TPO) pós teste catalítico são apresentados na Figura 39.

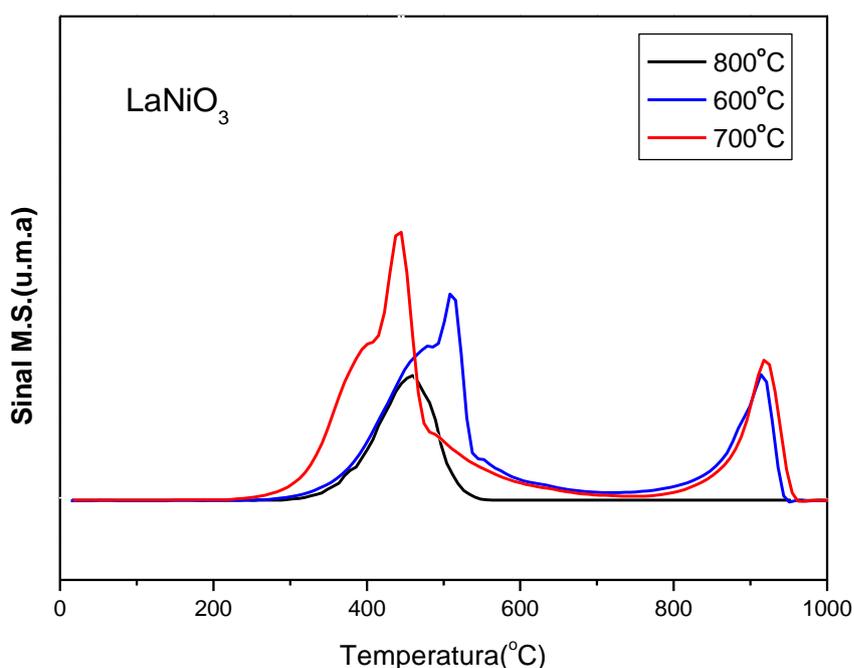


Figura 39. Perfil de TPO pós teste catalítico da LaNiO₃ nas diferentes temperaturas.

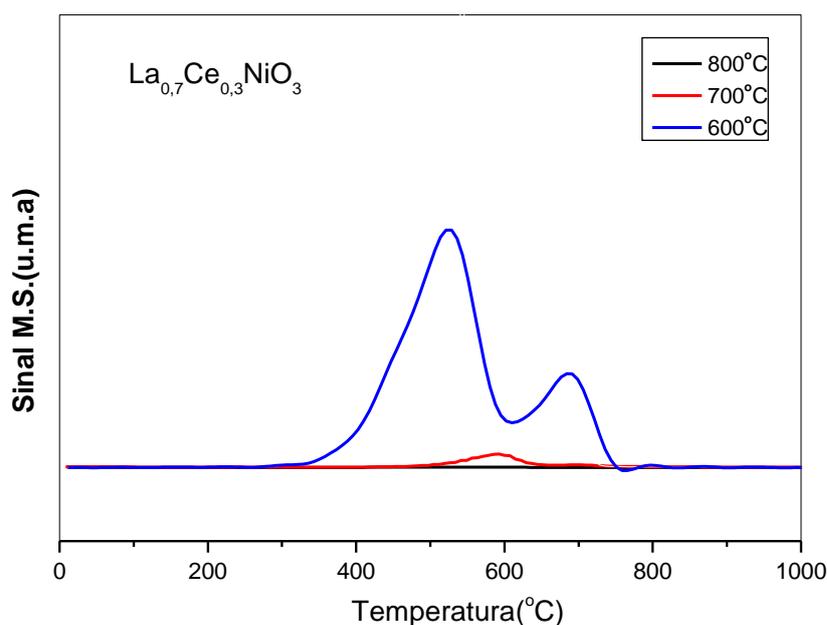


Figura 40. Perfil de TPO pós teste catalítico da $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ nas diferentes temperaturas.

É possível observar pelos perfis de TPO pós teste catalítico apresentados, que são possíveis o aparecimento de três picos de CO_2 , referentes a três tipos diferentes de carbono. O primeiro pico é referente à formação de carbono amorfo, o segundo pico está relacionada à presença de filamentos de carbono, e o terceiro pico a temperaturas mais altas é referente ao carbono grafite. No entanto, quando a reação é processada a temperatura de 800°C , para a LaNiO_3 , existe apenas um único pico, entre $370\text{-}590^\circ\text{C}$, englobando o carbono amorfo e possivelmente filamentos de carbono, comprovando que menos coque é formado a esta temperatura quando comparado com as outras temperaturas testadas (ARANDIYAN et al, 2012).

Além disso, percebe-se que uma menor quantidade de coque foi formada para a amostra de $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$, sendo que isto pode ser explicado pela presença das variações de óxido de cério presentes, como CeO_2 e Ce_2O_3 , atuando como armazenadores e liberadores de oxigênio, e auxiliando o sequestro de carbono da superfície do catalisador (WANG et al, 2019). A deposição de carbono diminui por conta da maior superfície de mobilidade de oxigênio, e este efeito é mais pronunciado a temperaturas mais altas, oxidando mais carbono residual depositado. Altas temperaturas aumentam a atividade do catalisador, produzindo mais carbono

residual, no entanto também aumenta a mobilidade de oxigênio oxidando estes carbonos. Portanto, ao ser realizado um panorama geral do processo pode-se inferir que a quantidade de coque depositado é menor nessas condições (OEMAR et al, 2015). Este fato pode ser comprovado ao se analisar os dados de área integrada do sinal de CO₂ pós teste catalítico apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Área Integrada do sinal de CO₂ obtido no TPO pós teste catalítico nas diferentes temperaturas (u.a.).

Área Integrada (Sinal CO₂)		
TPO pós teste catalítico		
	LaNiO ₃	La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃
600°C	2,01E-08	2,41E-08
700°C	2,27E-08	8,84E-10
800°C	6,50E-09	4,59E-11

Pode-se então afirmar que a temperatura de 800°C proporciona uma maior resistência à deposição de coque para ambos os catalisadores testados, sendo esta a temperatura ideal para serem conduzidos os testes da seção 3 de estudo.

4.4 Seção 3: Estudo da presença de Oxigênio na reação

Após obter os resultados preliminares das seções 1 e 2, obtendo-se os melhores catalisadores dentre os testados e a melhor temperatura reacional, o trabalho é prosseguido para um estudo do efeito da presença de oxigênio em reações de reforma. Objetiva-se encontrar relações entre a atividade, seletividade, estabilidade térmica e formação de carbono nos materiais sintetizados, quando aplicados na Oxi-CO₂ (que contém oxigênio) e na DRM (sem a presença de oxigênio).

Estudos realizados por Choudhary e colaboradores em 2006 constataram que o aumento da GHSV (velocidade espacial) leva a um decréscimo tanto na conversão de CH₄, quanto de CO₂, sendo mais acentuada para este último caso. Desta forma para que as amostras pudessem ser comparadas foi mantido o GHSV como 210.000 NL.h⁻¹Kg⁻¹_{cat} em todas as análises, mesmo variando os fluxos de

gases reagentes individuais, sendo este fator de extrema importância, pois interpreta o tempo de contato da amostra com os reagentes.

4.4.1 Teste Catalítico de Longa Duração (20h)

Foram realizados os testes catalíticos da LaNiO_3 e da $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ na reforma seca (razão molar = 1 CH_4 : 1 CO_2) e na Oxi- CO_2 (razão molar = 4 CH_4 : 2 CO_2 : 1 O_2), ambos com fluxo total de reagentes de $70\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, a 800°C . Os resultados de conversão estão apresentados na figura 41 a 44, e os de seletividade nas figuras de 45 a 48.

A formação de carbono residual é um problema sério encontrado ao se trabalhar com a reforma seca do metano (DRM), fato este que não é um problema quando esta reação esta combinada com a oxidação parcial do metano (POM), produzindo a Oxi- CO_2 . Nesta reforma combinada apenas uma pequena quantidade de carbono é depositado sobre a superfície do catalisador, em partes do material que não foram expostas a fluxos de oxigênio. Já foi discutido que a Oxi- CO_2 ocorre com a reação de combustão do metano em temperaturas mais baixas, seguida da reforma seca e a vapor, além da reação water gás shift (JING et al, 2006).

Na reforma a seca do metano, a deposição de carbono é induzida preferencialmente pela decomposição do metano e desproporção do CO ou reação de Boudouard. A produção de gás de síntese a partir de reforma seca de metano é influenciada pela ocorrência simultânea de reação reversa de deslocamento gás-água (rWGS) resultando em uma relação gás de síntese menor que a unidade. Considerando então as razões acima mencionadas, é possível supor que a reforma seca do metano tem uma maior tendência para a deposição de carbono em comparação com a reforma a vapor e a oxidação parcial do metano (USMAN et al, 2015). Outro fato importante é que por conta da utilização de dois fortes agentes oxidantes na reação, O_2 e CO_2 , ao se trabalhar com a Oxi- CO_2 , é possível aumentar a conversão de metano (MESHKANI et al, 2014).

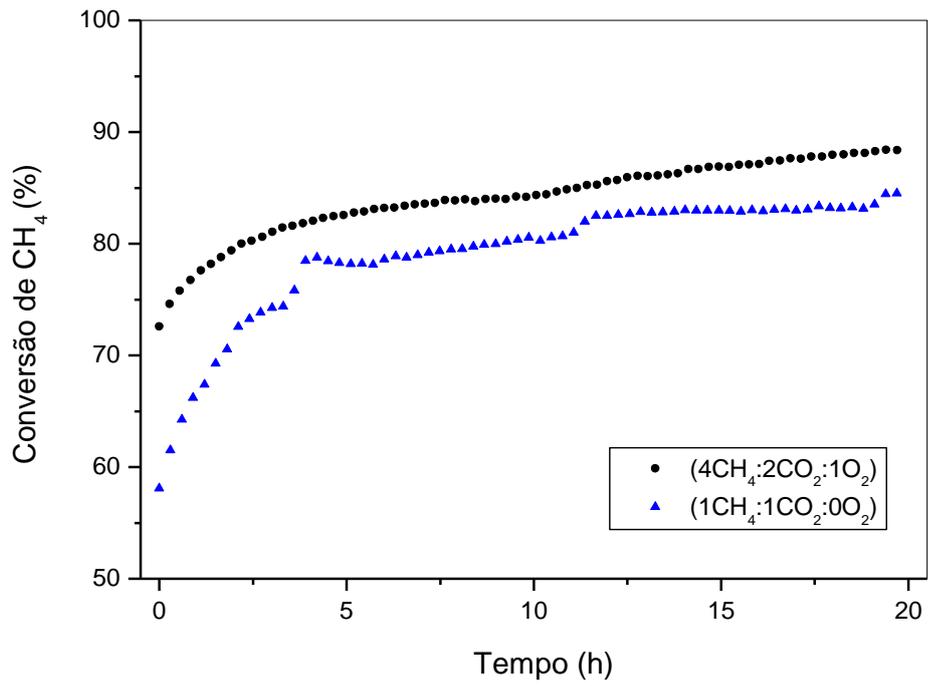


Figura 41. Conversão de CH₄ da LaNiO₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO₂.

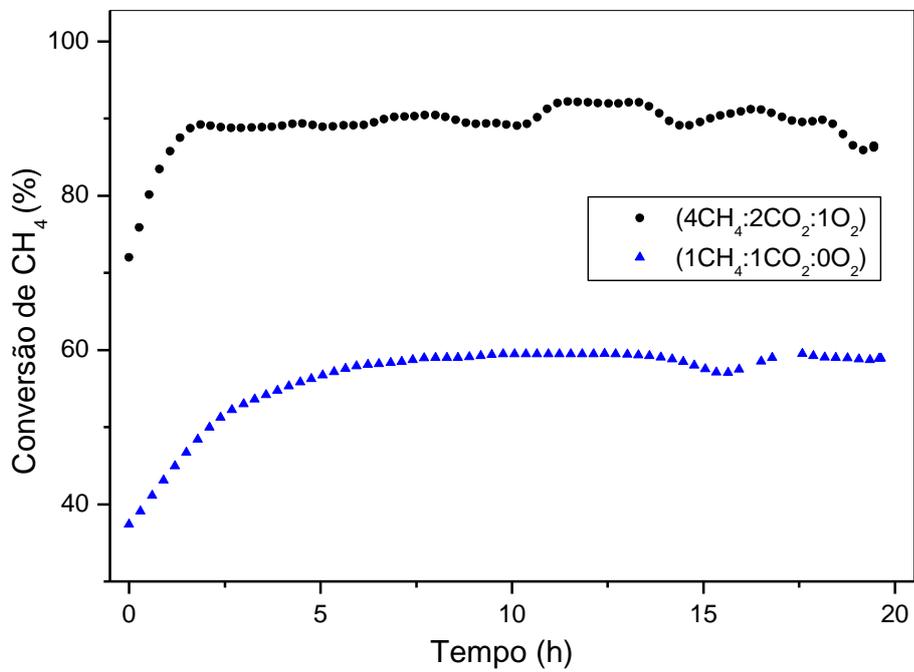


Figura 42. Conversão de CH₄ da La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO₂.

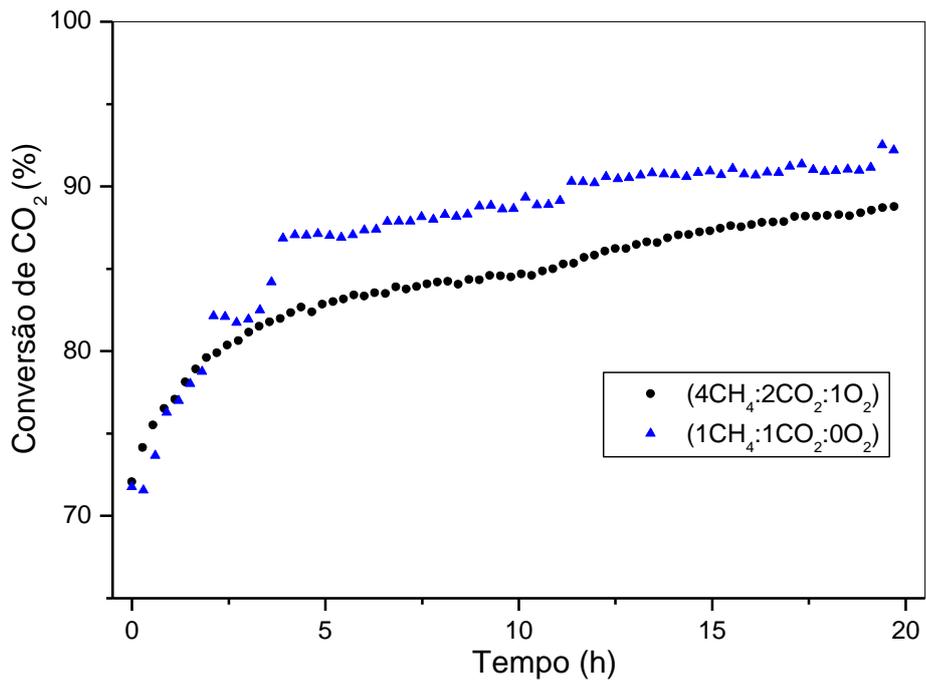


Figura 43. Conversão de CO₂ da LaNiO₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO₂.

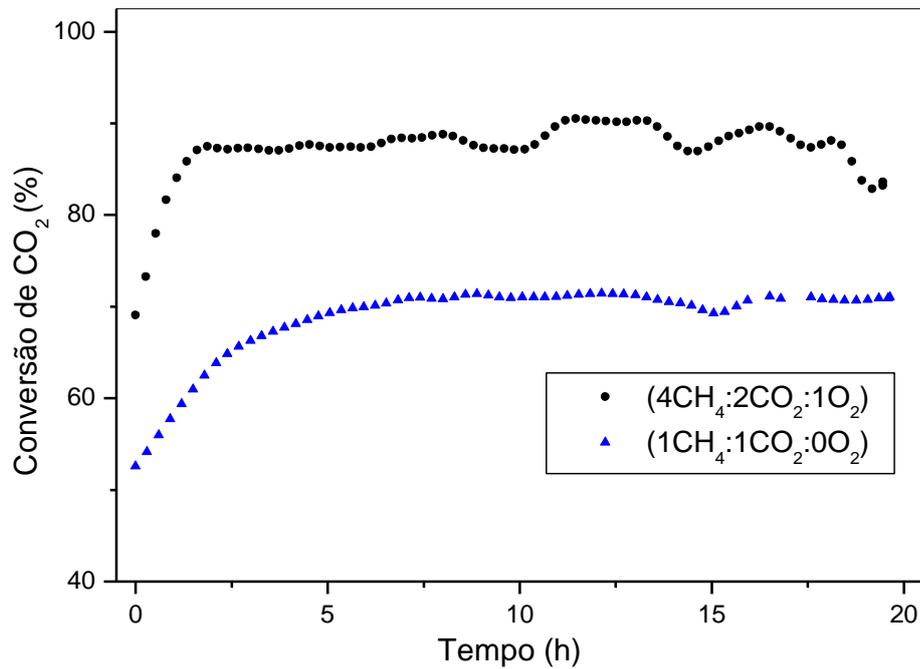


Figura 44. Conversão de CO₂ da La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO₂.

Os dados de conversão de CH_4 e CO_2 comprovam as previsões da literatura discutidas anteriormente. Percebe-se que as conversões para a Oxi- CO_2 para ambos os catalisadores testados foram maiores do que as conversões obtidas na DRM. Além disso as conversões para o material LaNiO_3 foram maiores do que para a perovskita parcialmente substituída por cério. Este fato já foi discutido na seção 1 deste trabalho, visto que a diminuição da conversão pode ser atribuída à ocorrência da reação de metanação (Eq. 18) promovida pelo material que apresenta certo teor de cério.

A conversão de metano aumenta ao alterar a razão molar dos gases reagentes (adição de oxigênio na reação), por conta da ocorrência de forma mais expressiva da POM, favorecida ao se trabalhar nessas condições. No entanto percebe-se que a quantidade de CO presente diminui (figura 47 e 48). Isto se deve a formação de apenas 1 mol de CO formado por mol de CH_4 consumido na POM, sendo que na DRM eram formados 2 mols por mol de CH_4 consumido. A tendência da seletividade a hidrogênio é aumentar com o aumento de oxigênio na reação, visto que isto favorecerá a ocorrência de processos que produzem mais hidrogênio do que as reações paralelas existentes na DRM, como a POM e a reforma a vapor (MESHKANI et al, 2014; NEMATOLLAHI et al, 2012; OEMAR et al, 2015).

Substituições por cério são interessantes por conta da capacidade de estocagem de oxigênio que o cério possui. Isso se deve capacidade de redução e oxidação entre as espécies Ce^{+3} e Ce^{+4} , resultando em vacâncias de oxigênio. Este tipo de material é eficaz em reações com condições que envolvam estes dois tipos de processos, oxidação e redução (LI et al, 2013; WANG et al, 2004).

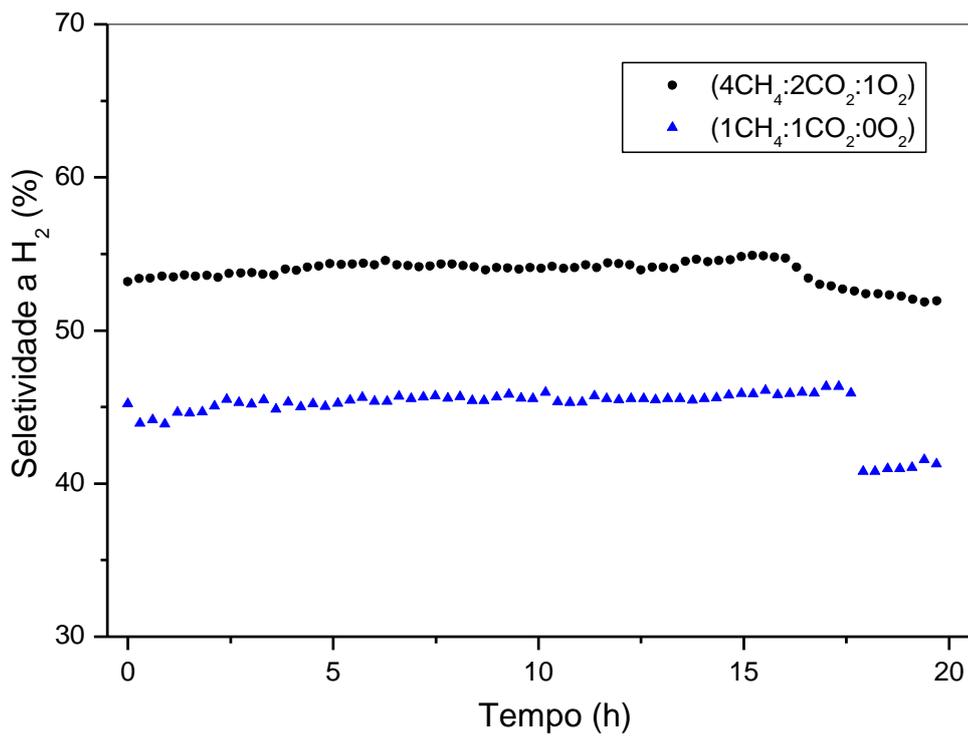


Figura 45. Seletividade a H₂ da LaNiO₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO₂.

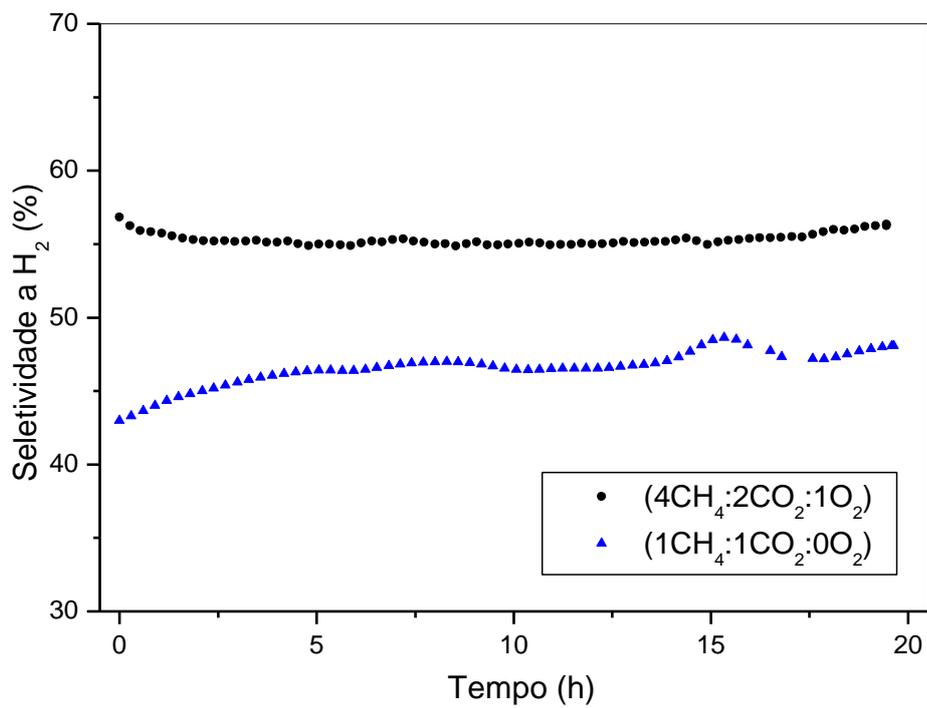


Figura 46. Seletividade a H₂ da La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO₂.

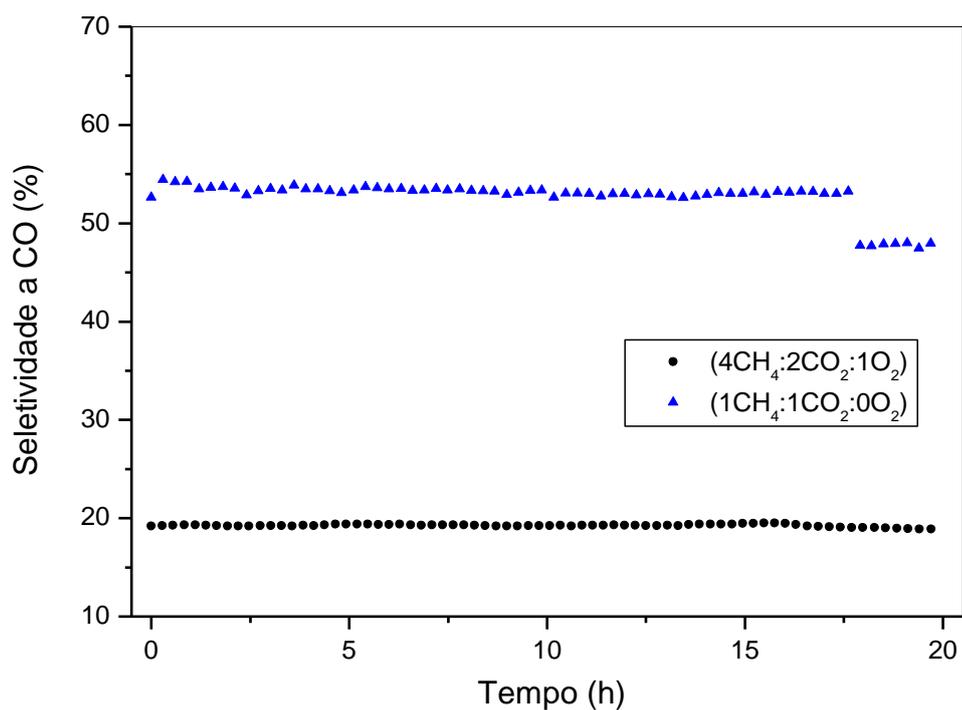


Figura 47. Seletividade a CO da LaNiO₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO₂.

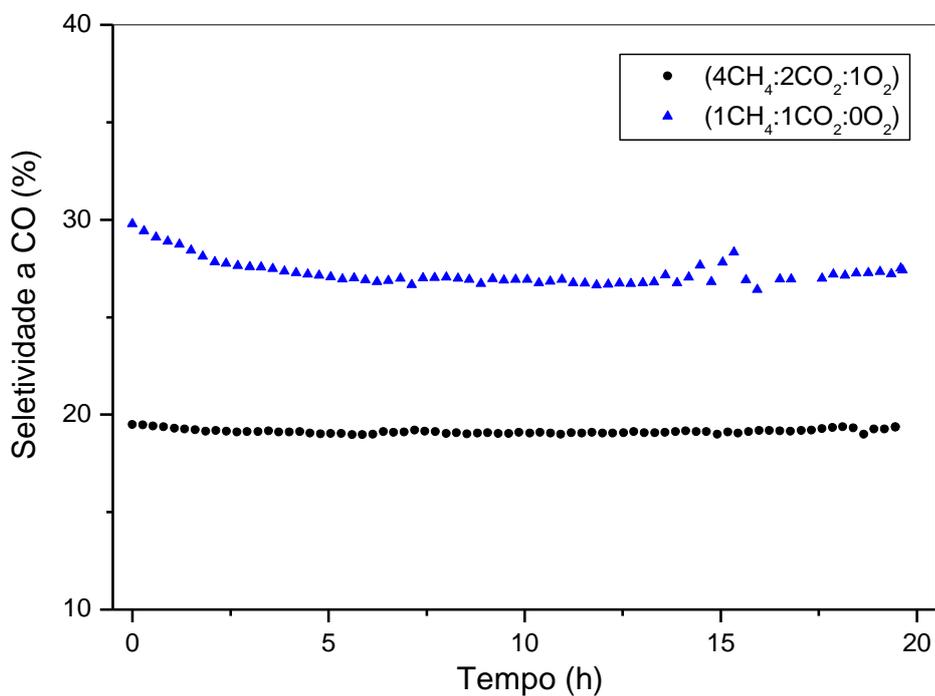


Figura 48. Seletividade a CO da La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ a 800°C, na reforma a seca e na Oxi-CO₂.

Tabela 7. Resultados de conversão, seletividade e razão H₂/CO para as amostras LaNiO₃ e La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ testadas na Oxi-CO₂ e na DRM.

Seção 3				
	LaNiO ₃ (Oxi-CO ₂)	LaNiO ₃ (DRM)	La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ (Oxi-CO ₂)	La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃ (DRM)
Conversão CH ₄	88%	85%	86%	59%
Conversão CO ₂	88,70%	92%	84%	71%
Seletividade H ₂	57,90%	41,40%	58%	42%
Seletividade CO	17,90%	48%	18,30%	52%
Razão H ₂ /CO	1,44	0,84	1,45	0,71

Na tabela 7, estão apresentados todos os resultados obtidos nessa seção de estudo, além das razões de H₂/CO encontradas para a reforma seca e para Oxi-CO₂, com aplicação dos dois materiais catalíticos. A alimentação de oxigênio na reação favorece o transporte de partículas, onde estão envolvidos processos de gaseificação envolvendo oxigênio e possivelmente vapor. Portanto variando a concentração de oxigênio presente na reação é possível controlar a razão de H₂/CO entre 1 e 2 (JING et al, 2006). Na Oxi-CO₂ a razão de H₂/CO é entre 1,1 e 1,2 por conta da influência da reforma seca e da reação reversa de deslocamento de gás-água (rWGS), enquanto que a reação de reforma a seca produz razão H₂/CO menores do que 1, adequada para a geração de cadeias carbônicas longas ou produtos oxigenados.

4.4.2 Oxidação a Temperatura Programada pós Testes Catalíticos (TPO)

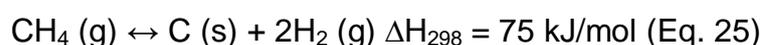
Após os testes catalíticos discutidos no item anterior, foram realizadas as análises de TPO com o intuito de identificar as espécies de carbonos residuais formadas como subprodutos das reações.

Já é conhecido que o carbono sólido (coque) pode ser formado em processos de:

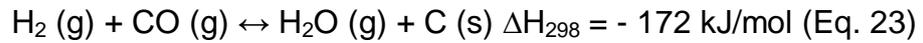
- i. Reação de desproporcionamento ou Boudouard.



- ii. Decomposição de metano.



iii. Redução de monóxido de carbono.



iv. Redução de dióxido de carbono.



A reação de Boudouard é a responsável pela formação de carbono residual a temperaturas mais baixas, enquanto que a reação de decomposição do metano é mais provável de acontecer a altas temperaturas, por ser uma reação endotérmica. As demais reações apresentadas tendem a performar a temperaturas baixas (< 800K) e podem ser afetadas por limitações de equilíbrio em altas temperaturas. Na presença de O₂, previsões termodinâmicas indicam que a formação de carbono pode ser reduzida e a atividade de carbono aumentada, tendo então como conclusão que a adição de oxigênio na reação tem efeito direto na deposição de carbono residual das amostras (OEMAR et al, 2015; MESHKANI et al, 2014; NEMATOLLAHI et al, 2012).

Estudos prévios relatados na literatura já revelaram que conversões de carbono em baixas temperaturas estão relacionadas a espécies de carbono amorfo e à decomposição de carbonatos, enquanto que, em altas temperaturas têm-se carbono filamentosos e do tipo grafite (RUCKENSTEIN et al, 1996, SILVA et al, 2013).

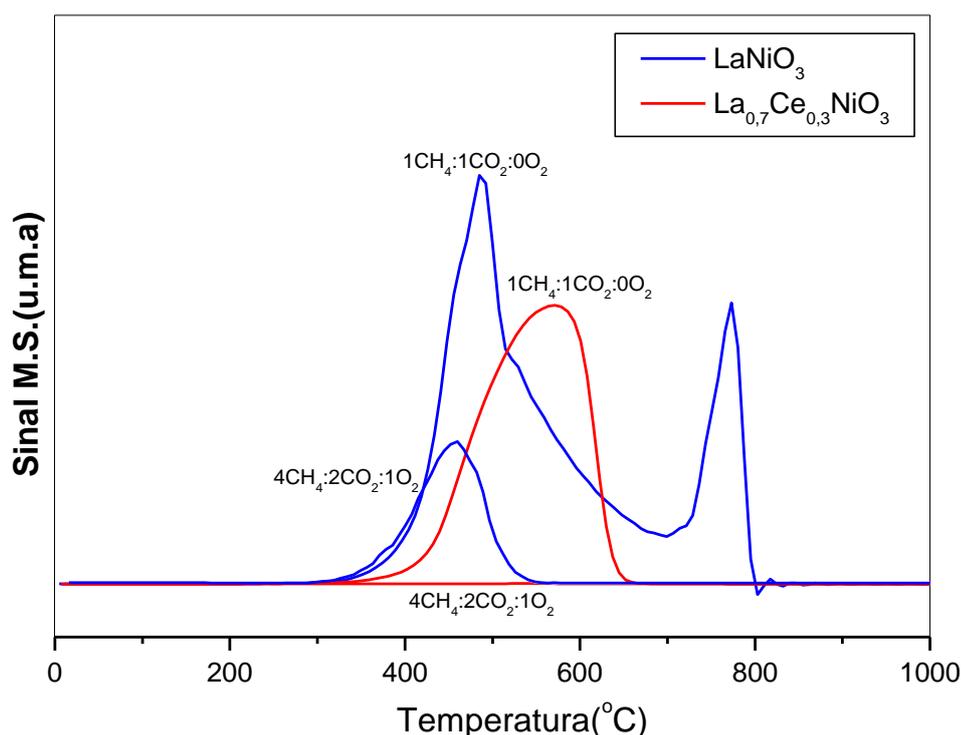


Figura 49. Perfil de TPO pós teste catalítico das amostras.

Tabela 8. Área Integrada do sinal de CO₂ obtido no TPO pós teste catalítico para a LaNiO₃ e La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ (u.a.).

Área Integrada (Sinal CO₂)		
TPO pós teste catalítico		
	LaNiO ₃	La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃
(4 CH ₄ : 2 CO ₂ : 1 O ₂)	6,50E-09	4,59E-11
(1 CH ₄ : 1 CO ₂ : 0 O ₂)	1,41E-07	2,10E-08

Percebe-se pela análise da figura 49 e da tabela 8 que no caso da LaNiO₃ quando testada na DRM, ocorre um aumento do sinal de CO₂ entre 300 a 800°C, com máximos em 480 e 770°C, enquanto este mesmo catalisador, quando testado na Oxi-CO₂, apresenta um sinal a baixas temperaturas, com a presença de um único pico entre 300-540°. Já a La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ quando testada na DRM apresenta apenas um sinal de CO₂ entre 330 e 650°C, enquanto que na Oxi-CO₂ não foi possível observar a formação de nenhum pico que evidenciasse formação de CO₂, e

consequentemente formação de coque, nesta escala usada para tratamento de dados (SILVA et al, 2013; AMIN et al, 2016; WANG et al, 2013).

Assim, pode-se afirmar que a reforma seca do metano, produz muito mais espécies de carbono residuais do que a Oxi-CO₂, tanto aplicando a LaNiO₃ quanto a La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃. Isto se deve a presença de oxigênio na reação, fator que favorece a oxidação de carbonos depositados, por processos de gaseificação, evitando a desativação catalítica por deposição de coque. Em adição a este fato, percebe-se que o efeito do cério é positivo a este fator de deposição de carbono na superfície do catalisador, evitando-o, pois a mobilidade de oxigênio é um fator determinante nesta taxa de carbono oxidado (OEMAR et al, 2015). Perovskitas parcialmente substituídas por cério possibilitam a formação do óxido de cério, espécie já verificada pela análise de DRX, que tem uma capacidade de troca de oxigênio, associada à capacidade desta espécie de atuar como um tampão de oxigênio armazenando/liberando o O₂ devido às transformações do par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ (WANG et al, 2014).

A Oxi-CO₂, além de produzir menos carbono residual do que a reforma a seca, gera espécies de carbono mais reativas, mais facilmente oxidáveis, explicando os picos encontrados na análise de TPO.

4.4.3 DRX pós teste catalítico

Os resultados de difração de raios X antes e pós teste catalítico desta seção, da LaNiO₃ na reação de Oxi-CO₂ e da La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ na DRM, encontram-se apresentados na figura 50 e 51. Foram escolhidas estas reações, com estes materiais em específico para, por efeito comparativo, poder decidir qual seriam as melhores condições de trabalho no tocante a produção de gás de síntese com aplicação de perovskitas na reforma do metano. Além disso a estimativa do tamanho médio dos cristais de níquel metálico, calculados a partir da Equação de Scherrer, são mostrados na Tabela 9 e, por meio destes, foi possível avaliar se houve ou não um processo de sinterização após os testes catalíticos de 20 horas.

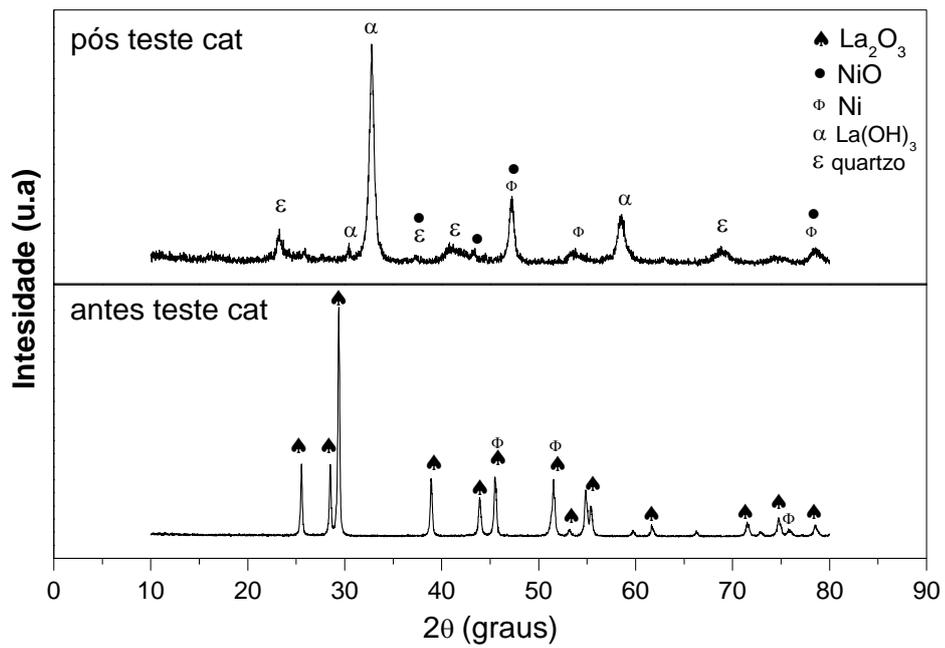


Figura 50. Difratomogramas da LaNiO_3 antes e depois do teste catalítico.

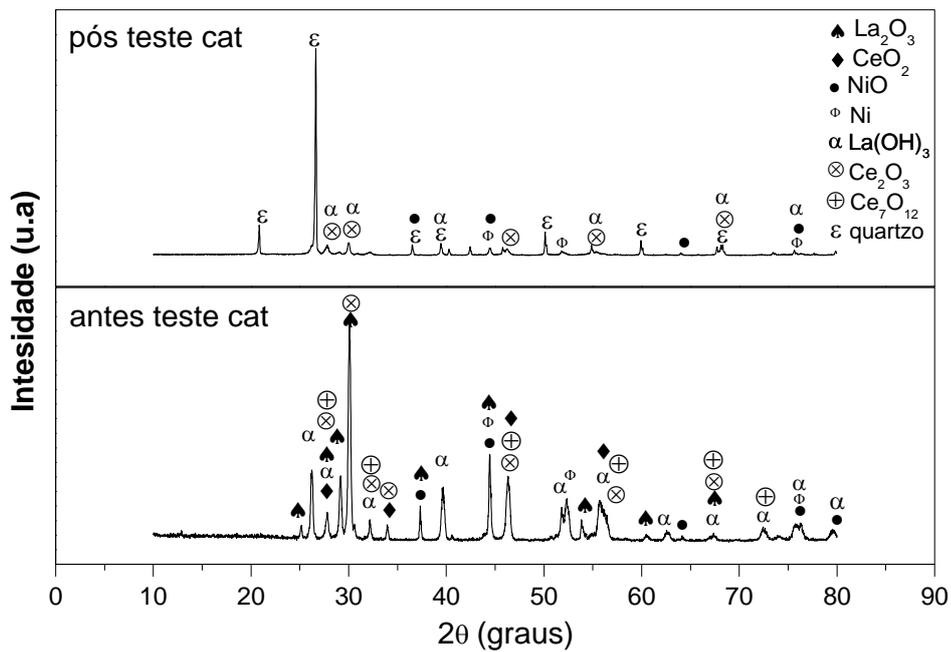


Figura 51. Difratomogramas da $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{NiO}_3$, antes e depois do teste catalítico.

Tabela 9. Tamanho médio dos cristais de níquel metálico dos catalisadores antes e pós teste catalítico. (LaNiO₃ - DRX pós teste na Oxi-CO₂/ La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ - DRX pós teste na DRM)

Amostra	<i>Antes do teste cat</i>	<i>Após o teste cat</i>
	<i>N^o</i> (nm)	<i>N^o</i> (nm)
LaNiO ₃	31	37
La _{0,7} Ce _{0,3} NiO ₃	42	41

As análises feitas antes do teste catalítico, foram submetidas a fluxo redutor de H₂ e percebe-se a presença de algumas fases que não foram visualizadas no perfil de DRX das amostras pós síntese, apenas calcinadas (figura 17). A presença de NiO pelo DRX antes do teste catalítico para a La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃, comprova que a substituição parcial favoreceu a oxidação das espécies de níquel ou que o processo redutivo aplicado não foi suficiente para redução total destas espécies presentes, fator negativo para a atividade catalítica, explicando a diminuição da mesma. O TPR realizado, figura 21, já havia afirmado que o Ni⁰ estaria menos disponível para reagir nas estruturas parcialmente substituídas. Por este motivo que os dados de tamanho médio do cristalito foram menores para a LaNiO₃ do que para a La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃, explicando assim a maior atividade desta espécie (NUVULA et al, 2018).

No entanto, ao ser analisado o tamanho médio do cristalito após o teste catalítico percebe-se que a LaNiO₃, nessas condições de análise, apresenta o fenômeno de sinterização (aglomeração das partículas, aumentando o tamanho dos cristais e diminuindo a atividade) das partículas de Ni⁰. O tamanho das partículas de níquel metálico passam de 31 nm para 37 nm. Já ao analisar a perovskita La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃, pode-se afirmar exatamente o contrário, podendo comprovar que a adição de cério, é benéfica para evitar a sinterização da fase ativa no material, auxiliando no processo de redução do níquel, em altas temperaturas, ou seja, o cério mantém a estabilidade dos catalisadores pós teste catalítico (YANG et al., 2015; LI et al, 2013; SCHMAL, 2011).

Sabe-se que coque e sinterização das partículas de Ni são fatores responsáveis pela desativação catalítica. No entanto a deposição de carbono residual no catalisador é diminuída em materiais que possuem as menores partículas de Ni possíveis, confirmando que dentre os estudos realizados, utilizar

catalisadores parcialmente substituídos com cério na Oxi-CO₂, é a responsável pela produção dos melhores resultados no balanço entre atividade/deposição de coque (JING et al, 2006).

Sendo assim, é possível afirmar que utilizar a DRM, mesmo aplicando catalisadores parcialmente substituídos, não é interessante quando existe a possibilidade de se trabalhar com a Oxi-CO₂, pois esta produz os melhores resultados de atividade, seletividade e resistência a deposição de coque.

CONCLUSÕES

✓ Os resultados encontrados indicaram que o método de síntese proposto e a temperatura de calcinação escolhida, 800°C, foram eficientes, visto que esta temperatura é suficiente para permitir a completa decomposição do precursor e formação dos óxidos mistos tipo perovskita.

✓ Pelas análises de DRX pode-se afirmar que existe uma dependência linear dos parâmetros de rede com o grau de substituição. A presença do cério e do ferro na estrutura perovskita permite melhorias na estabilidade do catalisador, pela resistência à deposição de coque.

✓ As análises de TPSR sugerem que a temperatura para obtenção do gás de síntese do sistema em estudo, está diretamente relacionada a adição de Ce ou Fe nas amostras. Além disso os resultados indicam que a combustão total do metano ocorre em temperaturas mais baixas, sendo que as reações de reforma do CH₄ com CO₂ ocorrem em temperaturas mais elevadas.

✓ Dentre os catalisadores avaliados na reação de reforma seca do metano em presença de oxigênio, a La_{0,7}Ce_{0,3}NiO₃ foi o material no qual foram alcançados um balanço positivo entre os melhores valores de conversão, seletividade e resistência à desativação de coque. A adição de Ce na estrutura LaNiO₃ diminui a formação de espécies carbonáceas na superfície do catalisador por conta da mobilidade de oxigênio característico deste tipo de material, oxidando os carbonos residuais e permitindo a continuidade da reação.

✓ Dentre as temperaturas avaliadas para condução da Oxi-CO₂, conclui-se que a 800°C a reação é termodinamicamente mais favorecida. Esta foi a temperatura na qual foram obtidos os maiores valores de conversão, seletividade e resistência à desativação de coque, mostrando a menor tendência à ocorrência de reações paralelas nessas condições. Além disso, a amostra que contém cério sofre um efeito de melhora nas taxas de conversão e seletividade muito mais acentuado do que a LaNiO₃ ao se aumentar a temperatura, comprovando que a adição deste metal na estrutura favorece uma maior estabilidade e por consequência uma menor formação de coque.

✓ Pelas análises feitas percebe-se que a presença de oxigênio na reação torna a mesma, capaz de diminuir a formação de espécies carbonáceas sobre a superfície catalítica e aumentar a conversão do metano.

✓ Catalisadores parcialmente substituídos por cério respondem com boa

performance para reforma seca do metano (DRM), com menor depósito de carbono do que a LaNiO_3 . No entanto, a utilização da LaNiO_3 na Oxi- CO_2 apresenta resultados ainda melhores do que os vistos para a perovskita parcialmente substituída na DRM.

✓ Ao se utilizar a perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{NiO}_3$ na Oxi- CO_2 , têm-se o somatório de dois fatores positivos, concebendo o melhor dos resultados dentre os testados. Desta forma, esta reação se mostra mais eficiente para ser aplicada na produção de gás de síntese via reforma do metano, encorajando que mais estudos sejam realizados para otimizar este processo.

PERSPECTIVAS FUTURAS

- ✓ Estudar métodos de otimização da síntese das perovskitas, visando a diminuição ou até a eliminação das fases segregadas que podem surgir.

- ✓ Efetuar estudos de área metálica por quimissorção de H_2 e difração in situ sob atmosfera reacional para estudo da alteração da composição dos catalisadores.

- ✓ Aplicar o refinamento Rietveld para assim ter uma confiabilidade dos dados de tamanho de cristalito, correlacionando estes resultados com a atividade e redutibilidade dos catalisadores.

- ✓ Intensificar os estudos das condições reacionais, bem como efetuar análises de outras variáveis, como a razão O_2/CO_2 e razão CH_4/CO_2 .

- ✓ Caracterizar de forma mais completa o carbono residual depositado nas perovskitas sintetizadas no trabalho.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, B., GHANI, N. A. A., VO, D. N.; Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts; *Journal of Cleaner Production*, vol 162, 2017, 170185.

ABDULLAH, N. et al; Synthesis of Ni/SBA-15 for CO₂ reforming of CH₄: Utilization of palm oil fuel ash as silica source. *Materials Today: Proceedigs* 5, 2018, 21594-21603.

ABDUL, R. A. E., Perovskite synthesis, Properties and their related biochemical and industrial application, *Saudi Pharmaceutical Journal* (2019).

ALMEIDA, P., M., M. Produção de Hidrogênio a Partir da Reforma da Glicerina sobre Catalisadores Baseados em Perovskita. 2011. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Salvador, 2011.

AMIN, R., LIU, B., HUANG, Z. B., ZHAO, Y. C.; Hydrogen and syn gas production via CO₂ dry reforming of methane over Mg/La promoted Co-Ni/MSU-S catalyst; *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 4, 2016, 807-819.

ARANDIYAN, H, Li, J., MA, L., HASHEMNEJAD, S.M., MIRZAEI, M. Z, CHEN, J., CHANG, H., LIU, C. WANG, C., CHEN, L.; Methane reforming to syngas over LaNi_xFe_{1-x}O₃ (0 ≤ x ≤ 1) mixed-oxide perovskites in the presences of CO₂ and O₂; *Journal of Industrial and Chemistry*, vol. 18, 2012, 2103-2114.

BAI, Y. et al. Catalytic performance of perovskite-like oxide doped cerium (La_{2-x}Ce_xCoO_{4+y}) as catalysts for dry reforming of methane. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27, 2019, 379-385.

BHAVANI, A. G. & LEE, J. S., Autothermal CO₂ Reforming with Methane Over Crystalline LaMn_{1-x}Ni_xO₃ Perovskite Catalysts, *International Journal of Metallurgy and Metal Physics*, 3:010, 2018.

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

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

CHENG, Y.W.; LEE, S.Z. et al. Hydrogen-rich syngas production via steam reforming of palm oil mill effluent (POME) e A thermodynamics analysis. *International journal of hydrogen energy* xxx, 2018, 1-14.

CHONG, Z. R., YANG, S. H. B., BABU, P., LINGA, P., LI, X.; Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges; *Applied Energy*, vol. 162, 2016, 1633-1652.

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

CHUNSAN, S. et al ; Tri-reforming of methane: A novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios; *Catalysis Today*, 2004 98, 463-484.

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

DAMA, S. et al. Active and durable alkaline earth metal substituted perovskite catalysts for dry reforming of methane. *Applied Catalysts B: Environmental* 224, 2018, 146-158.

DANG, S. et al; a review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation. *Catalysis Today*, 330, 2019, 61-75.

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

DAS, T.; KWEON, S.; CHOI, J.; KIM S.Y., OH, I. Spin conversion of hydrogen over LaFeO₃/Al₂O₃ catalysts at low temperature: Synthesis, characterization and activity. *International Journal of Hydrogen Energy*. V. 40, p. 383–391, 2015.

DELGADO, K. H., et al. Surface Reaction Kinetics of Steam- and CO₂-Reforming as Well as Oxidation of Methane over Nickel-Based Catalysts, *Catalysts*, 5, 871-904, 2015.

DENARI, Gabriela Bueno e CAVALHEIRO, Eder Tadeu Gomes; Princípios e aplicações de análise térmica. Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos. 2012.

DIAS, J.A.C.; Estudo da Influência de Baixos Teores de Platina em Catalisadores Ni/γAl₂O₃ nos Processos de Reforma a Vapor, Oxidação Parcial e Reforma Oxidativa do Metano. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos-SP, DEQUFSCar, 2002.

DUAN, Q., WANG, J., DING, C., DING, H., GUO, S., JIA, Y., LIU, P., ZHANG, K.; Partial oxidation of methane over Ni based catalyst derived from order mesoporous LaNiO₃ perovskite prepared by modified nanocasting method; *Fuel*, vol. 193, 2017, 112-118.

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*, 346 p. 1–27, 2008.

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

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. 1 ed. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 1989.

FOGLER, H. Scott. *Elementos de engenharia das reações químicas*. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ:LTC, 2009.

GADALLA, A. M., BOWER, B., “The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane of CO₂”, *Chemical Engineering Science*, v. 43, p. 30493062, 1988.

GALASSO, F.S.; *Structure properties and preparation of perovskite-type compounds*, United Aircraft Research Laboratories, Pergamon Press, 1969, 1° edição.

GALLEGO, G. S., MARÍN, J. G., BATIOU-DUPEYRAT, C., BARRAULT, J., MONDRGÓN, F.; Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from La_{1-x}A_xNiO_{3-δ} perovskites; *Applied Catalysis A: General*, vol. 369, 2009, 97-103.

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

GANGURDE, L.S. et al; Synthesis, characterization, and application of ruthenium-doped SrTiO₃ perovskite catalysts for microwave-assisted methane dry reforming; Chemical Engineering & processing: Process Intensification, 127, 2018, 178-190.

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

GEORGE, M.; PATEL, S.S. Synthesis Gas Production in Oxy Carbon dioxide Reforming of Methane Over Perovskite Catalysts. Institute of technology, Nirma University, Ahmedabad – 382 481, 08-10, 2011.

GHONEIM, S. A., EL-SALAMONY, R. A., EL-TEMAMY, S. A.; Review on Innovative Catalytic Reforming of Natural Gas to Syngas; World Journal of Engineering and Rechnology, vol. 4, 2016, 116-139.

GOICOECHEA, S., KRALEVA, E., EHRICH, H.; Syngas production from steam reforming of acetic acid over Ni- and Co-based catalysts supported on La₂O₃ and AlLaOx; Fuel Processing Technology, vol. 158, 2017, 247-254.

GREEN, M. L. H.; TSANG, S. C.; CLARIDGE, J. B.; “Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas”, Catalysis Today, v. 23, p. 3-15, 1995.

HILL, C. G. An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design. 2 ed., Wiley & Sons, 1977.

HU, J.; LI, C. et al. Using CHEMical looping gasification with Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier to produce syngas (H₂+CO); International journal of hydrogen, 2019, energy 44, 3382-3386.

HUÍZAR-FÉLIX, A.M.; HERNÁNDEZ, T.; PARRA, D.L.S.; IBARRA, J.; KHARISOV, B. Sol–gel based Pechini method synthesis and characterization of Sm_{1-x}CaxFeO₃ perovskite 0.1≤x≤0.5. Powder Technology. v. 229, p. 290–293, 2012.

IBGE: Projeção da População das Unidades da Federação por sexo e idade: 2000-2030, ver. 2013

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/La₂O₃; Applied Catalysis A: General, vol. 481, 2014, 104-105

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

JANG, W.J; SHIM, J.O. et al. a review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. Catalysis Today, 324, 2019, 15-26.

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

KANG, D., LIM, H., S., LEE, M., LEE, J., W., Syngas production on a Ni-enhanced Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier via chemical looping partial oxidation with dry reforming of methane, Applied Energy 211, p. 174–186, 2018.

KUCHARCZYK, B. et al; The effect of the calcination temperature of LaFeO₃ precursors on the properties and catalytic activity of perovskite in methane oxidation. Ceramics International, 45, 2019, 2779-2788.

LASHINA, E. A., et al. Experimental Study and Mathematical Modeling of SelfSustained Kinetic Oscillations in Catalytic Oxidation of Methane over Nickel, Journal of Physical Chemistry A, 121 (37), pp 6874–6886. 2017.

LEVY, M. R. Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials. Department of Materials Imperial College of Science, Technology and Medicine University of London. 2005.

LI, B. XU, X., ZHANG, S.; Synthesis gas production in the combined CO₂ reforming with partial oxidation of methane over Ce-promoted Ni/SiO₂ catalysts; International Journal of Energy, 28, 2013, 890-900.

LI, H.; ZHU, J.; XIAO, P.; ZHAN, Y.; LV, K.; WU, L. On the mechanism of oxidative degradation of rhodamine B over LaFeO₃ catalysts supported on sílica materials: Role of support. Microporous and Mesoporous Materials. V.221, p.159-166, 2016.

LIM, H.S.; et al. Role of transition metal in perovskites for enchancing selectivity of methane to syngas. International Journal of Hydrogen Energy, 43, 2018, 20580-20590.

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

LIMA, S. M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. La_{1-x}Ce_xNiO₃ perovskites oxides: characterization and catalytic reactivity in dry reforming of methane. Catalysis Letters, v. 124, p. 195-203, 2008.

LIMA, S.M.; ASSAF, J.M.; Síntese E Caracterização De Perovskitas LaNi(1-X)Co_xO₃ Como Precursores De Catalisadores Para A Conversão Do Metano A Gás De Síntese Pela Reforma Com CO₂. Quim. Nova, Vol. 30, No. 2, 298-303, 2007.

LISBOA, J., S., Reforma autotérmica do metano em catalisadores de níquel, Dissertação, Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2005.

MAGALHÃES, R. N. S. H., EMPREGO DE ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITA $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M = Ce, Sr) NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO SELETIVA DO MONÓXIDO DE CARBONO (SELOX), Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2010.

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

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

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

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

MONIRI, A.; ALAVI, M.; REZAEI, M. Syngas production by combined carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane over Ni/ α - Al_2O_3 catalysts. *Journal of Energy Chemistry*. vol. 19, p. 638-641, 2010.

MONTINI, T., MELCHIONNA, M., MONAI, M., FORNASIERO, P.; Fundamentals and Catalytic Applications of CeO_2 -Based Materials; *Chemical Reviews*, vol. 116, 2016, 5987-6041.

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

NAGAOKA, K.; TAKANABE, K. Modification of Co/TiO₂ for dry reforming of methane at 2 MPa by Pt, Ru or Ni. *Journal Applied Catalysis A: General*. vol. 268, p. 151-158, 2004.

NAGBAN, W., ABDULLAH, T. A. T., MAT, R., NABGAN, B., JALIL, A. A., FIRMANSYAH, L., TRIWAHYONO, S.; Production of hydrogen via steam reforming of acetic acid over Ni and Co supported on La₂O₃ catalyst; *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, 2017, 8975-8985.

NAKAMURA, S.; TANAKA, M.; KATO, H.; TOKURA, Y.; J. Mössbauer study on the ordered double perovskite A₂FeReO₆ (A = Ca, Sr) *Journal of Physical Society of Japan*. vol. 72, p. 424-428, 2003.

NAVARRO, R. M., PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., “Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass”, *Chemical Reviews*, v. 107, p. 3952-3991, 2007.

NEMATOLLAHI, B., REZAEI, M., LAY, E. N., KHAJENOORI, M.; Thermodynamic analysis of combined reforming process using Gibbs energy minimization method: In view of solid carbon formation; *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 21, 2012, 694702.

NGUYEN, Tri Huu et al. Partial oxidation of methane over bifunctional catalyst I. In situ formation of NiO/La₂O₃ during temperature programmed POM reaction over LaNiO₃ perovskite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152-153, 360-369, 2014.

NUVULA, S., SAGAR, T. V., VALLURI, D. K., SAI PRASAD, P. S.; Selective substitution of Ni by Ti in LaNiO₃ perovskites: A parameter governing the oxy-carbon

dioxide reforming of methane; International Journal of Hydrogen Energy, vol. 43, 2018, 4136-4142.

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

OEMAR, U.; HIDAJAT, K.; KAWI, S.; Pd-Ni catalyst over spherical nanostructured Y_2O_3 support for oxy- CO_2 reforming of methane: role of surface oxygen mobility. International journal of hydrogen energy. 40, 2015, 12227-12238.

OSAZUWA, O. U. et al. Syngas production from methane dry reforming over SmCoO_3 perovskite catalyst: Kinetics and mechanistic studies. International Journal of Hydrogen Energy, 42, 2017, 9707-9721.

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

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. Chemical Reviews: American Chemical Society. 101: 1981-2017 p. 2001.

PEREGO, C., PERATELLO, S., "Experimental methods in catalytic kinetics", Catalysis Today, v. 52, p. 133-145, 1999.

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

PINO, L. et al. $\text{Ce}_{0.70}\text{La}_{0.20}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_2$ - catalyst for methane dry reforming: Influence of reduction temperature on the catalytic activity and stability. Applied Catalysis B; Environmental 218, 2017, 779-792.

QIN, D.; LAPSZEWICZ, J.; JIANG, X. Comparison of partial oxidation and steam- CO_2 mixed reforming of CH_4 to syngas over MgO-supported metals. *Journal of Catalysis B: Environmental*, v. 159, p. 140-149, 1996.

QUITETE, C. P. B., MANFRO, R. L.; SOUZA, M. M. V. M.; Perovskite-based catalysts for tar removal by steam reforming: Effect of the presence of hydrogen sulfide. *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, 2017, 9873-9880.

RIDA, K.; PEÑA, M.A.; SASTRE, E.; MARTINEZ-ARIAS, A. Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO_3 perovskite prepared by Pechini method. *Journal of Rare Earths*. v. 30, p. 210–216, 2012.

ROSS, J. R. H., VAN KEULEN, A. N. J., HEGARTY, M. E. S., SESHAN, K., “The catalytic conversion of natural gas to useful products”, *Catalysis Today*, v. 30, p. 193-199, 1997.

ROYER, S., DUPREZ, D., CAN, F., COURTOIS, X., BATIOT-DUPEYRAT, C., LAASSIRI, S., ALAMDARI, H.; Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality; *Chemical Reviews*, vol. 114, 2014, 1029210368.

RUCKENSTEIN, E., HU, Y. H.; Interactions between Ni and La_2O_3 in Ni/ La_2O_3 Catalysts Prepared Using Different Ni Precursors; *Journal of Catalysis*, vol. 161, 1996, 55-61.

RUOCCO, C. et al. Methane dry reforming on Ru perovskites, AZrRuO_3 : Influence of preparation method and substitution of A cation with alkaline earth metal. *Journal of CO_2 utilization*, 30, 2019, 222-231.

RUSSELL, John B.; *Química Geral vol.1*, São Paulo: Pearson Education do Brasil, Makron Books, 1994.

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

SALES, H.B.E. et al. Produção de hidrogênio a partir da reforma seca do metano usando catalisadores a base de perovskitas LaNiO₃ suportadas em Al₂O₃ e CeSiO₂. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, área temática: engenharia de reações químicas e catalise. Florianópolis/SC, 19 a 22 de outubro de 2014.

SAMIRAN, N.A.; JAAFAR, M.N.M., et al. Progress in biomass gasification technique - With focus on Malaysian palm biomass for syngas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62, 2016, 1047-1062.

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

SCHMAL, M.; *Catálise Heterogênea*; Synergia Editora, Rio de Janeiro, 2011, 287-288.

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

SILVA, A. A. A., DA COSTA, L. O. O., MATTOS, L. V., NORONHA, F. B.; The study of performance of Ni-based catalysts obtained from LaNiO₃ perovskite-type oxides synthesized by the combustion method for the production of hydrogen by reforming of ethanol; *Catalysis Today*, vol. 213, 2013, 25-32

SILVA, R.B.; Estudo de perovskitas La_{1-x}CaxNiO₃ como precursores catalíticos aplicados na oxidação parcial do metano. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, Salvador, 2011.

SONG, X. ET AL. Effects of Fe partial substitution of La₂NiO₄/LaNiO₃ catalyst precursors prepared by wet impregnation method for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*. v. 526, p. 132-138, 2016.

SPIVEY, J., PAKHARE, D., "A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metals catalysts", *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 7913, 2014.

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

SUFANG, He. et al. Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane to produce syngas over Ni/SiO₂ and Ni-Al₂O₃/SiO₂ catalysts with different precursors. *International Journal of Hydrogen energy*. vol. 34, p. 839-843, 2009.

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

SZUROMI, P.; GROCHOLSKI, B.; Natural and engineered perovskites. *Science*, Vol. 358, Issue 6364, 2017, pp. 732-733

TANG, M., XU, L., FAN, M., Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review; *Applied Energy*, vol. 151, 2015, 143-156.

TSANG, S.C.; CLARIDGE, J.B.; GREEN, M.L.H. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. *Catalysis Today*, v. 23, p.3-15,1995.

UN Population Division (2017). *World Population Prospects: The 2017 Revision*.

USMAN, M.; DAUD, W.M.A.; ABBAS, H. F.; Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45, 2015, 710–744.

VALDERRAMA, G. et al. $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ perovskite-type oxides as catalysts precursors for dry reforming of methane. *Applied Catalysis A, General* 565, 2018, 26-33.

VANTE, N. A. *Electroquímica y Electrocatálisis*. e-libro.net. Buenos Aires: e.libro.net, 2002.

VARGAS, R. A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M.; SEO, E. S. M.; Síntese e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido; 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

VELASCO, J.A.; FERNANDEZ, C.B.; LOPEZ, L.; CABRERA, S.B.; BOUTONNET, M.; JÄRÅS, S. Catalytic partial oxidation of methane over nickel and ruthenium based catalysts under low O_2/CH_4 ratios and with addition of steam. *Fuel* . v. 153, p. 192–201, 2015.

VENVIK, H. J., YANG, J.; Catalysis in microstructured reactor: Short review on small-scale syngas production and further conversion into metanol, DME and Fischer-Tropsch products; *Catalysis Today*, vol. 285, 2017, 135-146.

VIPARELLI, P.; VILLA, P.; BASILE, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, A.; NANNI, P.; VIVIANI, M. Catalyst based on BaZrO_3 with different elements incorporated in the structure: II. $\text{BaZr}_{(1-x)}\text{Rh}_x\text{O}_3$ systems for the production of syngas by partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*. v.280, p. 225–232, 2005.

WANG, M. et al; Effects of Ce substitution at the A-site of $\text{LaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite on the enhanced catalytic activity for dry reforming of methane. *Applied Catalysis B*, S0926-3373(17)30969-4 , 2017.

WANG, M.; ZHAO, T.; DONG, X.; LI, M.; WANG, H.; Dry reforming of methane over bimetallic Ni-Co catalyst prepared from $\text{La}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite precursor: Catalytic activity and coking resistance. *Appl. Catal. B* 225, 302–313, 2019.

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

WANG, W. et al; Partial oxidation and combined reforming of methane on Ce promoted catalysts; *Catalysis Today*, 98, 2004, 553-563.

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

WEI, Q. et al. Designing a novel Ni– Al_2O_3 –SiC catalyst with a stereo structure for the combined methane conversion process to effectively produce syngas. *Catalysis Today*, v.265, p. 36–44, 2016.

YANG, N; KATHIRASER, Y.; KAWI, S.; $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ hollow fiber membrane reactor: Integrated oxygen separation - CO_2 reforming of methane reaction for Hydrogen production. *International journal of hydrogen energy* 38, 2013, 4483-4491.

YANG, E-H., et al., Steam CO_2 reforming of methane over $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ perovskite catalysts, *International journal of hydrogen energy* xxx, 1-9, 2015.

YANG, E-H., et al., Combined steam and CO_2 reforming of methane over $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskite oxides, *Catalysis Today*, v. 299, 1, p. 242-250, 2018.

ZAYED, M. K., MOSTAFA, M. A., EBAID, M.; Preparation and Structural Properties of Sprayed Lanthanum Oxide Films from an Aqueous Precursor; Journal of Materials Science and Engineering A, vol 12, 2011, 1-8.

ZHIMING, G., QIANZI, D., HONGWEI, M., ZHAMPING, L.; Ceria supported nickel catalysts for CO removal from H₂-rich gas; Journal of Rare Earths, vol. 34, 2016, 12131220.