



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

**ISLEIDE PEREIRA LEMOS**

**ESTUDO DE PRECURSORES PEROVSKITAS  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$   
NA OBTENÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA  
REFORMA SECA DO  $\text{CH}_4$  EM PRESENÇA DE  $\text{O}_2$**

Salvador

2013

**ISLEIDE PEREIRA LEMOS**

**ESTUDO DE PRECURSORES PEROVSKITAS  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$   
NA OBTENÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA  
REFORMA SECA DO  $\text{CH}_4$  EM PRESENÇA DE  $\text{O}_2$**

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

Orientadora: Profa. Dra. Soraia Teixeira Brandão

Salvador

2013

Lemos, Isleide Pereira

Estudo de precursores perovskitas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  na obtenção de gás de síntese a partir da reforma seca do  $\text{CH}_4$  em presença de  $\text{O}_2$  / Isleide Pereira Lemos. - 2013.

145 f. il.

Orientadora: Profª. Drª. Soraia Teixeira Brandão

Dissertação(mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2013.

1. Catalise. 2. Gás natural. 3. Silica. 4. Gás de síntese. 5. Perovskita. I. Brandão, Soraia Teixeira. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 541.395

CDU – 544.47

TERMO DE APROVAÇÃO

ISLEIDE PEREIRA LEMOS

Estudo de precursores perovskitas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  na obtenção de gás de síntese a partir da reforma seca do  $\text{CH}_4$  em presença de  $\text{O}_2$

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

Profa. Dra. Soraia Teixeira Brandão - Orientadora Soraia Teixeira Brandão  
Doutorado em Engenharia Química, Università Degli Studi di Milano  
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza Marluce Oliveira da Guarda Souza  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Maria da Graça Martins Carneiro da Rocha M. da Graça M. B. do Rêgo  
Doutorado em Catalyse, Université Claude Bernard Lyon 1 França (UCBL)  
Universidade do Estado da Bahia

Salvador, 26 de agosto de 2013.

Aos meus pais, Antonieta e Valdomiro  
às minhas tias, Joselita, Dalva, Lena e Nini  
às minhas irmãs, Irlene e Ilmara  
a meu sobrinho Wagner,  
à minha querida avó Maria  
e in memória a meu querido avô Antonio  
pelo carinho, apoio, confiança, paciência e amor incondicional!

## AGRADECIMENTOS

Finalmente cheguei ao fim de mais uma batalha na minha vida. Obrigada meu Deus por me dar força, saúde, coragem e permitir que eu lograsse mais essa vitória. Agradeço em especial a meus pais, principalmente a minha mãe Antonieta, sem a qual nada disso seria possível. Obrigada pelo apoio, compreensão, paciência e amor que sempre dispensou a mim. Te amo muito. Às minhas irmãs Lene e Mara por todo carinho, torcida, por me amar do jeito que sou e por entender a minha constante ausência e impaciência, seja por estar sempre na faculdade, ou mesmo nos raros momentos em que estava em casa, más que nunca podia dar atenção a vocês, pois tinha que estudar. Amo muito vocês e isso tudo é também por vocês e para vocês. A meu sobrinho Wagner, por entender minha impaciência, ausência e stress. Nem sempre demonstro, más te amo muito e você também faz parte de tudo isso. A toda minha família, minhas tias, tios, primos, minha querida avó e meus cunhados. Obrigada pelo apoio, incentivo, ajuda e torcida. À professora Soraia, minha orientadora, que abriu as portas do laboratório, me acolheu e me deu a oportunidade de fazer parte da família GCP. Obrigada por insistir, acreditar, confiar e me fazer acreditar que seria capaz. A senhora também é responsável por tudo isso. Agradeço também a professora Luiza que me orientou no TCC e que de certa forma também contribuiu para meu desenvolvimento. A todos os meus amigos do GCP, que contribuíram de alguma forma e sempre torceram por mim. Em especial à Débora, que com toda paciência, carinho e amizade verdadeira, sempre esteve comigo, e a quem eu nunca terei como agradecer tudo o que fez por mim e o que aprendi com você. Obrigada por me permitir fazer parte da sua vida. A Roberto (Robert) por sua amizade, carinho e por sempre me fazer sorrir. Não teria conseguido sem sua ajuda.....você conseguiu domar o cromatógrafo. Obrigada por tudo. À Ruan, que sempre esteve presente e me ajudou muito, e a quem tenho um grande carinho. À Lillian pelos esclarecimentos e boa vontade que sempre teve comigo. À todos que se empenharam e estiveram comigo nas várias madrugadas para finalizar meus testes catalíticos. Não teria conseguido sem cada um de vocês. À Daiane, Karina, Simone, Milena, poli, Denilson, Murilo, Carol, Aroldo, Camila, enfim, a todos do grupo. A Vilberto e Celinha pelo carinho e análises realizadas. A todos os

professores da faculdade que contribuíram para meu crescimento, desenvolvimento intelectual e aprendizado. À professora Heloísa e a todos do Labcat pelas análises realizadas, e em especial a Raildo e Jeferson pela amizade. À professora Carmo e a todos do Gecat pelas análises realizadas e pelo carinho. A Tenilson pelas análises de MEV e EDS. À Pinelli que sempre foi mais que uma amiga e que é responsável por minha entrada no GCP. Obrigada por fazer parte da minha vida. Às minhas amigas Lili, Lu, Fabiany e Alessandra pelo carinho e torcida. A todos os funcionários do IQ, em especial ao amigo Cláudio, que é uma pessoa muito especial e importante para mim. A todos que de alguma forma fizeram parte da minha vida e que com certeza ocupam um lugar no meu coração. Amo todos vocês!!!!!!

## RESUMO

Neste trabalho catalisadores a base de perovskitas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $X= 0,0; 0,5$  e  $1,0$ ) e misturadas com  $\text{SiO}_2$  foram sintetizadas, caracterizadas e avaliadas na reforma seca do  $\text{CH}_4$  em presença de  $\text{O}_2$  (Oxi- $\text{CO}_2$ ). As perovskitas foram sintetizadas pela rota dos citratos, misturadas com sílica e caracterizadas através das técnicas de TGA, DRX, FRX, MEV, BET, TPR- $\text{H}_2$ , TPSR, TPO e EDS. Os difratogramas das amostras apresentaram picos característicos das fases perovskita e amorfa  $\text{SiO}_2$  (amostras misturadas), indicando que o método de síntese além de simples foi satisfatório. Os precursores não substituídos apresentaram morfologia lamelar, enquanto a substituição com Co conduziu a sólidos com partículas aglomeradas e uniformes, com forma levemente esférica. A análise de XRF indicou que as perovskitas apresentaram estequiometria desejada. A mistura das perovskitas com a  $\text{SiO}_2$  possibilitou a obtenção de material com área específica mais elevada que o precursor puro. Perfis de TPR- $\text{H}_2$  mostraram que a substituição do Ni pelo Co dificulta a redutibilidade das espécies, aumentando a temperatura dos eventos de redução, porém as análises de TPSR indicaram que os mesmos apresentaram-se ativos para a Oxi- $\text{CO}_2$ . Os testes catalíticos de longa duração apresentaram boa conversão e seletividade ao gás de síntese, obtendo-se razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  de acordo com a estequiometria da reação. A análise de EDS pós-teste catalítico não foi conclusiva em relação à formação de carbono ao longo da reação, porém as análises de TPO, MEV e TG só constataram deposição de carbono no precursor  $\text{LaNiO}_3$ , evidenciando que a mistura mecânica com  $\text{SiO}_2$  e a substituição parcial do Ni pelo Co contribuíram para formação de sistemas catalíticos mais estáveis e resistentes à deposição de carbono na superfície catalítica, no período do teste. A utilização de precursores perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  e  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ( $X=0,0; 0,5$ ) na Oxi- $\text{CO}_2$  reforma do  $\text{CH}_4$ , aliado a condições adequadas é promissor para obtenção de gás de síntese.

**Palavras-chave:** Perovskitas. Gás de síntese. Oxi- $\text{CO}_2$ . Sílica. Conversão



## ABSTRACT

In this work catalysts based on perovskites  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $X= 0,0; 0,5; 1,0$ ) and mixed with  $\text{SiO}_2$  were synthesized, characterized and appraised in the dry form of  $\text{CH}_4$  in presence of  $\text{O}_2$  (Oxy- $\text{CO}_2$ ). The perovskites were synthesized by the route of citrates, mixed with silica and characterized through the techniques of de TGA, DRX, FRX, MEV, BET, TPR- $\text{H}_2$ , TPSR, TPO and EDS. The difratograms of the samples presented characteristics picks of the phases perovskite and amorphous  $\text{SiO}_2$  (mixed samples), indicating that the synthesis method besides simple, was satisfactory. The precursors no substituted presented lamellar morphology, while the substitution with Co led to solids with agglomerated particles and uniforms, with form slightly spherical. The analysis of XFR indicated that the perovskites presented wanted stoichiometry. The mixture of the perovskites  $\text{SiO}_2$  made possible to obtain materials with specific area higher than the pure precursor. Profiles of  $\text{H}_2$ -TPR showed that the substitution of Ni for Co hinders the reductibility of the species, increasing the temperature of the events of reduction, but the analyzes of TPSR indicated that the same ones displayed to be active for the OXI- $\text{CO}_2$ . The catalytics tests of long term presented good conversion and selectivity to the synthesis gas, being obtaining ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  according to the stoichiometry of the reaction. The analyze of EDS post-test catalytic was not conclusive regarding to the carbon formation during the reaction, but the analyses of TPO,MEV and TG only verified deposition of carbon in the precursor  $\text{LaNiO}_3$ , evidencing that the mechanic mixing  $\text{SiO}_2$  and the partial substitution of Ni for Co contributed to formation of catalyst systems stableer and resistant to the deposition of carbon on the catalyst surface at the time of the test. The use of precursors perovskites with composition  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  and  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ( $X=0,0; 0,5$ ) in Oxy- $\text{CO}_2$  reforming of  $\text{CH}_4$ , together with suitable conditions is promising for obtaining of synthesis gas.

**Keywords:** Perovskites. Synthesis gas. Oxy- $\text{CO}_2$ . Silica. Conversion of  $\text{CH}_4$ .

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Oxi-CO <sub>2</sub> do metano com velocidade espacial $4.5 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ : a) Efeito da temperatura ( $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2.2$ ; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 7.2$ ); b) Efeito das razões $\text{CH}_4/\text{O}_2$ e $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ a $800^\circ\text{C}$ .....	33
Figura 2.2	Efeito da velocidade espacial na Oxi-CO <sub>2</sub> do metano a $800^\circ\text{C}$ ( $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2.2$ ; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 7.3$ ).....	34
Figura 2.3	Efeito da temperatura na Oxi-CO <sub>2</sub> do metano com velocidade espacial $4.6 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ( $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,40$ ; $\text{CH}_4/(\text{O}_2 + 0,5\text{CO}_2) = 1,87$ ).....	35
Figura 2.4	Efeito da razão $\text{O}_2/\text{CH}_4$ na Oxi-CO <sub>2</sub> do metano com velocidade espacial $4.6 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ( $\text{CH}_4/(\text{O}_2 + 0,5\text{CO}_2) = 1,87$ ) a $850^\circ\text{C}$ .....	36
Figura 2.5	Composição dos gases durante a Oxi-CO <sub>2</sub> reforma do metano em função da temperatura. Taxas de fluxos: $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ : 20/10/5.....	45
Figura 2.6	Estrutura ideal da perovskita $\text{ABO}_3$ .....	48
Figura 3.1	Síntese dos precursores perovskitas pelo método citrato.....	58
Figura 3.2	Fluxograma de síntese das perovskitas não substituída ( $\text{LaNiO}_3$ e $\text{LaCoO}_3$ ) .....	59
Figura 3.3	Fluxograma de síntese da perovskita parcialmente substituída ( $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ).....	60
Figura 3.4	Fluxograma de procedimento de Mistura das perovskitas em $\text{SiO}_2$ .....	61
Figura 3.5	Reator em U utilizado nas análises realizadas no Espectrômetro de Massas e Cromatógrafo a gás.....	65
Figura 3.6	Espectrômetro de Massas utilizado nas análises de TPR-H <sub>2</sub> , TPSR e TPO.....	67
Figura 3.7	Cromatógrafo a gás utilizado nos testes catalíticos.....	69
Figura 4.1	Análise Termogravimétrica do precursor $\text{LaNiO}_3$ .....	72

Figura	4.2	Análise Termogravimétrica do precursor $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ .....	74
Figura	4.3	Análise Termogravimétrica do precursor $\text{LaCoO}_3$ .....	75
Figura	4.4	Difratogramas de raios X das perovskitas com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ( $x=0,0; 0,5; 1,0$ ) e do suporte $\text{SiO}_2$ .....	76
Figura	4.5	Micrografia da perovskita $\text{LaNiO}_3$ : a) x2000 e b) x4000.....	79
Figura	4.6	Micrografias da perovskita $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ : a) x2000 e b) x15000.....	80
Figura	4.7	Micrografias das perovskitas $\text{LaCoO}_3$ : a) x2000 e b) x15000.....	81
Figura	4.8	Micrografias da $\text{SiO}_2$ : a) x100 e b) x1000.....	83
Figura	4.9	Micrografias da perovskita $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ : a) x200 e b) x2000.....	84
Figura	4.10	Micrografias da perovskita $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3/\text{SiO}_2$ : a) x2000 e b) x15000.....	85
Figura	4.11	Micrografias da perovskita $\text{LaCoO}_3/\text{SiO}_2$ : a) x200 e b) x10000.....	86
Figura	4.12	Perfis de TPR- $\text{H}_2$ das perovskitas com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ) e do suporte $\text{SiO}_2$ .....	89
Figura	4.13	Perfis de TPR- $\text{H}_2$ das perovskitas com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ).....	90
Figura	4.14	Perfis de TPSR das perovskitas com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ). Fluxo de reagentes: $40\text{mLmin}^{-1}$ de $\text{CH}_4$ , $20\text{mLmin}^{-1}$ de $\text{CO}_2$ e $20\text{mLmin}^{-1}$ de $\text{O}_2$ .....	92
Figura	4.15	Perfis de TPSR das perovskitas com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ). Fluxo de reagentes de $40\text{mLmin}^{-1}$ de $\text{CH}_4$ , $20\text{mLmin}^{-1}$ de $\text{CO}_2$ e $20\text{mLmin}^{-1}$ de $\text{O}_2$ .....	94
Figura	4.16	Perfis de TPSR das perovskitas com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ). Fluxo de reagentes de $40\text{mLmin}^{-1}$ de $\text{CH}_4$ , $20\text{mLmin}^{-1}$ de $\text{CO}_2$ e $10\text{mLmin}^{-1}$ de $\text{O}_2$ .....	95
Figura	4.17	Perfis de TPSR das perovskitas com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ). Fluxo de reagentes de $40\text{mLmin}^{-1}$ de $\text{CH}_4$ , $20\text{mLmin}^{-1}$ de $\text{CO}_2$ e $10\text{mLmin}^{-1}$ de $\text{O}_2$ .....	96
Figura	4.18	Reação Homogênea de Conversão do $\text{CH}_4$ em função da	98

temperatura. Fluxo de reagentes de  $40\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$ ,  $20\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  e  $10\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ .....

Figura 4.19	Conversão do $\text{CH}_4$ em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em $\text{SiO}_2$ com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ).....	99
Figura 4.20	Seletividades a $\text{H}_2$ e $\text{CO}$ em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em $\text{SiO}_2$ , com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ).....	100
Figura 4.21	Razão $\text{H}_2/\text{CO}$ em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em $\text{SiO}_2$ , com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ).....	101
Figura 4.22	Conversão do $\text{CH}_4$ e Seletividades a $\text{H}_2$ e $\text{CO}$ em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em $\text{SiO}_2$ , com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $X=0,0; 0,5$ ).....	103
Figura 4.23	Conversão do $\text{CH}_4$ em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em $\text{SiO}_2$ , com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $X=0,0; 0,5$ ).....	104
Figura 4.24	Seletividades a $\text{H}_2$ e $\text{CO}$ em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em $\text{SiO}_2$ , com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $X=0,0; 0,5$ ).....	106
Figura 4.25	Razão $\text{H}_2/\text{CO}$ em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em $\text{SiO}_2$ , com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $X=0,0; 0,5$ ).....	107
Figura 4.26	Conversão do $\text{CH}_4$ , $\text{H}_2$ teórico e formado e razão $\text{H}_2/\text{CH}_4$ em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em $\text{SiO}_2$ com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $X=0,0; 0,5$ ).....	109
Figura 4.27	Formação de $\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_2$ teórico em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em $\text{SiO}_2$ , com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $X=0,0; 0,5$ ).....	110
Figura 4.28	Perfis de TPO das perovskitas com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ) pós TPSR.....	112
Figura 4.29	Perfis de TPO das perovskitas com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ) pós TPSR.....	113

Figura 4.30	Perfis de TPO das perovskitas com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $X=0,0;$ 0,5; 1,0) pós TPSR.....	114
Figura 4.31	Perfis de TPO das perovskitas com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ( $X=0,0;$ 0,5; 1,0) pós TPSR.....	115
Figura 4.32	Perfis de TPO pós teste catalítico de 8h das perovskitas com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $X=0,0;$ 0,5; 1,0).....	117
Figura 4.33	Perfis de TPO pós teste catalítico de 8h das perovskitas com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ( $X=0,0;$ 0,5; 1,0).....	118
Figura 4.34	Análise Termogravimétrica pós Teste Catalítico de 24h dos precursores perovskitas com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{1-x}$ $\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ( $X=0,0;$ 0,5).....	119
Figura 4.35	Micrografias da perovskita $\text{LaNiO}_3$ : a) x1600, b) x15000 e c) x30000.....	121
Figura 4.36	Micrografias da perovskita $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ : a) x350, b) x1000 e c) x3000.....	122
Figura 4.37	Micrografias da perovskita $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ : a) x200, b) x650 e c) x5000.....	123
Figura 4.38	Micrografias da perovskita $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3/\text{SiO}_2$ : a) x200 e b) x550..	124
Figura 4.39	Imagem pós EDS da Micrografia da perovskita pós-teste catalítico $\text{LaNiO}_3$ com ampliação x15000.....	127
Figura 4.40	Imagem pós EDS da Micrografia da perovskita $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ pós- teste catalítico com ampliação de x5000.....	128
Figura 4.41	Imagem pós EDS da Micrografia da perovskita $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ pós- teste catalítico com ampliação de x3000.....	129
Figura 4.42	Imagem pós EDS da Micrografia da perovskita $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3/\text{SiO}_2$ pós-teste catalítico, com ampliação x3000.....	130

## LISTA DE TABELAS

Tabela	2.1	Processos de produção e aplicação do gás de síntese.....	25
Tabela	3.1	Reagentes utilizados nas sínteses dos precursores perovskitas.....	57
Tabela	3.2	Massas dos precursores perovskitas utilizadas nas análises de TPSR e nos Testes Catalíticos.....	66
Tabela	4.1	Teores reais e teóricos dos elementos constituintes dos precursores perovskitas.....	77
Tabela	4.2	Áreas superficiais específicas dos precursores perovskitas e SiO <sub>2</sub> .....	87

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>25</b>
2.1	PROCESSOS DE REFORMA DO CH <sub>4</sub> .....	25
2.2	REFORMA SECA DO CH <sub>4</sub> EM PRESENÇA DE O <sub>2</sub> (Oxi-CO <sub>2</sub> ).....	31
<b>2.2.1</b>	<b>Oxi-CO<sub>2</sub> na Obtenção de Gás de Síntese.....</b>	<b>32</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Mecanismo da Reação de Reforma Seca do CH<sub>4</sub> em Presença de O<sub>2</sub>.....</b>	<b>37</b>
2.3	SISTEMAS CATALÍTICOS NOS PROCESSOS DE REFORMA DO CH <sub>4</sub> .....	39
<b>2.3.1</b>	<b>Desativação Catalítica.....</b>	<b>40</b>
2.3.1.1	Sinterização.....	41
2.3.1.2	Deposição de coque.....	41
<b>2.3.2</b>	<b>Efeito do Suporte na Atividade Catalítica.....</b>	<b>42</b>
2.4	SISTEMAS CATALÍTICOS NOS PROCESSOS DE REFORMA DO CH <sub>4</sub> COM CO <sub>2</sub> EM PRESENÇA DE O <sub>2</sub> .....	45
2.5	PEROVSKITAS.....	47
<b>2.5.1</b>	<b>Características Gerais e Estruturais.....</b>	<b>47</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Principais Rotas de Síntese.....</b>	<b>52</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Perovskitas Suportadas.....</b>	<b>53</b>
<b>2.5.4</b>	<b>Perovskitas como Precursores Catalíticos na Reforma do CH<sub>4</sub> com CO<sub>2</sub> em Presença de O<sub>2</sub>.....</b>	<b>54</b>

<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>57</b>
3.1	REAGENTES UTILIZADOS.....	57
3.2	PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS.....	58
<b>3.2.1</b>	<b>Fase Ativa.....</b>	<b>58</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Mistura com Sílica.....</b>	<b>60</b>
3.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES.....	62
<b>3.3.1</b>	<b>Análise Termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>62</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Difração de raios X (DRX).....</b>	<b>62</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Fluorescência de raios X (FRX ou XRF).....</b>	<b>63</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) e Espectrometria Dispersiva de raios X (EDS).....</b>	<b>63</b>
<b>3.3.5</b>	<b>Área Superficial Específica (Método B.E.T.).....</b>	<b>64</b>
<b>3.3.6</b>	<b>Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>).....</b>	<b>64</b>
3.4	AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	66
<b>3.4.1</b>	<b>Reação superficial a Temperatura Programada com Alimentação de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (TPSR).....</b>	<b>66</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Testes Catalíticos.....</b>	<b>68</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Oxidação à Temperatura Programada (TPO).....</b>	<b>70</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>72</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	72
<b>4.1.1</b>	<b>Análise Termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>72</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Difração de raios X (DRX).....</b>	<b>75</b>



4.1.3	Fluorescência de raios X.....	77
4.1.4	Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV).....	78
4.1.5	Área Superficial Específica (Método B.E.T.).....	87
4.1.6	Redução à Temperatura Programada (TPR-H <sub>2</sub> ).....	88
4.2	AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	91
4.2.1	Reação superficial a Temperatura Programada com Alimentação de CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (TPSR).....	91
4.2.2	Testes Catalíticos.....	97
4.2.2.1	Reação Homogênea.....	97
4.2.2.2	Testes Catalíticos Preliminares.....	98
4.2.2.3	Testes Catalíticos de Longa Duração.....	102
4.2.3	Caracterizações Pós TPSR e Pós Teste Catalítico.....	111
4.2.3.1	Perfis de TPO Pós TPSR.....	111
4.2.3.2	Perfis de TPO Pós Teste Catalítico de 8h.....	116
4.2.3.3	Pós Teste Catalítico 24h.....	119
4.2.3.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	119
4.2.3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	120
4.2.3.3.3	Espectrometria Dispersiva de raios X (EDS).....	125
5	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	133
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	135

# Capítulo 1

## 1. INTRODUÇÃO

A grande demanda atual por energia tem contribuído para o crescente consumo de combustíveis fósseis. Atrelado a esse consumo está a poluição atmosférica, devido a emissão de gases poluentes, como óxidos de carbono  $(CO)_x$ , óxidos de nitrogênio  $(NO)_x$  e óxidos de enxofre  $(SO)_x$ , provenientes da queima desses combustíveis (GUARIEIRO, VASCONCELLOS, SOLCI, 2011).

A queima de combustíveis fósseis é uma das maiores fontes de emissão de  $CO_2$  para a atmosfera, contribuindo para que esse gás destaque-se como um dos principais responsáveis pelo aquecimento global, devido a sua capacidade em absorver radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre. Essa radiação absorvida pelas moléculas de  $CO_2$  é em seguida emitida de volta para a superfície, contribuindo para o acúmulo de ar mais quente, intensificando o efeito estufa. Uma alternativa para minimizar a emissão desse gás, seria a utilização de fontes de energia renováveis ou menos poluentes (VALDERRAMA, KIENNEMANN, GOLDWASSER, 2010; MOLION).

Um combustível que vem se destacando e mostra-se como alternativa viável, apesar de ser fóssil, é o gás natural, visto que sua queima emite menos  $CO_2$  por unidade de energia produzida (VALDERRAMA, KIENNEMANN, GOLDWASSER, 2010). O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos encontrado em rochas porosas no subsolo, obtido a partir da decomposição de matéria orgânica acumulada ao longo de milhões de anos, podendo estar ou não associado ao petróleo. É composto por hidrocarbonetos saturados, predominando o metano ( $CH_4$ ) e, em menores quantidades o etano, propano, butano e traços de outros gases, a depender do local em que foi produzido (BAHIAGAS, 2013; PETROBRAS, 2008).

O gás natural é muito utilizado para obtenção de energia, como combustível, nas indústrias, residências e veículos. Em geral, o mesmo apresenta teor de metano em cerca de 90%, possibilitando sua utilização como combustível ou mesmo conversão em produtos de maior valor agregado, o que é mais viável, devido a custos elevados com seu transporte, pois o mesmo geralmente é transportado na forma gasosa e sob altas pressões (BAHIAGAS,

2013; WANG, et al., 2005).

O metano encontra-se como principal componente nas exalações naturais de regiões petrolíferas, existindo também encerrado em cavidades nos extratos de jazidas de carvão mineral. O metano é produzido através de vários processos naturais e antropogênicos, como: decomposição de lixo orgânico em aterros, digestão de animais herbívoros, metabolismo de alguns tipos de bactérias, vulcões de lama, extração de combustíveis minerais (principalmente o petróleo), aquecimento de biomassa anaeróbica, produção e distribuição de gás natural, produção de carvão e queima incompleta de combustíveis fósseis.

Assim como o  $\text{CO}_2$ , o  $\text{CH}_4$  é outro gás que apresenta um elevado potencial em absorver e reemitir a radiação infravermelha, 21 vezes maior que o  $\text{CO}_2$ , contribuindo muito para o aumento do efeito estufa, mesmo sendo emitido em menor quantidade que o  $\text{CO}_2$  (ECCAPLAN, 2011).

As concentrações de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  estão aumentando a cada dia, e na tentativa de minimizar os efeitos ambientais provocados por esses e outros gases, têm surgido estudos despertando o interesse do homem por desenvolver e aperfeiçoar métodos que possibilitem a conversão desses gases em formas menos nocivas ao meio ambiente e que propicie obtenção de energia (CHOUDHARY, MONDAL, CHOUDHARY, 2006).

Dentre as possíveis formas para aproveitamento do metano pode-se destacar sua utilização como combustível, reinjetado nos poços de petróleo ou conversão em produto de maior valor agregado.

Nos últimos anos têm surgido estudos indicando que a reação de decomposição do metano para obtenção de hidrogênio é interessante, visto que o mesmo não é encontrado livre na natureza (combinado a outros elementos e obtido a partir de outras fontes naturais), e também em virtude da demanda crescente por recursos energéticos mais limpos, seguros e econômicos (CHEN et al., 2010; CHOUDHARY, GOODMAN, 2006; SILVA, 2005;).

O hidrogênio além de ser matéria-prima fundamental em unidades de hidrotreatamento e hidrocraqueamento das refinarias e nas indústrias petroquímicas, é utilizado também na produção de amônia, plantas de etanol e, além disso, no futuro, uma grande quantidade de hidrogênio será utilizada como combustível para células combustível (DRY, 1984; MOON, 2008).

Dentre as diversas fontes de obtenção de hidrogênio, pode-se utilizar

como matéria-prima o gás natural. As principais rotas de transformação do metano, a partir do gás natural, envolvem a sua conversão inicial ao gás de síntese (mistura de CO e H<sub>2</sub>), que posteriormente pode ser convertido em produtos de maior valor agregado, como por exemplo, hidrocarbonetos líquidos, metanol e formaldeído; ou o mesmo pode ser diretamente convertido a hidrocarbonetos (AASBERG-PETERSEN et al., 2011; VALDERRAMA et al., 2005).

Tanto o hidrogênio como o gás de síntese podem ser obtidos em escala industrial por diversos processos, tais como: reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma seca de hidrocarbonetos (GEORGE e PATEL 2011).

Além desses processos, há também o processo de conversão do metano que combina a reforma seca com a oxidação parcial, que é a reforma seca do metano em presença de oxigênio (Oxi-CO<sub>2</sub>) (FOO et al., 2010). O estudo dessa reação de reformação do CH<sub>4</sub> (Oxi-CO<sub>2</sub>) é interessante e norteará esse trabalho, pois além de apresentar vantagens em relação a outros processos de obtenção de gás de síntese (maior aproveitamento energético, resistência à deposição de coque, controle da razão H<sub>2</sub>/CO entre outros) é menos estudado que os demais.

Todos esses processos de reformação do metano requerem a utilização de catalisadores resistentes à deposição de carbono. Um material que vem sendo utilizado como precursor catalítico é o óxido misto tipo perovskita, que tem se mostrado uma alternativa viável, pois a mesma apresenta propriedades que permitem uma maior seletividade, estabilidade e diminuição na formação de coque (NAKAMURA et al., 2003).

Perovskitas à base de La, Ni e Fe ou La, Co e Fe tem sido utilizadas para evitar a sinterização das partículas metálicas (MORADI e PARVARI, 2006), devido à sua estrutura bem definida que produz partículas metálicas bem dispersas e promovem elevada atividade catalítica (GOLDWASSER, et al., 2005).

De acordo com Silva (2004), ultimamente a perovskita à base de La e Co (LaCoO<sub>3</sub>) têm despertado interesse, uma vez que a mesma apresenta elevada atividade e estabilidade térmica nos processos de oxidação de hidrocarbonetos.

Diante do que já foi exposto, percebe-se que a reação de reforma seca do metano em presença de oxigênio para obtenção de gás de síntese é interessante

e nos últimos anos alguns relatos da literatura têm mostrado que essa reação é viável, e por esse motivo será utilizada como base para o desenvolvimento desse trabalho. O sistema catalítico a ser utilizado será baseado em óxidos do tipo perovskitas, tendo como precursor base a perovskita  $\text{LaNiO}_3$ . Esse precursor apresenta atividade para a reforma seca do metano, após etapa de pré-tratamento, porém apresenta problemas de desativação, devido à formação de carbono em sua superfície. Estudos mostram que com a introdução de um segundo metal de transição, modificação das rotas de síntese e/ou utilização de suportes é possível aumentar a estabilidade da perovskita.

Um metal que pode ser utilizado juntamente com o Ni formando um sistema catalítico mais estável é o Co, visto que, o mesmo promove maior resistência à deposição de espécies carbonáceas, porém o Co apresenta uma desvantagem que é a tendência a ser oxidado em presença de oxigênio no meio reacional, o que contribui para uma perda de atividade. Estudos realizados por NAGAOKA e colaboradores (2004) e ZHANG e colaboradores (2007) evidenciam que a substituição parcial de Co por Ni contribuiu para maior resistência à oxidação do Co. Dessa forma a utilização de catalisadores à base de Ni e Co são interessantes, pois há um ganho de atividade, por parte do Ni, e diminuição da formação de coque, por parte do Co.

Diante disso, os objetivos gerais dessa dissertação abrangem:

A síntese de óxidos mistos com estrutura perovskita  $\text{LaNiO}_3$  e parcialmente substituídas  $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ , utilizando-se o método por complexação com citrato, assim como a mistura dos mesmos com sílica, como inovação do trabalho, e caracterização e estudo da performance catalítica dos mesmos na reforma seca do metano em presença de oxigênio para obtenção de gás de síntese ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ).

Dessa forma, os objetivos específicos são:

- Sintetizar óxidos cristalinos com estrutura perovskita  $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$  com os graus de substituição ( $X=0,0; 0,5$  e  $1,0$ ), utilizando o método de complexação com citrato;

- Sintetizar precursores perovskitas misturados com sílica ( $\text{SiO}_2$ );
- Caracterização dos pós precursores;
- Avaliar o desempenho catalítico e seletividade das perovskitas na reforma do  $\text{CH}_4$  com  $\text{CO}_2$  em presença de oxigênio, na conversão a gás de síntese ( $\text{H}_2+\text{CO}$ ).
- Avaliar o efeito da substituição do níquel pelo cobalto na deposição de carbono e sobre a atividade na geração de gás de síntese;
- Avaliar o efeito da mistura das perovskitas em  $\text{SiO}_2$  (comercial), objetivando aumentar estabilidade, seletividade e eficiência catalítica.

O capítulo seguinte, capítulo 2, é uma revisão da literatura e tem como objetivo apresentar as razões que motivaram o desenvolvimento desse trabalho, mais especificamente a importância de estudar essas reações e os catalisadores utilizados.

O capítulo 3 é constituído pela descrição da metodologia experimental de síntese e da avaliação catalítica, bem como dos materiais utilizados e as técnicas empregadas para caracterização dos materiais.

O capítulo 4 abrange os resultados e discussões referentes às caracterizações e teste (reação de reforma seca do metano em presença de oxigênio para obtenção de gás de síntese) aos quais as perovskitas foram submetidas.

O capítulo 5 traz as conclusões obtidas ao longo desse trabalho.

# Capítulo 2



## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. PROCESSOS DE REFORMA DO CH<sub>4</sub>

O gás de síntese tem atraído interesse tanto em níveis acadêmicos como industriais, devido à sua diversidade de aplicação. É um combustível ou insumo químico que contem em peso 50% a 60% de H<sub>2</sub> e 40% a 50% de CO. Pode ser obtido a partir de insumos sólidos, líquidos ou gasosos, como carvão, óleos pesados, e gás natural, entre outros.

A obtenção dessa mistura de gás é interessante, uma vez que, dependendo da razão H<sub>2</sub>/CO obtida, o mesmo pode ser utilizado em diversos processos industriais como a síntese de Fischer-Tropsch, em que o gás de síntese é convertido em diversos hidrocarbonetos líquidos, tais como gasolina, querosene e lubrificantes entre outros, ou sua conversão direta para dimetil éter ou metanol para indústria petroquímica (FRENI et al., 2000; PAN, ZHENG e SONG, 2002; GEORGE e PATEL 2011).

A Tabela 2.1 abaixo mostra os processos de produção e aplicação do gás de síntese (GEORGE e PATEL, 2011).

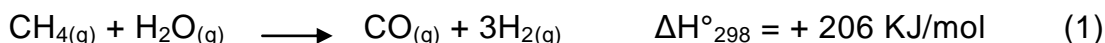
Tabela 2.1 - Processos de produção e aplicação do gás de síntese.

RAZÃO H <sub>2</sub> /CO	REAÇÃO	APLICAÇÕES
1	Reforma seca do metano	Produção oxialcool, policarbonatos, formaldeído
2	Oxidação parcial do metano	Síntese de metanol e síntese de Fischer-Tropsch
3	Reforma a vapor do metano e reação de deslocamento gás-água	Produção de H <sub>2</sub> para síntese de amônia por exemplo

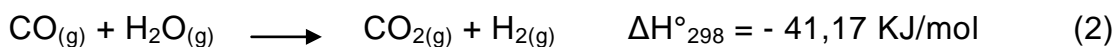
Adaptado de (GEORGE e PATEL, 2011).

A maior parte do hidrogênio e gás de síntese produzido industrialmente tem sido obtido pelo processo de reforma a vapor do gás natural (KOH et al., 2007). Este processo utiliza energia térmica para separar o hidrogênio do carbono, a partir do metano, através da reação do metano com vapor em presença de catalisador. Inicialmente o metano é convertido em hidrogênio e monóxido de carbono, seguido pela reação de deslocamento gás água do monóxido de carbono e água a dióxido de carbono e hidrogênio (TAKEHIRA et al., 2003). Como o processo é endotérmico, parte do metano utilizado ou outro combustível deve ser queimado possibilitando a produção de calor que será utilizado na reação, contribuindo dessa forma para a emissão de CO<sub>2</sub>.

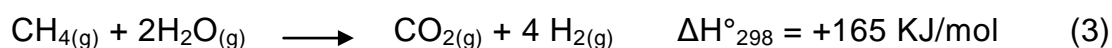
A reforma catalítica a vapor do metano, mostrada abaixo na Reação 1.1, (PAN, ZHENG e SONG, 2002), é o principal processo industrial de produção de gás de síntese, responsável pela produção de cerca de 95% do mesmo (ARUTYUNOV, KRYLOV, 2005; GOLDWASSER et al. 2005; MONIRI, ALAVI, ;REZAEI, 2010).



Simultaneamente a esta reação ocorre a reação de deslocamento gás-água (Water-gas Shift), mostrada abaixo na Reação 2 (VALDERRAMA, KIENNEMANN e GOLDWASSER, 2010).



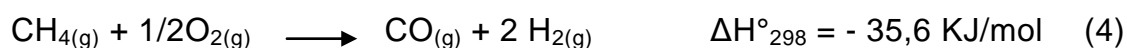
Somando-se as Reações 1 e 2, obtêm-se a Reação 3, de onde percebe-se que a quantidade total de H<sub>2</sub> obtida é quatro vezes maior que a de CO, que é obtido somente na Reação 1, ou seja, uma produção de gás de síntese com razão H<sub>2</sub>/CO=4, (FRANCO, 2009), que resulta em baixa seletividade para monóxido de carbono, dificultando sua utilização na síntese de Fischer-Tropsch, que utiliza gás de síntese como matéria prima para obtenção de hidrocarbonetos líquido, como gasolina e querosene (CHOUDHARY e MAMMAN, 1999).



Esse processo geralmente ocorre em pressões e temperaturas que variam entre 15-30 bar e 850-950°C. Além de ser altamente endotérmico e necessitar de elevadas temperaturas para ocorrer, o que encarece bastante o custo da planta, as condições reacionais necessárias (vapor de água) levam à desativação do catalisador, seja por sinterização ou por deposição de carbono na superfície do mesmo (GOLDWASSER et al., GEORGE e PATEL 2011).

A viabilidade econômica de processos como a síntese de Fischer-Tropsch depende de processos mais eficientes para a obtenção do gás de síntese (FRENI et al., 2000). Sendo assim, rotas alternativas para a produção de gás de síntese têm sido estudadas.

Outro processo que também é muito utilizado para obtenção de gás de síntese é a oxidação parcial do metano, mostrada abaixo na Reação 4 (PAN, ZHENG e SONG, 2002).



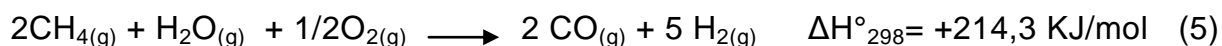
As reações de oxidação parcial e reforma a vapor do metano representam os maiores processos para produção de gás de síntese (GEORGE e PATEL 2011).

O processo de oxidação parcial do metano pode ocorrer na presença ou não de catalisador, sendo que o processo não catalisado ocorre em condições mais rigorosas, entre 1077-1527°C e 1-140 bar, que o catalisado, onde temperaturas mais baixas, entre 727-927°C, são suficientes (CHOUDHARY, MONDAL, CHOUDHARY, 2006).

Neste processo a quantidade de oxigênio presente é insuficiente para promover a combustão completa do hidrocarboneto (metano), logo ao invés de se formar CO<sub>2</sub>, há a formação de CO. Porém segundo Choudhary, Mondal e Choudhary, (2006) mesmo com o oxigênio presente em menor quantidade, a oxidação parcial catalisada pode ocorrer de duas maneiras, onde além da direta conversão a gás de síntese, o metano inicialmente pode ser queimado a dióxido de carbono e água e só depois o restante do metano ser convertido a gás de síntese.

A oxidação parcial do metano além de produzir gás de síntese numa razão  $H_2/CO$  (=2) adequada para ser utilizada na obtenção de alcoóis e olefinas, apresenta uma vantagem em relação às outras reações de reforma do metano: obtenção de energia, visto que o processo é exotérmico. Porém a reação de oxidação parcial do metano é difícil de controlar, devido ao seu caráter exotérmico e é perigoso devido à necessidade de utilização de oxigênio puro, indicando que seu acoplamento com reações endotérmicas é atraente (PAN, ZHENG e SONG, 2002).

Um processo que também é utilizado para obtenção de gás de síntese é a reforma autotérmica do metano, mostrada abaixo na Reação 5.



A reforma autotérmica consiste na associação entre a oxidação parcial do metano (Reação 4) e a reforma a vapor do metano (Reação 1). Esse processo apresenta uma vantagem energética, visto que ao mesmo tempo ocorre uma reação exotérmica (oxidação parcial) e outra endotérmica (reforma a vapor), permitindo que parte da energia requerida pela reação endotérmica seja fornecida pela reação exotérmica (GAO et al., 2006). Mesmo havendo esse aproveitamento energético, esse processo é altamente endotérmico, requerendo elevadas temperaturas (900-1100°C, mesmo utilizando catalisador) e também há problemas de formação de coque no reator, o que limita sua aplicação (CHOUDHARY, MAMMAN, 1999).

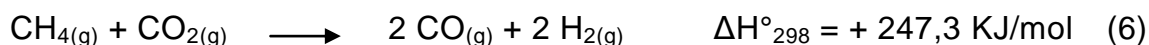
Logo, percebe-se que somente a combinação dessas duas reações não é o suficiente para manter a atividade do sistema catalítico. É necessário o desenvolvimento de catalisadores mais resistentes à formação de coque, sinterização e altas temperaturas.

Outra reação que tem se mostrado atraente tanto do ponto de vista ambiental como industrial, e que tem sido estudada nos últimos anos é a reação de reforma do gás carbônico e do metano para produção de gás de síntese ( $CO + H_2$ ) (WANG et al., 2003; LIMA e ASSAF, 2007). Esta reação consome  $CH_4$  e  $CO_2$ , que são grandes responsáveis pelo aquecimento global, logo seu estudo

pode contribuir tanto para a diminuição dos gases responsáveis pela intensificação do efeito estufa, como possibilitar o desenvolvimento da melhor forma de conversão dos mesmos em produtos de valor e interesse comercial.

A reforma do metano em presença de gás carbônico (reforma seca) é uma reação pouco estudada, quando comparada à reforma a vapor, ar e oxigênio, que vêm sendo muito estudadas. Esse processo é endotérmico e produz uma mistura com razões mais baixas H<sub>2</sub>/CO (≤1) (LIMA e ASSAF, 2007; ARTHIWET, CHAVADEJ, 2012), quando comparadas com as reformas a vapor e oxidação parcial, que são mais adequadas para obtenção de mistura para síntese de metanol e hidrocarbonetos líquidos através do processo de Fischer-Tropsch, visto que, segundo Asami e colaboradores (2003), altas razões de H<sub>2</sub>/CO favorecem a metanação e dificulta a formação de hidrocarbonetos de cadeias maiores.

Abaixo na Reação 6 é mostrada a reação de reforma seca do metano (PAN, ZHENG e SONG, 2002).



Esse processo além de requerer grande quantidade de energia para sua ocorrência, necessária para obter conversões significativas (SOUZA, SCHMAL, 2003), apresenta como desvantagem a desativação do catalisador por formação de coque e/ou sinterização (LIMA e ASSAF, 2007; GEORGE, PATEL, 2011; GENNEQUIN et al., 2011), devido a decomposição do metano e do monóxido de carbono através da reação de Boudouard, respectivamente mostradas abaixo nas Reações 7 e 8 (FRANCO, 2009; ROSTRUP-NIELSEN et al., 2002), indicando a necessidade de estudos e desenvolvimento de sistemas catalíticos mais resistentes e apropriados para esse processo.



Segundo Choudhary, Mamman (1999) e Moniri, Alavi, Rezaei (2010), a formação de coque sobre os catalisadores à base de níquel no processo de reforma seca do metano pode ser reduzido ou mesmo eliminado, combinando-se esta reação com a oxidação parcial do metano e utilizando-se catalisadores adequados.

No sentido de otimizar os gastos energéticos requeridos durante a reforma seca do metano e diminuição de formação de coque na superfície do catalisador, estudos mostram que a reação de reforma seca do metano (Reação 6) pode ser combinada com a oxidação parcial do metano (Reação 4), resultando na reação conhecida como Oxi-CO<sub>2</sub> reforma do metano (reforma seca do metano em presença de oxigênio), de forma que a energia obtida a partir da oxidação parcial seja utilizada na reforma seca, otimizando os custos energéticos da planta, melhorando o controle de temperatura do reator e reduzindo a formação de pontos quentes (SUTTHIUMPORN, KAWI; GOLDWASSER et al., 2005; MONIRI, ALAVI e REZAEI, 2010).

Abaixo, na Reação 9, é mostrada a reação de reforma seca do metano em presença de oxigênio (Oxi-CO<sub>2</sub>) (FOO et al., 2010).

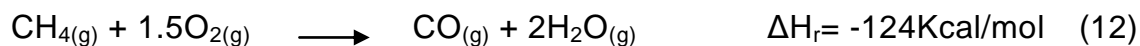
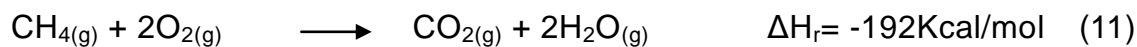
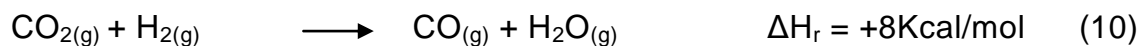


A adição de O<sub>2</sub> à reforma seca do metano (Oxi-CO<sub>2</sub>) reduz a formação de espécies carbonáceas sobre a superfície catalítica e aumenta a conversão do metano. Essa reação além de produzir baixa razão H<sub>2</sub>/CO, próxima de 1, que é adequada para aplicação nas plantas de síntese de Fischer-Tropsch, permite produção de gás de síntese com razões variadas, a partir da manipulação das razões de alimentação de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, o que torna esse processo interessante e vantajoso para produção de gás de síntese (GOLDWASSER et al., 2005).

## 2.2 REFORMA SECA DO CH<sub>4</sub> EM PRESENÇA DE O<sub>2</sub> (Oxi-CO<sub>2</sub>)

A reforma do CH<sub>4</sub> com CO<sub>2</sub> em presença de oxigênio (Reação 9) para obtenção de gás de síntese é uma reação que tem despertado interesse e foi proposta nos últimos anos como uma eficiente forma de utilizar os recursos provenientes do metano (CHEN, et al., 2010). De acordo com Souza e Schmal (2003) esse processo de reformação do CH<sub>4</sub> foi inicialmente estudado por Vernon e colaboradores em 1992 e visa otimizar a reação de reforma seca do metano, que é estudada desde a segunda década dos anos 90, visto que nesse processo há a combinação da reforma seca do metano (Reação 6), endotérmica, com a oxidação parcial (Reação 4) que é exotérmica. Esse processo além de produzir gás de síntese com razão próxima de 1 pode ser energeticamente mais econômico, pois segundo Li e colaboradores (2004) a combinação de uma reação endotérmica com uma exotérmica é viável, pois, geralmente o aquecimento interno de um reator pode ser mais eficiente que o provimento externo de energia. Esse processo além de ser favorável termodinamicamente, apresenta vantagens em escala ambiental, industrial e possibilita ainda o controle da razão H<sub>2</sub>/CO e diminuição da formação de coque na superfície do catalisador (GOLDWASSER et al., 2005, CHOUDHARY, MONDAL, CHOUDHARY, 2006).

De acordo com Foo e colaboradores (2010) e Choudhary e colaboradores (2006), a depender das condições reacionais, essa complexa reação pode incluir, além das reações de oxidação parcial do metano (reação 4), reforma seca do metano (Reação 6), e reforma a vapor do metano (Reação 1), as reações de deslocamento gás-água (Water-gas Shift) (Reação 2), deslocamento gás-água inversa, oxidação total e incompleta do CH<sub>4</sub>, e oxidações de H<sub>2</sub> e CO, mostradas nas reações 10, 11, 12, 13 e 14, respectivamente.



Segundo Choudhary e colaboradores (2006), dentre essas reações que ocorrem na Oxi-CO<sub>2</sub>, é esperado que as Reações 11 e 12 contribuam para o aumento da exotermia da reação.

### 2.2.1. Oxi-CO<sub>2</sub> na Obtenção de Gás de Síntese

A utilização da reforma seca do metano em presença de oxigênio objetivando obtenção de gás de síntese tem sido relatada em alguns trabalhos nos últimos anos (CHOUDHARY e MAMMAN, 2000; PAN, ZHENG e SONG, 2002; CHOUDHARY et al., 2006; GUO et al., 2007; FOO, et al., 2010; USMAN, KAWI e HIDAJAT). O controle da razão H<sub>2</sub>/CO e diminuição da formação de coque na superfície do catalisador tem sido observado nesses estudos, onde é feito um balanço com oxigênio, mostrando que ao se variar a razão O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, pode-se diminuir a formação de coque, pois o carbono depositado na superfície do catalisador é oxidado a CO<sub>2</sub> e a razão H<sub>2</sub>/CO é controlada, permitindo a obtenção de gás de síntese com a razão H<sub>2</sub>/CO desejada para determinado processo.

Estudos feitos por Sutthiumporn e Kawi, para obtenção de gás de síntese via Oxi-CO<sub>2</sub>, evidenciou que não só a razão de alimentação CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, como também a velocidade espacial influencia na atividade catalítica. Eles obtiveram



maiores conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  ao aumentarem a proporção na alimentação de  $\text{CO}_2/\text{O}_2$ , e diminuição da conversão com o aumento da velocidade espacial.

Durante o processo de Oxi- $\text{CO}_2$  reforma do  $\text{CH}_4$  além do aumento no tempo de vida útil do catalisador, devido à diminuição da formação de coque, em contrapartida há a formação de  $\text{CO}_2$ . Porém esse  $\text{CO}_2$  obtido na reação pode ser reutilizado, já que o mesmo é um dos reagentes, evitando dessa forma sua emissão para atmosfera.

Choudhary e Mamman 1998 estudaram essa reação utilizando o catalisador NiO-CoO-MgO, onde avaliaram o efeito da temperatura, das razões  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  e  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  e da velocidade espacial, mostrados abaixo nas Figuras 2.1 e 2.2 respectivamente.

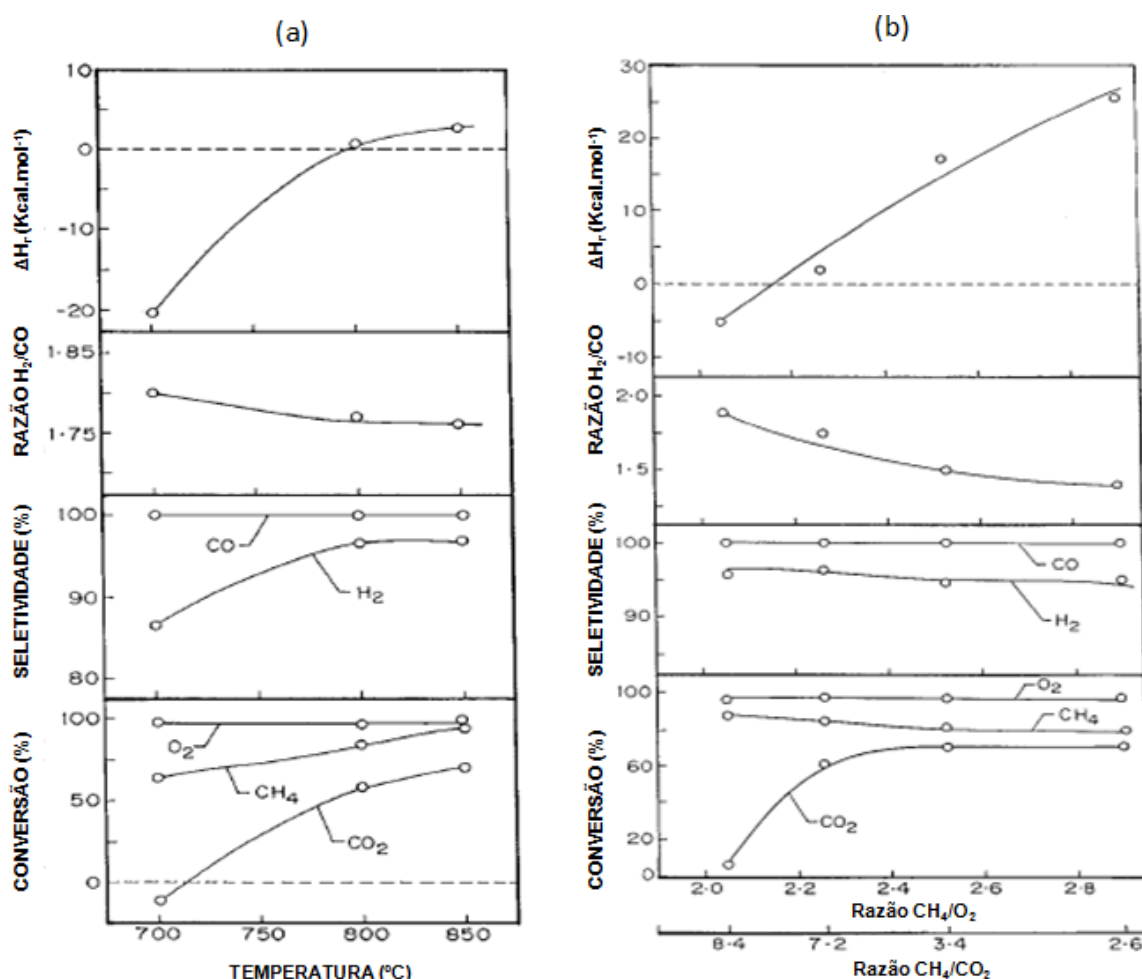


Figura 2.1 - Oxi- $\text{CO}_2$  do metano com velocidade espacial  $4.5 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ : a) Efeito da temperatura ( $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2.2$ ;  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 7.2$ ); b) Efeito das razões  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  e  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  a  $800^\circ\text{C}$ . (Adaptado de CHOUDHARY e MAMMAN, 1998).

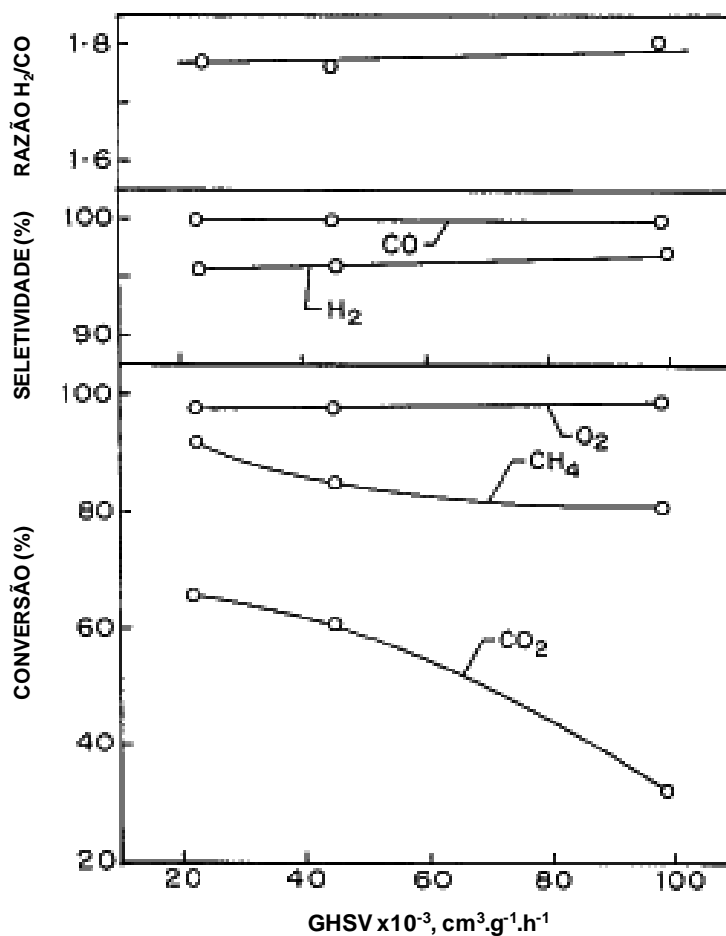


Figura 2.2 - Efeito da velocidade espacial na Oxi-CO<sub>2</sub> do metano a 800°C (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>= 2.2; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>= 7.3). (Adaptado de CHOUDHARY e MAMMAN, 1998).

Analisando-se a Figura 2.1 (a) percebe-se que o aumento da temperatura de reação favoreceu aumento na conversão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, na seletividade para H<sub>2</sub> e aumento do calor líquido da reação ( $\Delta H_r$ ), indicando que nessas condições a reação endotérmica é favorecida. Já a Figura 2.1 (b) mostra que o aumento da razão CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> só influenciou significativamente na conversão do CO<sub>2</sub> (aumentou). A seletividade para H<sub>2</sub> diminuiu em pequena extensão, mas o suficiente para diminuir a razão do gás de síntese obtida. Em relação ao calor envolvido durante o processo, é possível perceber que houve aumento considerável com o aumento da razão CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, indicando que em baixas razões prevalece o processo exotérmico (oxidação parcial) e em razões maiores prevalece a endotérmica (reforma seca). Nesse estudo ficou evidente que com a manipulação da temperatura de reação e/ou da razão CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> é possível

controlar a exotermicidade ou endotermicidade do processo, favorecendo determinada reação e conseqüentemente influenciar a razão  $H_2/CO$  obtida.

O efeito da velocidade espacial, mostrado acima na Figura 2.2, foi mais significativo na conversão do  $CO_2$ .

Guo e colaboradores (2008) avaliaram a utilização da Oxi- $CO_2$  na obtenção de gás de síntese. Eles utilizaram como catalisador a  $Gd_xNi/SiO_2$  e também obtiveram conversões dos reagentes e obtenção de gás de síntese com razões variadas em função das razões de alimentação e temperatura de reação, comprovando que a alteração desses parâmetros são determinantes para esse tipo de reforma do metano.

Choudhary e colaboradores (2006) também avaliaram o efeito da temperatura e da razão  $CH_4/O_2$  na Oxi- $CO_2$  do metano, utilizando como catalisador o  $CoO_x/CeO_2/SA-5205$ , como pode ser visualizado nas Figuras 2.3 e 2.4.

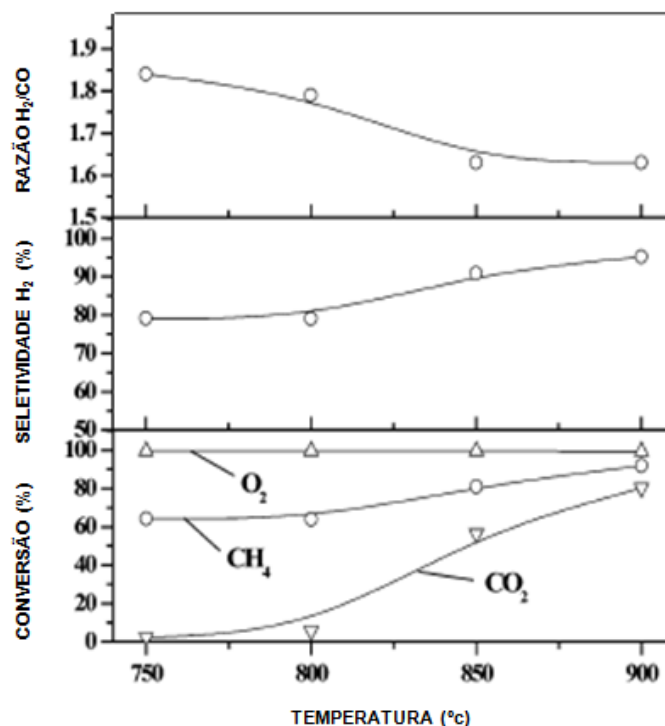


Figura 2.3 - Efeito da temperatura na Oxi- $CO_2$  do metano com velocidade espacial  $4.6 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  ( $O_2/CH_4 = 0,40$ ;  $CH_4/(O_2 + 0,5CO_2) = 1,87$ ). (Adaptado de CHOUDHARY e COLABORADORES, 2006).

O aumento da temperatura, Figura 2.3, favoreceu uma conversão mais intensa para o  $\text{CO}_2$ , e um aumento na seletividade para  $\text{H}_2$ , ocasionando uma diminuição na razão de  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtida. Em relação ao aumento da razão  $\text{O}_2/\text{CH}_4$ , Figura 2.4, foi obtido um efeito mais significativo na razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtida (aumento) e diminuição no calor líquido envolvido durante o processo, confirmando que a depender da razão  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  utilizada é possível controlar a razão de gás de síntese obtida e favorecer determinadas reações.

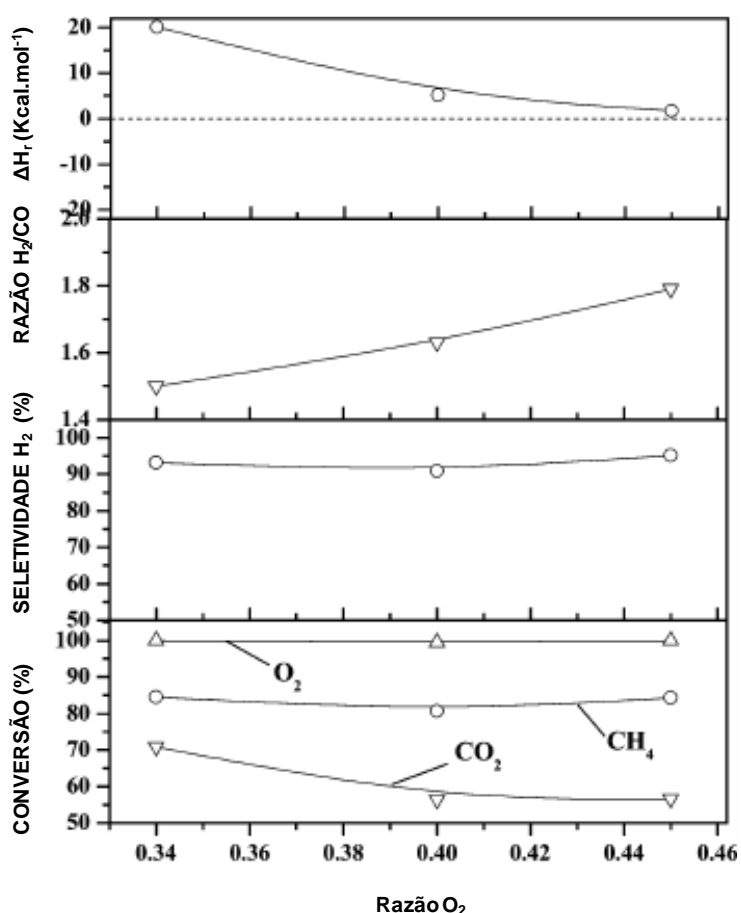


Figura 2.4 - Efeito da razão  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  na Oxi- $\text{CO}_2$  do metano com velocidade espacial  $4.6 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  ( $\text{CH}_4/(\text{O}_2 + 0,5\text{CO}_2) = 1,87$ ) a  $850^\circ\text{C}$ . (Adaptado de CHOUDHARY e COLABORADORES, 2006).

Usman, Kawi e Hidajat também estudaram a Oxi- $\text{CO}_2$  na reforma do metano e constataram que esse processo é uma rota alternativa para obtenção de gás de síntese com razões que variam em função da alimentação (razão) dos

gases reagentes.

Em outro estudo para a Oxi-CO<sub>2</sub> do metano Choudhary e colaboradores (2006) utilizando outro sistema catalítico avaliaram a influência da temperatura de reação na conversão dos reagentes, seletividade para H<sub>2</sub> e calor envolvido durante o processo. Foi constatado que esses parâmetros variam de acordo com a temperatura utilizada durante o processo.

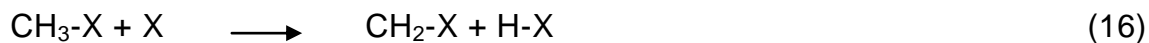
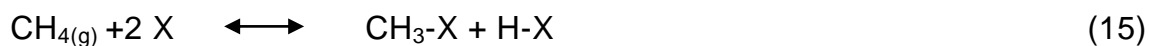
### 2.2.2 Mecanismo da Reação de Reforma Seca do CH<sub>4</sub> em Presença de O<sub>2</sub>

Muitos estudos têm sido desenvolvidos ao longo dos anos, com o objetivo de determinação dos mecanismos que envolvem os processos de reformação do metano. Desde que a reação de reforma seca do CH<sub>4</sub> em presença de O<sub>2</sub> começou a ser estudada, se faz necessário a determinação das etapas que ocorrem até a formação do gás síntese (mecanismo), de forma a entender como ocorre a ativação entre os reagentes (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) e o catalisador.

Choudhary e colaboradores (2006) estudando esse processo de reforma do CH<sub>4</sub> utilizaram como catalisador o CoO<sub>x</sub>/MgO/SA-5205, CoO<sub>x</sub> suportado em MgO altamente revestido por sílica-alumina (SA-5205) (material macroporoso), e postularam que a obtenção de gás de síntese ocorre via dois mecanismos; um direto e simultâneo, de oxidação parcial a CO e H<sub>2</sub> e outro de combustão completa do CH<sub>4</sub> seguida das reformas a vapor e seca do CH<sub>4</sub> para CO e H<sub>2</sub>. Segundo os autores o mecanismo exato dessa reação nessas condições ainda não é conhecido.

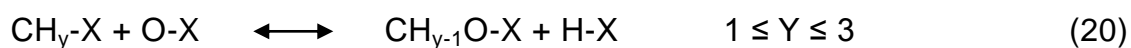
Foo e colaboradores (2010), com base em outros estudos, propuseram um mecanismo para a reação Oxi-CO<sub>2</sub> utilizando catalisador à base de metais de transição, nesse estudo o Co-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Inicialmente os reagentes (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) são ativados através da adsorção sobre os metais de transição (sítio ativo representado por X), mostrado nas Reações 15, 16, 17, 18 e 19.

A espécie CH<sub>y</sub> adsorvida é produzida através da eliminação seqüencial de átomos de hidrogênio, onde nesse estudo y varia entre 1 e 2.7, levando o carbono para a superfície, sugerindo que o hidrocarboneto quimissorvido é desidrogenado em sítio.



Erdohelyi e colaboradores (1993, 1994 apud FOO et al., 2010), a partir da análise de estudos sobre a ativação de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  sob Pd e Rh suportados, acreditam que houve adsorção dissociativa de  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  em sítio, conforme mostradas nas Reações 18 e 19, levando posteriormente à formação de CO.

O carbono depositado na superfície do catalisador (C-X), mostrado na Reação 17, reage posteriormente com o oxigênio dissociado para em seguida formar o CO, mostrado nas Reações 21 e 23 respectivamente.



O  $H_2$  é obtido, Reação 22, a partir de espécies formadas nas Reações 15, 16 e 17 mostradas anteriormente. A água, que também é formada durante o processo, é obtida (Reação 25) a partir das espécies (H-X, O-X e OH-X) formadas nas etapas iniciais, Reações de 15 a 20 e Reação 24.

### 2.3. SISTEMAS CATALÍTICOS NOS PROCESSOS DE REFORMA DO $CH_4$

Os processos de reforma do metano, assim como outros processos, dependem da utilização de sistemas catalíticos. Para ocorrer conversão do metano em gás de síntese, é necessário que haja ruptura das ligações, no entanto essas ligações entre carbono e hidrogênio, da molécula de metano, são muito estáveis e requerem altíssimas temperaturas para serem quebradas. Nesse processo o catalisador reduz significativamente a temperatura de reação, dependendo do catalisador utilizado.

Há muito tempo esforços vêm sendo direcionado para o desenvolvimento de catalisadores que apresentem baixo custo, elevada atividade e seletividade e que permaneçam estáveis sob condições rigorosas de temperatura e pressão.

Dentre os vários catalisadores metálicos utilizados, destacam-se os metais nobres (Rh, Ru, Ir, Pd e Pt), que têm se mostrado ativos e seletivos, o que os tornam promissores para obtenção de gás de síntese (JÚNIOR, 2007).

Outra classe de metais que tem sido utilizada, devido sua elevada atividade e viabilidade econômica, para esse tipo de reação, são os metais de transição, dentre os quais destacam-se Ni, Co e Fe (KONIECZNY et al., 2008).

Dentre estes catalisadores, os metais nobres mostram-se melhores, quando comparados aos de transição, pois estes últimos desativam rapidamente, devido à deposição de carbono (JÚNIOR, 2007). Em contrapartida, o custo elevado dos metais nobres atrai a atenção e interesse para o desenvolvimento de catalisadores à base de metais de transição, para aplicação em nível industrial (LIMA, ASSAF, 2007; LIMA, PEÑA, FIERRO 2008).

Apesar de sofrer rápida desativação, catalisadores à base de níquel são interessantes e muito utilizados nos processos de reformação do metano, pois apresentam elevada atividade inicial e baixo custo. Porém um dos desafios

consiste em torná-lo mais resistente à deposição de carbono quando submetido a altas temperaturas (VALDERRAMA, GOLDWASSER, 2005; LIMA, ASSAF, 2007).

A utilização de catalisadores à base de Co, em sistemas catalíticos para reformação do metano, também pode ser promissora, pois o Co apresenta boa atividade para promover a oxidação de fuligem, o que pode contribuir para um ganho em resistência à deposição de carbono na superfície catalítica (KOH et al., 2007).

Diversos sistemas catalíticos têm sido utilizados nos processos de reformação do metano. Grande parte desses sistemas catalíticos possui Ni constituindo a fase ativa, seja num catalisador mássico ou suportado. Dentre os sistemas que vêm sendo utilizado nos últimos anos pode-se citar: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/CeO<sub>2</sub> (KIM et al., 2010), NiCoMgO<sub>x</sub> e NiCoMgCeO<sub>x</sub> (CHOUDARY et al., 2005), Ni/SiO<sub>2</sub> (GAO et al., 2006), Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (AKPAN et al., 2007), Ni/MgO, Ni/MgO/CeZrO, Ni/CeO<sub>2</sub>, N/ZrO<sub>2</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/CeZrO (SONG e PAN, 2004), PdNi/MCM-41 (DAMYANOVA et al.), LaNiO<sub>3</sub>, La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>NiO<sub>3</sub> e La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> (RIVAS et al., 2010), Pt/ ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SOUZA e SCHMAL, 2003), Co-Ni (CHEN et al., 2010), dentre outros.

Em geral os sistemas catalíticos utilizados na reforma do metano tendem a sofrer desativação ao longo do processo, devido às condições de reação, decomposição de espécies ou mesmo favorecida pela termodinâmica da reação (DAMYANOVA et al.).

### **2.3.1. Desativação Catalítica**

No decorrer das reações os catalisadores começam a sofrer o processo de desativação, devido à formação de coque na superfície catalítica ou pelo processo de sinterização (MICHALKIEWICZ, SRENSCEK-NAZZAL, ZIEBRO, 2009) . De acordo com Rostrup-Nielsen e Hansen (1993) catalisadores à base de Ni são mais facilmente desativados, seja por formação de coque e/ou sinterização da fase metálica (ROSTRUP-NIELSEN, 2004; APARICIO et al, 2005).



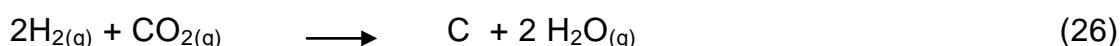
### 2.3.1.1. Sinterização

A sinterização é um processo no qual ocorre modificações na estrutura do catalisador. Geralmente ocorre em elevadas temperaturas onde há crescimento e aglomeração das partículas dos catalisadores, levando a uma queda da atividade catalítica devido à perda de área superficial ativa. Pode ocorrer também em baixas temperaturas, em metais porosos na presença de hidrogênio (SATTERFIELD).

Catalisadores à base de níquel geralmente sofrem rápida desativação devido a sinterização da fase ativa, principalmente nas reações de reforma seca do metano, (DAMYANOVA et al.) e como alternativas para suprimir esse processo pode-se utilizar suporte, pois o suporte permite uma maior dispersão das espécies ativas, dificultando a sinterização. Pode-se fazer também um controle de temperatura e modificações no método de preparação (FIGUEIREDO, 1989).

### 2.3.1.2. Deposição de coque

Nos processos de reforma seca do metano geralmente ocorre desativação catalítica, principalmente para os catalisadores à base de Ni, devido a deposição de carbono (coque) na superfície do mesmo, que é termodinamicamente favorecida (DAMYANOVA et al). A deposição de carbono em catalisadores metálicos pode conter hidrogênio, a depender da temperatura da reação. Muitas reações podem causar deposição de carbono, mas o processo pode ser visualizado em termos da decomposição de CH<sub>4</sub> e CO mostrada nas Reações 7 e 8 respectivamente e pela Reação 26 mostrada abaixo (SATTERFIELD).



O coque depositado pode ser constituído por carbono grafite e por carbonos filamentosos (SATTERFIELD).

Catalisadores à base de níquel utilizados nos processos de reformação do metano também podem catalisar a formação de espécies carbonáceas, contribuindo dessa forma para desativação do sistema catalítico (SHAMSI, 2006). Este problema pode ser resolvido através da adição de excesso de oxigênio, que possibilita a oxidação do coque formado na superfície catalítica, porém eleva os custos do processo.

Ainda segundo Shamsi (2006) melhores desempenhos catalíticos são obtidos quando é possível evitar a deposição de carbono na superfície catalítica. Esse controle na formação de coque pode ser feito através da temperatura, pressão, utilização de promotor, suporte, controle do tamanho das partículas do catalisador e presença de oxigênio (GOLDWASSER et al., 2005, CHOUDHARY, MONDAL, CHOUDHARY, 2006).

O uso de perovskitas como precursor catalítico pode superar o problema de desativação devido à formação de estruturas bem definidas com partículas metálicas dispersas que promove elevada atividade e estabilidade (PIETRI et al., 2001; GOLDWASSER et al., 2003). Sua capacidade de armazenar oxigênio suprime a formação de coque e melhora a estabilidade catalítica.

Esse problema de desativação também pode ser reduzido utilizando-se óxidos de metais alcalinos ou mesmo dispersando o metal sobre um suporte, aumentando dessa forma a estabilidade catalítica (LIMA, et al, 2008).

### **2.3.2. Efeito do Suporte na Atividade Catalítica**

Nas reações de reforma seca do metano em presença de  $O_2$ , assim como em outros processos de reforma do metano, o desempenho catalítico depende do metal utilizado. Em geral durante os processos de reformação do metano há rápida desativação catalítica, devido à formação de carbono na superfície catalítica, principalmente se o sítio ativo for o Ni (MICHALKIEWICZ et al., 2009).

Uma alternativa para aumentar a estabilidade catalítica, é a utilização de suportes. O suporte desempenha um papel importante na atividade catalítica,

uma vez que, muitos metais apresentam melhor performance catalítica quando são suportados, pois os sítios ativos encontram-se mais dispersos, dificultando a sinterização e formação de coque (LIU et al., 2009).

O tipo de suporte é muito importante, visto que, a interação metal-suporte varia, possibilitando também um ganho na estabilidade do sistema.

Diversos materiais podem ser utilizados como suporte, devido a sua elevada área específica, destacando-se a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), a MCM-41 (material mesoporoso), zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), céria ( $\text{CeO}_2$ ) e lantana ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) entre outros.

Catalisadores de Ni suportado em  $\text{Mg-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{Zr}_2\text{O}_3$  são utilizados em larga escala na indústria na reforma do metano, por oferecerem apreciável atividade, estabilidade e baixo custo.

A MCM-41 tem sido utilizada devido a sua elevada área superficial específica. Makshina e colaboradores (2006) e Liu e colaboradores (2009) sintetizaram e utilizaram como suporte a MCM-41 com área superficial específica de  $700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e diâmetro de poro de  $31 \text{ \AA}$  e área superficial específica maior que  $900 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  respectivamente. Liu e colaboradores (2009) preparam catalisadores de Ni/MCM-41 e Ni-Zr, obtendo menor deposição de carbono no catalisador suportado em MCM-41.

A  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é um dos suportes mais utilizados tanto na pesquisa quanto na indústria, principalmente na reforma seca do metano, devido sua alta área superficial específica e capacidade de aumento de produtividade e/ou seletividade através da interação metal-suporte e pelo fenômeno conhecido por spillover (BARBARO, 2009). Alumina com área superficial específica de  $270 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  foi sintetizada por Souza e colaboradores.

De acordo com Frusteri e colaboradores (2001) e Shamsi (2006) a utilização de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  como suportes, a combinação de ambos ou suportes com maiores teores de oxigênio, pode ser uma estratégia para evitar deposição de carbono e aumentar a estabilidade e tempo de vida útil do catalisador.

Choudhary e Mamman (1998) estudaram a atividade e seletividade para obtenção de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  utilizando o sistema catalítico  $\text{CoO-NiO-MgO}$ . Os resultados mostraram que atividade e seletividade não apresentaram variação nas 10h de reação, indicando que houve pouca deposição de carbono sobre o catalisador, o que explica a estabilidade do sistema catalítico, que não

apresentou desativação perceptível para o tempo de reação.

A perovskita  $\text{LaCoO}_3$  foi incorporada a sílica SBA-15 e utilizada na reação de oxidação completa do metano, apresentando desempenho superior à  $\text{LaCoO}_3$  devido à elevada área superficial do material (YI et al., 2005).

Catalisadores de  $\text{Pd/La}_2\text{O}_3$  foram sintetizados e testados na reação de reforma seca do metano, obtendo-se conversões acima de 80% e estabilidade mantida nas 5h de reação (JÚNIOR et al., 2007).

Carrara e colaboradores (2008) também utilizaram a  $\text{La}_2\text{O}_3$  como suporte, porém a fase ativa depositada foi o Ru. O  $\text{Ru/La}_2\text{O}_3$  foi sintetizado utilizando o método de impregnação por via úmida e testado na reforma seca do  $\text{CH}_4$ , obtendo-se um sistema catalítico estável por mais de 80h.

Guo e colaboradores (2008) utilizaram  $\text{Ni/SiO}_2$  dopado com  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (gadolína) na reforma seca do metano em presença de  $\text{O}_2$ , obtendo-se um sistema estável e resistente à formação de espécies carbonáceas.

Segundo Choudhary e colaboradores (2006) catalisadores de Co suportados em sílica-alumina apresentaram desempenho promissor para a reforma do metano.

Usman, Kawi e Ridajat estudaram o desempenho de catalisadores de PdNi suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  para a Oxi- $\text{CO}_2$  reforma do metano a  $700^\circ\text{C}$ . Todos os sistemas catalíticos apresentaram conversões de metano acima de 70% e mostraram-se resistentes à desativação por depósito de carbono.

Estudos mostram que tem sido utilizado catalisadores de  $\text{CoO}_x$  suportado em MgO revestido por sílica-alumina (AS-5205) na reação de reforma seca do metano em presença de  $\text{O}_2$  em temperaturas entre  $700\text{-}900^\circ\text{C}$ , onde conversões de metano acima de 90% são obtidas (CHOUDHARY, MONDAL e CHOUDHARY, 2006).

A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) é um material promissor como suporte, devido a sua elevada área superficial e por apresentar poros com estruturas bem ordenadas. Yi e colaboradores (2005) sintetizaram e utilizaram a perovskita  $\text{LaCoO}_3$  suportada na SBA-15 (sílica mesoporosa) na reação de oxidação do metano.

## 2.4. SISTEMAS CATALÍTICOS NOS PROCESSOS DE REFORMA DO CH<sub>4</sub> COM CO<sub>2</sub> EM PRESENÇA DE O<sub>2</sub>

A utilização de catalisadores no processo de reforma seca do metano em presença de O<sub>2</sub> é indispensável, de modo que a busca por sistemas catalíticos que apresentem elevada atividade, seletividade e resistência à formação de depósitos de carbono é de fundamental importância.

Souza e Schmal (2003) investigaram a Oxi-CO<sub>2</sub> reforma do metano utilizando como sistema catalítico a Pt/10%ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrado na Figura 2.5.

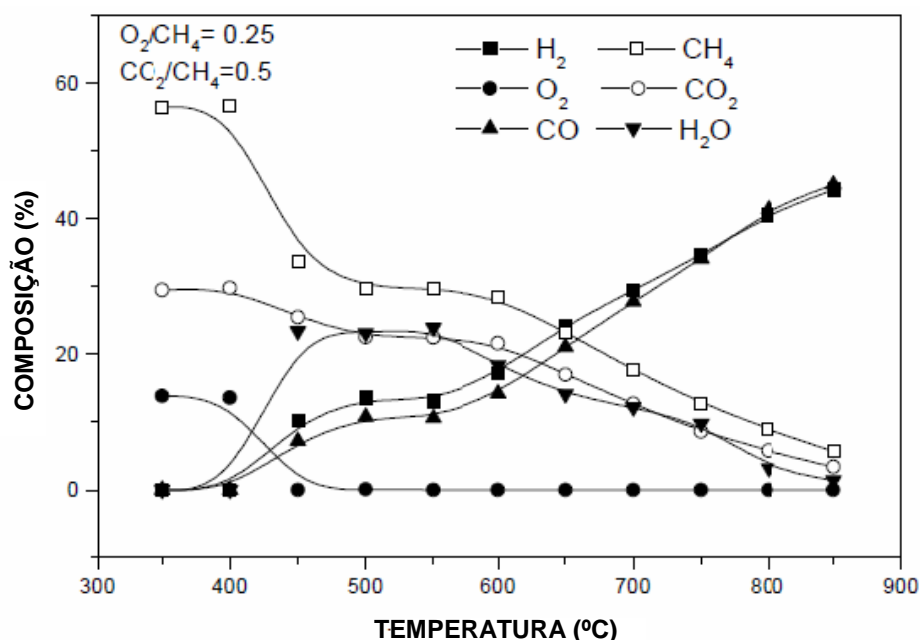


Figura 2.5 - Composição dos gases durante a Oxi-CO<sub>2</sub> reforma do metano em função da temperatura. Taxas de fluxos: CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>: 20/10/5. (Adaptado de SOUZA e SCHMAL, 2003).

Na Figura 2.5 é mostrada a composição dos gases durante o processo, e percebe-se que a conversão a gás de síntese aumenta com a elevação da temperatura.

Choudhary e colaboradores (2006) utilizaram o catalisador NiCoMgOx (Ni/Co/Mg: 1.0:0.2:1.2) suportado em zircônia-hafnia (94.1% ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>) comercial, que foi impregnado respectivamente por soluções aquosas dos sais de Ni, Co e Mg. Esse sistema catalítico foi testado em algumas reações incluindo

a Oxi-CO<sub>2</sub>, para a qual manteve excelente estabilidade térmica, atividade e seletividade para H<sub>2</sub> durante os testes com variações de temperatura até 900°C.

A oxi-CO<sub>2</sub> reforma do metano tem sido investigada utilizando-se o sistema catalítico CoO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>/SA5205 em temperaturas variando entre 750-900°C e variação da razão O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Resultados mostraram que o aumento de temperatura provocou um aumento na conversão de CO<sub>2</sub> e na seletividade para H<sub>2</sub> (CHOUDHARY, MONDAL e CHOUDHARY, 2006).

Guo e colaboradores (2008) sintetizaram os catalisadores de Ni/SiO<sub>2</sub> modificado com gadolína (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que apresentaram elevada atividade e estabilidade para a Oxi-CO<sub>2</sub>.

Outro estudo da Oxi-CO<sub>2</sub> para obtenção de gás de síntese foi realizado por Foo e colaboradores (2010), no qual o sistema catalítico utilizado foi à base de Co-Ni suportados em alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Eles observaram que a adição de pequenas quantidades de O<sub>2</sub> à reforma seca do CH<sub>4</sub> apresentou efeito positivo, uma vez que, houve aumento do consumo de CH<sub>4</sub> e formação mínima de espécies carbonáceas sobre a superfície catalítica. Perceberam também aumento da razão de H<sub>2</sub>/CO, dependente das condições de reação, indicando que a composição do gás de síntese produzida pode ser ajustada para razões desejadas, inclusive para síntese de Fischer-Tropsch.

Usman, Kawi e Hidajat avaliaram a utilização de catalisadores de PdNi suportado em óxidos metálicos comerciais (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na Oxi-CO<sub>2</sub> reforma do metano para obtenção de gás de síntese. Os catalisadores foram sintetizados através do método de impregnação via úmida e os testes catalíticos foram realizados em temperaturas entre 500-800°C. Todos os sistemas foram ativos e o gás de síntese foi obtido com razões entre 1.05-1.99, a partir da variação na proporção de alimentação.

George e Patel (2011) sintetizaram perovskitas à base de La e Co através dos métodos sol gel e co-precipitação e testaram-nas na Oxi-CO<sub>2</sub> reforma do CH<sub>4</sub>. Não foi detectada depósitos de coque sobre a superfície catalítica e percebeu-se influência da temperatura, velocidade espacial e razão de alimentação dos reagentes na conversão a gás de síntese.

Perovskitas La<sub>x-1</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> foram utilizadas como precursores catalíticos para a Oxi-CO<sub>2</sub> reforma do metano, obtendo-se um aumento na atividade e estabilidade catalítica e boa seletividade, quando comparada com a LaNiO<sub>3</sub>

(SUTTHIUMPORN e KAWI).

## 2.5. PEROVSKITAS

### 2.5.1. Características Gerais e Estruturais

Muitos dos catalisadores sintetizados e utilizados nos últimos anos, tanto na indústria como na área acadêmica (pesquisa), são à base de óxidos metálicos, uma vez que estruturas como óxidos simples ou mistos mostram-se adequados para aplicação em diversos processos, dentre eles os processos de obtenção de H<sub>2</sub> e gás de síntese (YI et al., 2005; VALDERRA e GOLDWASSER, 2005; MORADI e PARVARI, 2006; CHEN et al., 2010; RIVAS et al., 2010).

Uma classe de óxidos mistos do tipo ABO<sub>3</sub>, que apresenta estrutura do tipo perovskita vem sendo utilizada como precursores catalíticos para obtenção de gás de síntese. Esse tipo de óxido misto recebeu o nome perovskita em homenagem ao mineralogista russo L. A. Perovski, e o primeiro composto identificado com essa estrutura foi o mineral CaTiO<sub>3</sub> descoberto nos Montes Urais na Rússia (TONIOLO, 2010). Nessa estrutura os cátions dos sítios A são cátions de terras raras, alcalinos e alcalinos terrosos nos estados de oxidação I, II, III e IV e o sítio B é ocupado por cátions de metais de transição geralmente com cargas II, IV e V. O cátion A apresenta maior tamanho e é o responsável pela resistência térmica do material, enquanto que o cátion B é menor e está associado à atividade catalítica (GOLDWASSER *et al.*, PEÑA e FIERRO, 2001). Alguns exemplos de óxidos tipo perovskitas são: KNbO<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub>, LaCoO<sub>3</sub>, LaRhO<sub>3</sub>, entre outras.

Um óxido tipo perovskita apresenta estrutura ideal cúbica, com A coordenado a 12 íons oxigênio e B coordenado a 6 íons oxigênio. Na Figura 2.6 abaixo é mostrada a cela unitária da perovskita ABO<sub>3</sub>, onde o centro do cubo é ocupado pelo cátion A, os vértices pelos cátions B e os ânions oxigênios localizam-se nos centros das arestas. A estrutura também pode ser representada pelos cátions ocupando o centro de um octaedro onde os oxigênios localizam-se

nos vértices, que por sua vez estariam dentro de um cubo, cujos vértices seriam os cátions A (PEÑA e FIERRO, 2001).

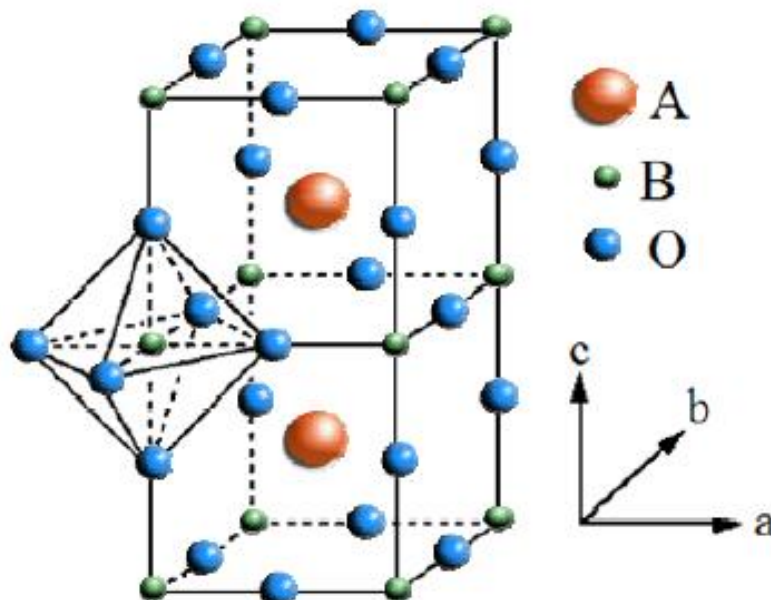


Figura 2.6 - Estrutura ideal da perovskita ABO<sub>3</sub> com o cátion A no centro da cela e B no centro do octaedro com íons oxigênios nos vértices (TONIOLO, 2010, adaptado de PEÑA e FIERRO, 2001).

De acordo com Siemons e colaboradores (2004) e Moura e colaboradores (2010), as perovskitas têm atraído grande atenção para diversos processos, uma vez que é possível a utilização de uma vasta gama de cátions e até mesmo a substituição parcial dos mesmos, possibilitando a obtenção de uma variedade de compostos mantendo a estrutura perovskita estável, com comportamento diversificado e oxigênio com alta mobilidade, ampliando e diversificando sua aplicação na indústria.

A obtenção dessa variedade de compostos perovskitas está relacionado ao fato de cerca de 90% dos metais naturais conhecidos da Tabela Periódica mostrarem-se estáveis nos óxidos com estruturas do tipo perovskita, possibilitando a síntese de diversos compostos constituídos por vários elementos substituindo os cátions A e B, dando origem a óxidos com fórmula  $A_{1-x}A'_x B_{1-x}B'_x O_3$  (PEÑA e FIERRO, 2001). Sua alta estabilidade térmica permite também sua aplicação em processos que requerem elevadas temperaturas.



Essa substituição seja parcial ou total dos cátions na perovskita deve permitir que o total de cargas dos cátions A e B sejam iguais ao total de cargas dos ânions oxigênios mantendo dessa forma a eletroneutralidade do composto. Essa substituição leva a uma variedade de óxidos constituídos de 3 elementos, como  $A^{+1}B^{+5}O_3$ ,  $A^{+2}B^{+4}O_3$ , e  $A^{+3}B^{+3}O_3$ , permitindo que o material apresente propriedades que ampliam sua aplicabilidade, tais como eletronegatividade, condutividade, dispersão metálica, capacidade redox, presença de defeitos estruturais e adsorção entre outros (PEÑA e FIERRO, 2001; TONIOLO, 2010). Porém, apesar de muitos metais poderem ser utilizados para compor a estrutura perovskita, é necessário que haja compatibilidade no tamanho dos raios iônicos, uma vez que, para que seja formada a estrutura perovskita é preciso que o fator de tolerância (t) seja obedecido (TANABE e ASSAF, 2009).

Segundo Peña e Fierro (2001) e Shafeie (2011) há uma equação que relaciona os raios iônicos na ideal estrutura perovskita e outra definida por Goldschmidt, para descrever o grau de desvio, onde é definido o fator de tolerância (t), respectivamente mostradas nas Equações 27 e 28 abaixo.

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (27)$$

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (28)$$

De acordo com Peña e Fierro (2001) e Silva e colaboradores (2007) as perovskitas com estrutura do tipo cúbica apresentam fator de tolerância igual à unidade ( $t=1$ ), porém essa estrutura também pode ser formada com valores de t menores ( $0,75 < t < 1$ ). Silva (2004) ainda relata que essas estruturas geralmente aparecem distorcidas para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas. Esses dois tipos de simetrias vão surgir quando houver variação significativa do fator de tolerância. Quando t assumir valores entre 0,75 e 0,9 ocorrerá uma distorção que favorecerá o surgimento da simetria ortorrômbica e quando o mesmo estiver entre  $0,9 < t < 1,0$ , prevalecerá a simetria romboédrica (MARTINELLI, 2001).

A substituição parcial do cátion B da perovskita pode provocar modificações na atividade catalítica, pois interfere diretamente no estado eletrônico do orbital d, na energia de ligação entre B e oxigênio e na energia de estabilização do campo cristalino. Logo, a utilização de perovskitas parcialmente substituídas é interessante para diversas aplicações, incluindo os processos de obtenção de gás de síntese, haja vista que são materiais ativos, seletivos e estáveis (TONIOLO, 2010). Essa substituição também pode levar a formação de vacâncias de oxigênio e defeitos na estrutura, devido a não estequiometria criada, que são responsáveis pela mobilidade de oxigênio dentro da rede cristalina, que pode influenciar na atividade catalítica (FERRI e FORNI, 1998).

Muitos trabalhos têm direcionado estudos para entendimento dos efeitos obtidos com as substituições das espécies A e B nas perovskitas utilizadas em várias reações, principalmente às de conversão do metano (FERRI e FORNI, 1998; GOLDWASSER et al., 2005; MARTINELLI, 2001).

Lima e Assaf (2007) sintetizaram a perovskita  $\text{LaNiO}_3$  e as parcialmente substituídas por Co,  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , onde obtiveram sistemas menos reativos, porém mais estáveis frente à desativação por deposição de carbono na reforma seca do metano, mostrando que a substituição dos cátions B modifica algumas características do catalisador.

As estabilidade e atividade dos sistemas obtidos a partir das perovskitas, nos processos de reformação de hidrocarbonetos (em especial do metano), estão relacionadas não só ao cátion B, que é responsável pela atividade catalítica, mas também ao fato das mesmas proporcionarem a obtenção de espécies contendo o cátion B altamente distribuído numa estrutura oxidada formado pelo cátion A. Isso se deve ao fato das perovskitas em geral serem utilizadas como precursores catalíticos, havendo necessidade de uma etapa prévia de tratamento, uma vez que o cátion B apresenta-se na forma oxidada e como nas reações de reforma do metano os mesmos são ativos na forma metálica, se faz necessário reduzir a perovskita antes de utilizá-la (pré-tratamento). A atividade catalítica das perovskitas está diretamente relacionada com a etapa de redução. Geralmente essa redução é realizada em atmosfera de hidrogênio, de forma a diminuir a deposição de carbono. Durante esse pré-tratamento a estrutura perovskita é destruída (colapsada) e o metal B é obtido na forma metálica e bem disperso sobre o óxido  $\text{A}_2\text{O}_3$  ( $\text{B}^0/\text{A}_2\text{O}_3$ ) (GONZÁLEZ et al.;

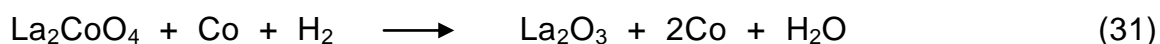
Wu, et al., 1998; PEÑA e FIERRO, 2001; GOLDWASSER et al., 2003; PIETRI et al., 2004).

Segundo Tejuca e Fierro (1989), Sis, Wirtz e Sorenson (1973, apud Eengelmann-Pirez, Granger e Leclercq, 2005) a análise do DRX obtido durante a redução da perovskita  $\text{LaCoO}_3$  em atmosfera de  $\text{H}_2$  sugere que a mesma não reduz diretamente para  $\text{Co}$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , e que provavelmente há a formação de um intermediário deficiente em oxigênio ( $\text{La}_2\text{CoO}_4$ ). Os autores fizeram a redução da perovskita  $\text{LaCoO}_3$  em atmosfera de  $\text{H}_2$  variando a temperatura até  $800^\circ\text{C}$  e de acordo com os difratogramas de raios X e com os perfis de consumo de  $\text{H}_2$ , obtidos a partir da redução termoprogramada, puderam constatar que o processo de redução ocorre em duas etapas, sendo formado como intermediário o  $\text{Co}^{2+}$ . As reações 29, 30 e 31, abaixo, mostram a formação das espécies intermediárias  $\text{La}_2\text{CoO}_4$  e  $\text{CoO}$  até a formação da  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}$ .

Primeira etapa:



Segunda etapa:



### 2.5.2. Principais Rotas de Síntese

As propriedades e estabilidade das perovskitas também estão relacionadas ao tipo de metal e métodos de síntese. Dentre os diversos métodos utilizados para síntese de óxidos mistos com estrutura perovskita os mais comuns são os métodos sol-gel, combustão e co-precipitação. O método químico sol-gel envolve as rotas Citrato e Pechini (precursores poliméricos), que são muito relatadas na literatura (SIEMONS et al., 2004; ENGELMANN-PIREZ, GRANGER e LECLERCQ 2005; MAKSHINA et al., 2006; MARTINELLI, 2011).

No método sol-gel há interação entre as fases metálica e óxida e são obtidos sistemas homogêneos. Em ambas as rotas (Citrato e Pechini) é utilizado o ácido cítrico, que atua como agente complexante. O ácido cítrico apresenta em sua estrutura grupamentos ácido carboxílico e de alcoóis que forma quelatos estáveis (VOLPE, 2001).

O método dos precursores poliméricos (Pechini) se diferencia do método Citrato pela adição do etilenoglicol (poliálcool) e apresenta a desvantagem de facilitar a formação de aglomerados durante a etapa de calcinação, podendo propiciar a desativação catalítica por sinterização (SALES, 2008).

A rota citrato, utilizada neste trabalho, consiste na complexação com ácido cítrico das soluções aquosas contendo os sais constituintes da estrutura perovskita em quantidades equimolares, para formação da resina polimérica. Este método é interessante, devido ao fato de favorecer a obtenção de partículas homogêneas, com alta pureza, bem dispersas e de pequeno tamanho (WANG et al., 2001; LIU et al., 2005).

Dentre os trabalhos encontrados na literatura está o de Wang e colaboradores (2008), que sintetizaram a  $\text{LaCoO}_3$  com estrutura tipo perovskita pela rota citrato e obtiveram um sistema que apresentou elevada atividade na oxidação completa do metano.

Silva e colaboradores (2007) sintetizaram as perovskitas manganitas de lantânio parcialmente substituídas com estrôncio,  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ , a partir do método citrato, para avaliação do dopante Sr na estrutura perovskita.

A partir do método sol-gel foram obtidos sólidos altamente cristalinos com

estruturas do tipo perovskita ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_3$  e  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ), que apresentaram elevada atividade na reação de reforma seca do metano (VALDERRAMA, KIENNEMANN e GOLDWASSER, 2010).

As perovskitas  $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ , utilizadas em células combustíveis, foram sintetizadas a partir do método pechini, onde soluções aquosas dos sais contendo os metais foram complexados com o ácido cítrico e etilenoglicol, formando perovskitas apresentando uma única fase (JUN et al., 2012).

As perovskitas  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x= 0,0; 0,3; 0,7$  e  $1,0$ ) foram sintetizadas através dos métodos citratos e autocombustão assistida por microondas e testadas na reação de oxidação parcial do metano (MARTINELLI, 2011).

Goldwasser e colaboradores (2003) utilizaram a rota citrato com algumas modificações para sintetizar os precursores perovskita  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La, Sm, Nd}$ ) para aplicação na reforma seca do metano. As estruturas foram obtidas com elevada cristalinidade e homogeneidade.

A perovskita  $\text{LaNiO}_3$  e parcialmente substituída  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  ( $x= 0,0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5$  e  $0,8$ ) foi preparada pelo método citrato, caracterizada e avaliada cataliticamente na reforma seca do metano a  $750^\circ\text{C}$ . (LIMA et al., 2008).

Moradi e Parvari realizaram a síntese da perovskita  $\text{LaNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$  utilizando o método sol-gel para utilização nos processos de reforma seca do metano. Resultados mostram que a substituição parcial do Ni por Al conferiu maior estabilidade ao material.

### 2.5.3. Perovskitas Suportadas

Apesar das perovskitas gerarem sistemas com partículas metálicas bem dispersas sobre a superfície oxida, após o colapso de sua estrutura, que favorece menos a deposição de carbono, assim como outros catalisadores, a mesma também sofre processo de desativação, a depender da temperatura de reação utilizada, e por isso têm surgido estudos com perovskitas dispersas em outros materiais, com elevada área superficial específica, visando obtenção de sistemas mais estáveis e com significativo desempenho catalítico (NGUYEN et

al., 2002; YI et al., 2005).

Makshina e colaboradores (2006) estudaram o efeito da cobaltita de lantânio ( $\text{LaCoO}_3$ ) suportada em MCM-41 e sintetizada pelo método pechini, na reação de oxidação do metanol, obtendo um sistema com elevada atividade.

González e colaboradores sintetizaram e testaram a perovskita  $\text{LaCo}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_3$  suportada em sílica (INT-MM1) na reação de reforma seca do metano, obtendo material ativo e seletivo para a reação, dependendo da composição bimetálica.

Nguyen e colaboradores (2002) também estudaram a perovskita  $\text{LaCoO}_3$ , porém suportada em sílica e aplicada na reação de oxidação do metano.

Rivas et al (2010), sintetizaram óxidos tipo perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  e parcialmente substituída por Ca e Co ( $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$  e  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ ) como precursores e suportado em sílica, aplicados na reação de reforma seca do metano. Resultados mostraram que a incorporação das perovskitas no suporte conferiu uma maior conversão de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  e uma boa dispersão das espécies metálicas.

A perovskita  $\text{LaCoO}_3$  foi preparada no interior dos poros da SBA-15 sílica mesoporosa ( $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$  sílica), obtendo-se material com atividade catalítica satisfatória na oxidação completa do metano (YI et al, 2005).

#### **2.5.4. Perovskitas como Precursores Catalíticos na Reforma do $\text{CH}_4$ com $\text{CO}_2$ em Presença de $\text{O}_2$**

Desde sua descoberta até os dias atuais, tem crescido o número de processos em que a perovskita tem sido utilizada como catalisador. Sua preferência em relação a outros materiais é devido ao fato da mesma ser mais resistente a elevadas temperaturas e dificultar a formação de carbono na superfície catalítica. Isso ocorre, pois suas estruturas bem definidas produzem partículas metálicas altamente dispersas que suprimem a formação de coque e aumenta a atividade catalítica (SUTTHIUMPORN e KAWI).

Sutthiumporn e Kawi investigaram a atividade catalítica, seletividade e estabilidade da perovskita  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{NiO}_3$  utilizada como precursor para a oxi- $\text{CO}_2$

reforma do metano. Nesse estudo foi avaliado o efeito da substituição do Sr por La, sendo observada diminuição na formação de coque devido à formação de vacâncias de oxigênio e um aumento na conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ .

Precusores perovskitas a base de La-Co foram preparadas pelos métodos pechini e co-precipitação e aplicados à oxi- $\text{CO}_2$  reforma do metano. As mesmas mostraram-se estáveis frente à deposição de espécies carbonáceas, visto que não foi detectada nenhuma espécie de carbono (GEORGE, PATEL, 2011).

Choudhary e Mondal (2006) sintetizaram a perovskita  $\text{NdCoO}_3$  e avaliaram sua estabilidade térmica e influência catalítica nas conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  e seletividade a  $\text{H}_2$ , na Oxi- $\text{CO}_2$  reforma do  $\text{CH}_4$ . O sistema obtido mostrou-se resistente à deposição de espécies carbonáceas pós-teste catalítico.

Diversos tipos de perovskitas têm sido utilizados nos processos de reforma do metano, porém quase não há relatos de sua utilização na reforma seca do metano em presença de oxigênio, o que torna sua utilização interessante e motivador deste trabalho, bem como a utilização do Co para substituir o Ni, cátion B, visto que o Co apresenta baixo custo, em relação aos metais nobres e também é menos relatado na literatura.

Neste trabalho a perovskita foi misturada à sílica ( $\text{SiO}_2$ ) para avaliação do seu efeito na conversão de  $\text{CH}_4$  e seletividades a  $\text{H}_2$  e CO. A escolha de misturá-la ao invés de suportá-la na  $\text{SiO}_2$ , objetiva obtenção de um sistema diferente dos mais comuns e encontrados na literatura, partindo de um método simples.

# Capítulo 3



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. REAGENTES UTILIZADOS

Todos os reagentes utilizados nas sínteses dos precursores perovskitas são listados abaixo na Tabela 3.1, respectivamente com suas marcas e graus de pureza.

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados nas sínteses dos precursores perovskitas.

REAGENTES	MARCAS	PUREZA (%)
Nitrato de níquel II hexahidratado	Sigma-Aldrich	≥97
Nitrato de lantânio III hexahidratado	Merck	99
Nitrato de cobalto II hexahidratado	Merck	99
Ácido cítrico monohidratado	Merck	99,5
Álcool etílico	F. Maia	99,3
Sílica Aerosil 200	Degussa	≥99,8

#### 3.2. PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS

##### 3.2.1. Fase Ativa

A partir do método citrato utilizado por Araújo et al., 2005; Lima et al., 2006; Araújo et al., 2008; Pecchi et al., 2008, (com modificações), foram sintetizadas perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x= 0,0; 0,5$  e  $1,0$ ), no qual foram utilizadas soluções aquosas dos sais e ácido cítrico, com razão metal/ácido cítrico 1:1,2. A solução aquosa de ácido cítrico foi mantida sob agitação e aquecimento à  $40^\circ\text{C}$  até a completa dissolução do ácido. Posteriormente acrescentou-se solução aquosa de nitrato de níquel ( $x=0,0$ ) ou

cobalto ( $x=1,0$ ) à solução de ácido cítrico. A mistura, mostrada abaixo na Figura 3.1, permaneceu sob agitação entre 60-70°C por 1 hora e em seguida foi adicionada solução aquosa de nitrato de lantânio e o sistema foi mantido em temperatura entre 80-90°C por 1 hora, obtendo-se uma resina que em seguida foi pré-calcinada a 300°C por 2 horas, para eliminação da matéria orgânica. Na síntese da  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  após a etapa de adição do Ni seguiu-se a adição da solução aquosa de Co e o sistema foi mantido em temperatura entre 70-80°C por 1 hora antes da adição da solução aquosa de nitrato de lantânio. O material obtido foi macerado e calcinado a 800°C por 4 horas, sob fluxo de ar sintético de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  a uma taxa de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , para a formação da fase perovskita.



Figura 3.1. Síntese dos precursores perovskitas pelo método citrato.

Abaixo nas Figuras 3.1 e 3.2 são mostrados os fluxogramas referentes ao procedimento experimental da síntese dos precursores perovskitas.

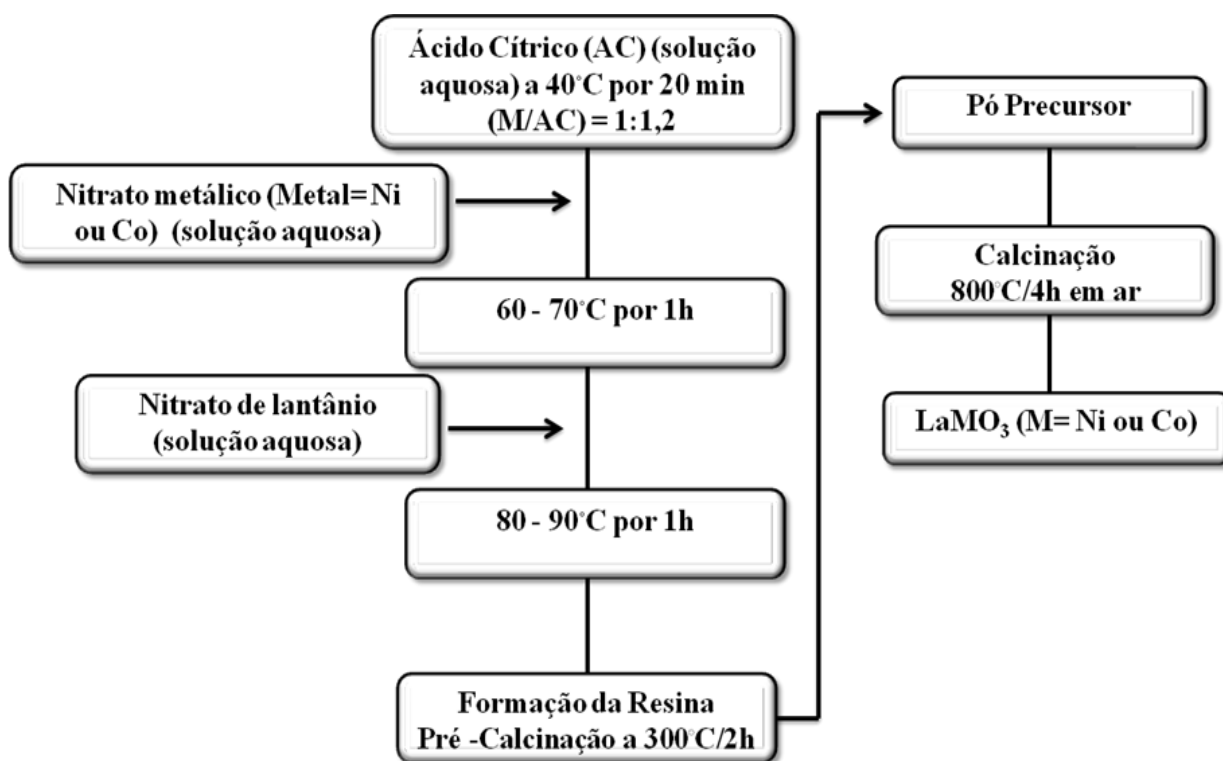


Figura 3.2. Fluxograma de Síntese das perovskitas não substituída (LaNiO<sub>3</sub> e LaCoO<sub>3</sub>).

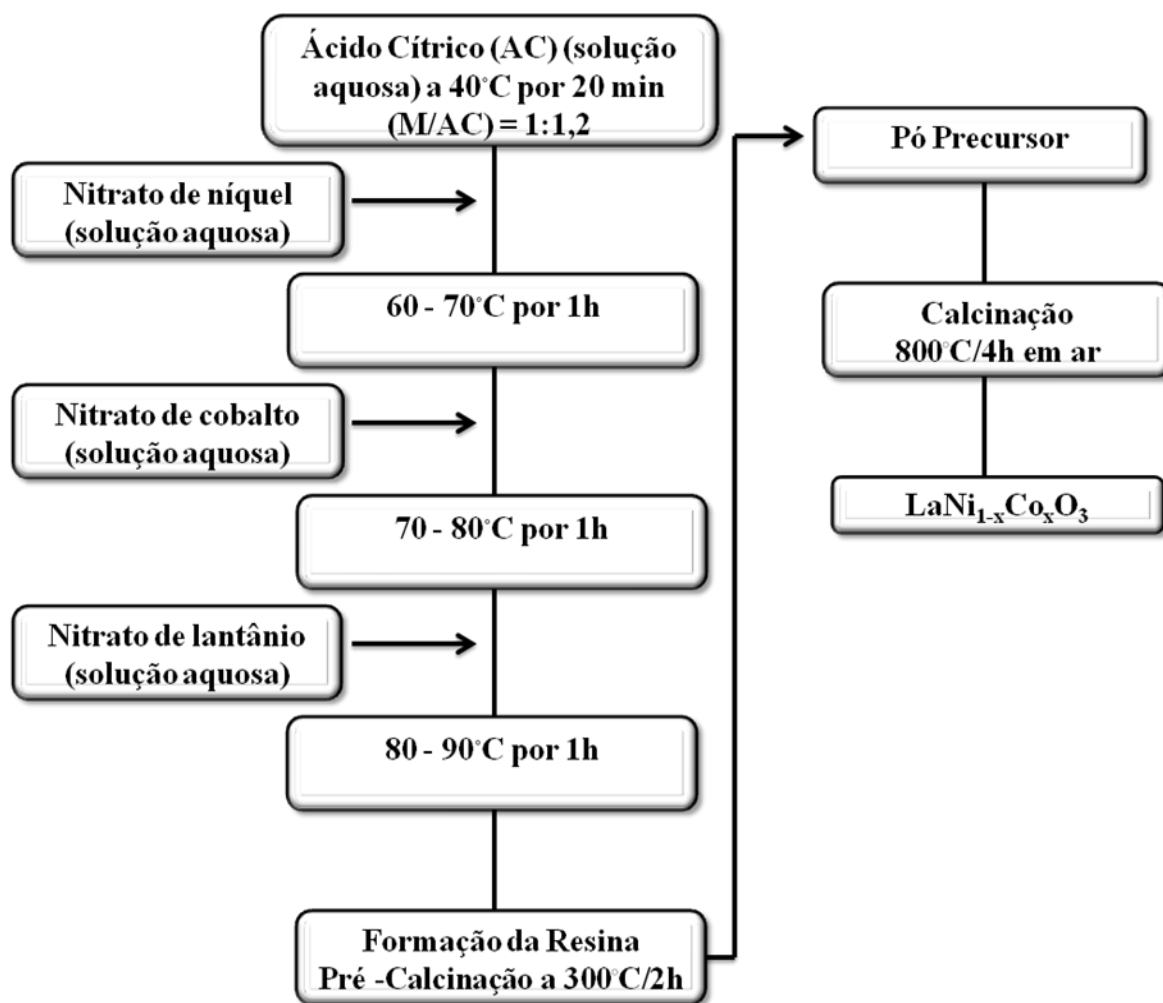


Figura 3.3. Fluxograma de Síntese da perovskita parcialmente substituída ( $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ).

### 3.2.2. Mistura com Sílica

Para obtenção dos precursores misturados com Sílica,  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ( $x = 0,0; 0,5$  e  $1,0$ ), as perovskitas foram misturadas com  $\text{SiO}_2$  comercial (Sílica Aerosil 200 Degussa), através de mistura mecânica. Inicialmente foi obtida uma suspensão constituída pelos precursores perovskitas e o etanol, à qual posteriormente foi adicionada a sílica (35% de perovskita e 65% de  $\text{SiO}_2$ ). Em

seguida a mistura foi mantida sob temperatura de 85°C até completa evaporação do etanol, e o material obtido foi então macerado e calcinado novamente a 800°C por 4h sob fluxo de ar sintético de 50 mL min<sup>-1</sup>. Abaixo é mostrado, na Figura 3.4, o Fluxograma de procedimento de mistura das perovskitas em SiO<sub>2</sub>.



Figura 3.4. Fluxograma de Mistura das perovskitas em SiO<sub>2</sub>.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES

As propriedades dos catalisadores foram estudadas por diferentes métodos, tais como: Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de raios X (DRX), Fluorescência de raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X), Área Superficial Específica pelo método BET, Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>), Reação superficial a Temperatura Programada com Alimentação de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (TPSR), Teste Catalítico e Oxidação à Temperatura Programada (TPO).

#### 3.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas após etapa de pré-calcinação dos precursores e pós-teste catalítico. As amostras pré-calcinadas foram submetidas a essa análise para determinação das temperaturas de decomposição dos compostos utilizados nas sínteses, como nitratos e H<sub>2</sub>O, a partir dos dados de perda de massa, para determinar a temperatura adequada de calcinação, etapa posterior à pré-calcinação. Análises termogravimétricas também foram realizadas nas amostras pós-teste catalítico de 24h, com o objetivo de avaliar deposição de carbono nas mesmas. 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<sup>-1</sup> a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>.

#### 3.3.2. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi empregada com o objetivo de

determinar as fases cristalinas que compõem os catalisadores. As análises foram realizadas em um difratômetro de raios-X Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), pertencente ao Instituto de Química (UFBA). A partir das amostras em pó, após calcinação, foram obtidos difratogramas num intervalo de  $2\theta = 1^\circ - 80^\circ$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . As fases cristalinas foram identificadas a partir da comparação com as cartas JCPDS (padrões) obtidas em bases de dados.

### **3.3.3. Fluorescência de raios X (FRX ou XRF)**

A composição química dos elementos presentes na superfície dos precursores perovskitas puros e misturados em  $\text{SiO}_2$ , com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0; 0,5; 1,0$ ), foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) em equipamento SHIMADZU modelo XRF-1800, equipado com tubo de raios X com alvo de Rh (4,0 Kw) (Ródio) e pertencente ao GCP (Grupo de Catálise e Polímeros) - Instituto de Química (UFBA). As pastilhas foram feitas com diluição da amostra com aglutinante ácido bórico (0,15g + 0,15g) e analisadas sem pré-tratamento.

### **3.3.4. Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) e Espectrometria Dispersiva de raios X (EDS)**

As análises de microscopia eletrônica por varredura foram realizadas no LAMUME - Instituto de Física e Geofísica (UFBA). O microscópio eletrônico de varredura utilizado é da marca JEOL, modelo JSM-6610 LV com filamento de tungstênio, acoplado a um EDX. As amostras, antes e depois do teste catalítico, foram metalizadas com ouro, utilizando-se um metalizador DENTON VACUUM, modelo DESK V e posteriormente avaliou-se a morfologia e o grau de aglomeração das amostras puras, misturadas em  $\text{SiO}_2$  e da  $\text{SiO}_2$ . As amostras pós-teste catalítico foram submetidas à análise de EDS e tiveram a identificação

imediate e mapeamento da distribuição dos elementos químicos.

### **3.3.5. Área Superficial Específica (Método B.E.T.)**

Todas as amostras de perovskitas e a SiO<sub>2</sub> (comercial), foram submetidas à análise de área superficial específica pelo método BET, desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller. Este método determina o volume de N<sub>2</sub> adsorvido a diversas pressões relativas, na temperatura do N<sub>2</sub> líquido (T= -196°C) (TONIOLO, 2010; MARTINELLI, 2011). A análise foi realizada em equipamento ASAP, modelo 2020 Micromeritics (Surface Area and Porosity Analyser), no Gecat (Grupo de Estudos em Cinética e Catálise) – Instituto de Química (UFBA). Inicialmente a amostra passou por uma etapa de pré-tratamento, no qual 0,2 g da amostra foi pesada em uma cela de vidro e a mesma conectada à unidade de tratamento do equipamento. Iniciou-se o tratamento fazendo-se uma evacuação a uma taxa de 5mmHg/s até 50µmmHg/s. Em seguida o sistema foi aquecido à taxa de 10°C/min até 200°C, permanecendo por 4h e resfriada até 2°C. Em seguida a cela foi retirada e pesada novamente e então conectada na unidade de análise. A análise iniciou-se com uma evacuação inicial, para garantir a limpeza da amostra, e em seguida foram coletados os pontos, utilizando-se N<sub>2</sub> com pureza de 99,999%, na temperatura do N<sub>2</sub> líquido.

### **3.3.6. Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>)**

A redutibilidade das espécies presentes nas perovskitas foi acompanhada através da redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>). Essas análises foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas com detector quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200, pertencente ao GCP (grupo de Catálise e Polímeros), do Instituto de Química da UFBA. Num reator de quartzo em forma de U com 1,3 cm de diâmetro, mostrado abaixo na Figura 3.5, foram colocados 20 mg dos



precursores puros e 57,10 mg dos misturados com  $\text{SiO}_2$ , e em seguida foi realizado o pré-tratamento, que consiste em aquecer o sistema a uma taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , até  $500^\circ\text{C}$ , sob fluxo de ar de  $30\text{ mL min}^{-1}$ . Em seguida o sistema foi resfriado sob fluxo de He de  $30\text{ mL min}^{-1}$ , e posteriormente as análises foram realizadas sob fluxo de  $30\text{ mL min}^{-1}$  da mistura  $\text{H}_2/\text{He}$  (5%  $\text{H}_2$  em mol) a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  de  $30^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$ , onde o sinal de  $\text{H}_2$  ( $m/z = 2$ ) foi acompanhado.



Figura 3.5. Reator em U utilizado nas análises realizadas no Espectrômetro de Massas e Cromatógrafo a gás.

### 3.4. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

#### 3.4.1. Reação superficial a Temperatura Programada com Alimentação de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (TPSR)

As análises de reação superficial à temperatura programada foram realizadas para se obter uma idéia da atividade dos catalisadores e das melhores condições para o teste catalítico. As análises foram conduzidas na mesma unidade utilizada para fazer TPR-H<sub>2</sub>, em um reator de quartzo em forma de U, com as massas utilizadas mostradas abaixo na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Massas dos precursores perovskitas utilizadas nas análises de TPSR e nos Testes Catalíticos.

	<b>PEROVSKITAS</b>	<b>MASSA PEROVSKITAS (mg)</b>	<b>MASSA QUARTZO (mg)</b>	<b>MASSA TOTAL (mg)</b>
Condição 1	Puras e misturadas em SiO <sub>2</sub>	20,00*	20,00	40,00
Condição 2	Puras	20,00	94,20**	114,20
Condição 2	Misturadas em SiO <sub>2</sub>	57,10***	57,10	114,20

\* Mesma massa de catalisador utilizada por Souza e Schmal (2003) no teste catalítico.

\*\* Massa de quartzo utilizada para manter mesma massa total no leito catalítico das amostras puras e misturadas com SiO<sub>2</sub>.

\*\*\* Massa utilizada para manter mesma quantidade de fase ativa que a perovskita pura.

Inicialmente a amostra passou por um pré-tratamento, com objetivo de obter os cátions (Ni<sup>0</sup> e/ou Co<sup>0</sup>) depositado na La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (lântana), que consistiu em aquecimento até 800°C a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de 30 mL.min<sup>-1</sup> da mistura H<sub>2</sub>/He (5% H<sub>2</sub> em mol), permanecendo por 30 min em 800°C. Posteriormente o sistema foi resfriado sob fluxo de H<sub>2</sub>/He até 30°C. Em seguida o sistema foi mantido sob aquecimento até 1000°C, a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>,

sob duas condições de fluxos: 40 mL.min<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub>, 20 mLmin<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> e 20 mLmin<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> e 40 mL.min<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub>, 20 mLmin<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> e 10 mLmin<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, permanecendo por 1min em 1000°C. Em seguida o sistema foi resfriado sob fluxo da mesma mistura reacional até 30°C. Os gases da mistura reacional foram alimentados ao reator por meio de controladores de fluxo MKS, modelo 247.

Um espectrômetro de massas quadrupolar, Balzers QMS-200 conectado na saída do reator, mostrado na Figura 3.6 abaixo, foi utilizado para detecção dos gases. Os seguintes fragmentos de massa foram utilizados para acompanhar as concentrações de reagentes e produtos: m/z = 2 (H<sub>2</sub>), m/z = 16 (CH<sub>4</sub>), m/z = 18 (H<sub>2</sub>O), m/z = 28 (CO), m/z = 32 (O<sub>2</sub>) e m/z = 44 (CO<sub>2</sub>).



Figura 3.6 - Espectrômetro de Massas utilizado nas análises de TPR-H<sub>2</sub>, TPSR e TPO.

### 3.4.2. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos também foram realizados em reator de quartzo em forma de U, contendo massas dos precursores iguais às relatadas na condição 2 da Tabela 3.2. Inicialmente foi realizada reação homogênea, sem catalisador, para posteriormente avaliar o efeito catalítico na reação. Foram realizados testes catalíticos de 8h (pré-liminares) com todos os precursores e posteriormente de 24h (longa duração) para os precursores que apresentaram melhor desempenho catalítico. Os testes catalíticos foram conduzidos a 750°C sob fluxo da mistura reacional CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (respectivamente 60mL, 24mL e 18mL) puros totalizando um fluxo de 102 mL min<sup>-1</sup>, proporção CH<sub>4</sub>: CO<sub>2</sub>: O<sub>2</sub> = 1: 0,4: 0,3 e razão [CH<sub>4</sub>]/[CO<sub>2</sub>]= 2,5 (CHEN et al., 2010). Antes do teste catalítico as amostras passaram por um pré-tratamento, que consistiu em aquecimento até 750°C a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de 30mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> puro, permanecendo por 1h nessa temperatura. Em seguida permaneceu por 30 min em atmosfera de N<sub>2</sub> (30mL.min<sup>-1</sup>) nessa mesma temperatura e posteriormente foi dado início aos testes catalíticos. Após os testes as amostras permaneceram por 5 min sob atmosfera de N<sub>2</sub> (30 mL.min<sup>-1</sup>) e resfriaram sem atmosfera gasosa. Um cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica, Shimadzu, modelo GC-17A, mostrado abaixo na Figura 3.4, foi acoplado à saída do reator, para que os gases fossem analisados.



Figura 3.7. Cromatógrafo a gás utilizado nos testes catalíticos.

A conversão de  $\text{CH}_4$  e seletividades a  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  foram calculadas através das Equações 1, 2 e 3 mostradas abaixo, modificadas de Chen e colaboradores (2010), onde  $x$ ,  $s$  e  $F$  são respectivamente a conversão, seletividade e fluxo dos gases.

$$x(\text{CH}_4)\% = \frac{F_{\text{CH}_4,\text{entrada}} - F_{\text{CH}_4,\text{saída}}}{F_{\text{CH}_4,\text{entrada}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$s(\text{H}_2)\% = \frac{F_{\text{H}_2,\text{saída}}}{(F_{\text{H}_2,\text{saída}} + F_{\text{CO},\text{saída}} + F_{\text{CH}_4,\text{saída}} + F_{\text{CO}_2,\text{saída}})} \times 100\% \quad (2)$$

$$s(\text{CO})\% = \frac{F_{\text{CO,saída}}}{(F_{\text{H}_2,\text{saída}} + F_{\text{CO,saída}} + F_{\text{CH}_4,\text{saída}} + F_{\text{CO}_2,\text{saída}})} \times 100\% \quad (3)$$

### 3.4.3. Oxidação à Temperatura Programada (TPO)

A oxidação à temperatura programada com alimentação de  $\text{O}_2$  (TPO) foi realizada para avaliar a deposição de espécies carbonáceas (qualificar/quantificar) nos catalisadores após análise de TPSR e pós-teste catalítico de 8h. O coque depositado foi medido indiretamente pela quantidade de  $\text{CO}_2$  formada. As amostras pós TPSR foram submetidas a aquecimento sob fluxo de  $30 \text{ mL min}^{-1}$  da mistura  $\text{O}_2/\text{He}$  (5%  $\text{O}_2$  em mol) e as amostras pós-teste catalítico sob fluxo de  $30 \text{ mL min}^{-1}$  de uma mistura de ar sintético, ambas a uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas com detector quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200 – Instituto de Química (UFBA), através do qual a quantidade de  $\text{CO}_2$  foi monitorada na saída do reator, a partir do fragmento de massa  $m/z = 44$ .

# Capítulo 4

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para determinação da temperatura adequada de calcinação, para formação da fase perovskita nos precursores de composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , e eliminação de materiais utilizados na síntese, foi realizada Análise Termogravimétrica (TGA), mostradas abaixo nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, nas amostras pré-calcinadas.

A curva de TGA da  $\text{LaNiO}_3$ , Figura 4.1 abaixo, apresenta três regiões de perda de massa (I, II e III).

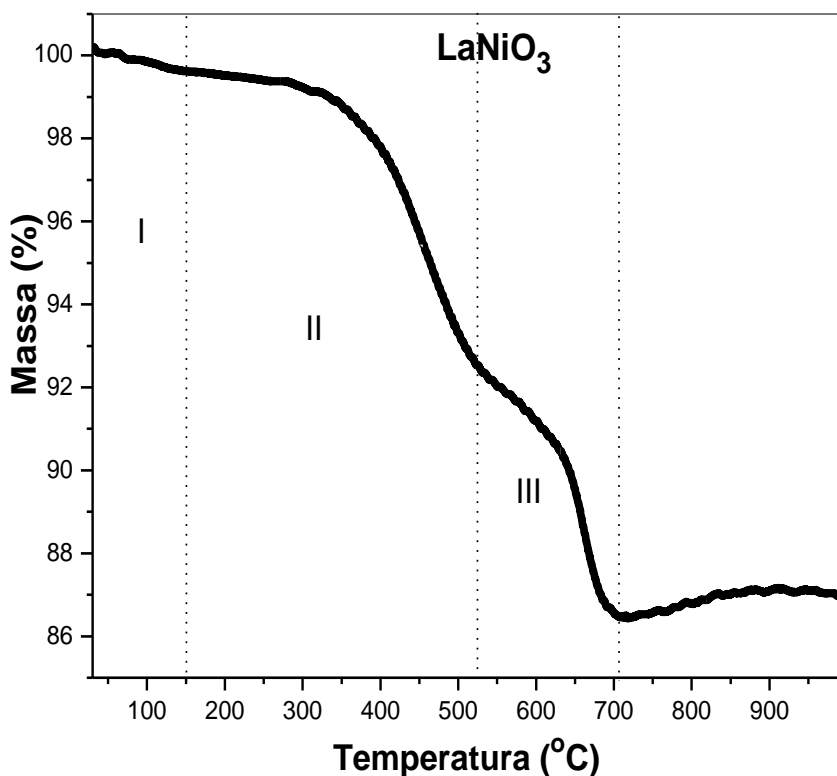


Figura 4.1 - Análise Termogravimétrica do precursor  $\text{LaNiO}_3$ .



A região I mostra uma discreta e quase imperceptível perda de massa até 150°C, menor que 1%, que possivelmente está relacionada à eliminação de água e compostos orgânicos voláteis. A região II, com temperaturas acima de 150° C até 530° C apresenta uma perda de massa mais acentuada, em torno de 7% em massa, e que pode ser atribuída à eliminação de compostos originados a partir da decomposição de íons nitratos e citratos. Na região III também há uma considerável perda de massa, em torno de 6% em massa, em temperaturas que variam de 535° C até 700° C, que pode ser atribuída à eliminação de resquícios dos íons nitratos e citratos ainda presentes (fortemente adsorvido na superfície do sólido), ou de substâncias originadas a partir da decomposição dos mesmos, como carbonatos e NO<sub>x</sub>, totalizando uma perda de massa total próxima de 14%. Em temperaturas superiores não foi observada perda de massa, indicando que as substâncias utilizadas durante a síntese e que estavam adsorvidas no material já foram eliminadas, porém percebe-se um discreto aumento de massa (oxidação), que pode estar relacionado à formação de óxidos como a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o NiO (POPA e KAKIHANA, 2002; LIMA, 2006; MAGALHÃES, 2010).

A Figura 4.2 mostra a curva de TGA da LaNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>, a qual apresenta perfil de perda de massa muito semelhante à LaNiO<sub>3</sub>, porém apresentando perdas de massas em temperaturas menores. A região I mostra uma pequena perda de massa até em torno de 125° C, também menor que 1%, que possivelmente está relacionada à eliminação de água e compostos orgânicos voláteis. A região II, com temperatura que varia de 126° C até 480° C apresenta uma perda de massa considerável, em torno de 7% em massa, e que pode ser atribuída à eliminação de compostos originados a partir da decomposição de íons nitratos e citratos. A região III apresentou perda de massa próxima da apresentada na região II, em torno de 6% em massa, em temperaturas acima de 480° C até 666 °C, que pode ser atribuída à eliminação dos íons nitratos e citratos ainda presentes (fortemente adsorvido na superfície do sólido), ou de substâncias originadas a partir da decomposição dos mesmos, como carbonatos e NO<sub>x</sub>, totalizando uma perda de massa total igual à da LaNiO<sub>3</sub>, próxima de 14%. Não houve perda de massa em temperaturas superiores à 666° C, indicando a total eliminação das substâncias utilizadas durante síntese (POPA e KAKIHANA, 2002; LIMA, 2006; MAGALHÃES, 2010).

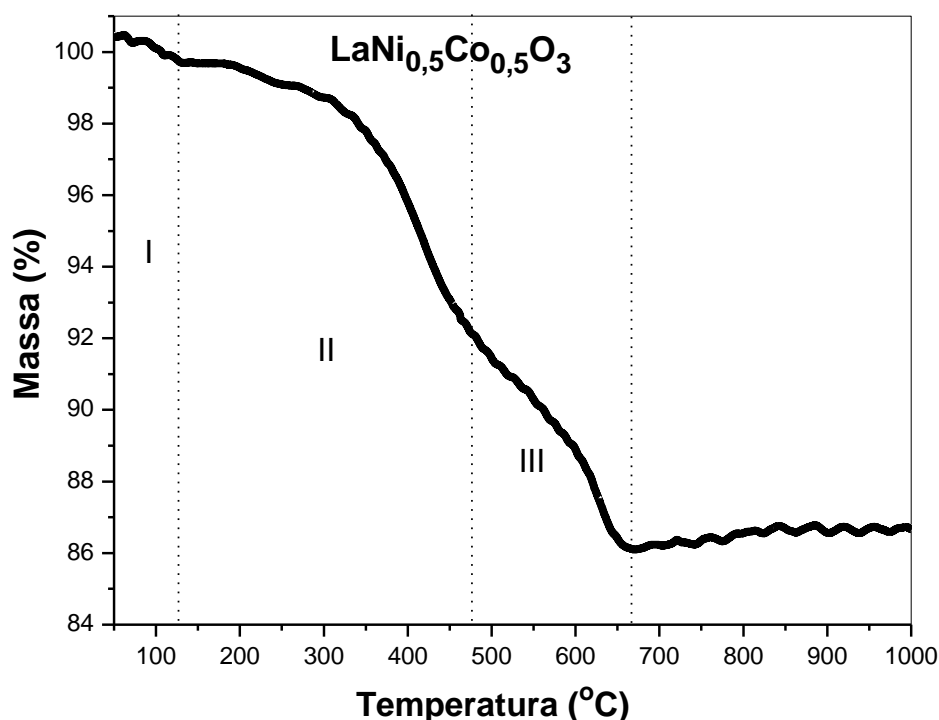


Figura 4.2 - Análise Termogravimétrica do precursor  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ .

Na Figura 4.3 é mostrada a curva de TGA da  $\text{LaCoO}_3$ , onde percebe-se perfil de perda de massa também semelhante à  $\text{LaNiO}_3$ , porém apresentando regiões de perdas de massa maiores e mais intensas. Na região I é mostrada uma perda de massa próxima a 3%, em temperaturas abaixo de  $130^\circ\text{C}$ , relacionada à eliminação de água e compostos fracamente adsorvidos no material. A região II, com temperaturas entre  $130^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$  evidencia uma grande perda de massa do precursor, 13%, que pode ser relacionado à decomposição de íons nitratos e citratos. A região III apresenta perda de massa em torno de 4% (menor que a região II) até a temperatura de  $600^\circ\text{C}$ , que pode ser atribuída à eliminação de íons nitratos e citratos remanescentes e adsorvidos mais fortemente ao sólido, ou de carbonatos e nitritos originados a partir da decomposição dos mesmos. Em temperaturas acima de  $600^\circ\text{C}$  não se percebe mais perda de massa, indicando que todas as substâncias utilizadas durante a síntese e que estavam adsorvidas no material já foram eliminadas (POPA e KAKIHANA, 2002; MAGALHÃES, 2010). A massa total eliminada da  $\text{LaCoO}_3$  foi em torno de 20%, maior que das amostras  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ , que

apresentaram perda em torno de 14%.

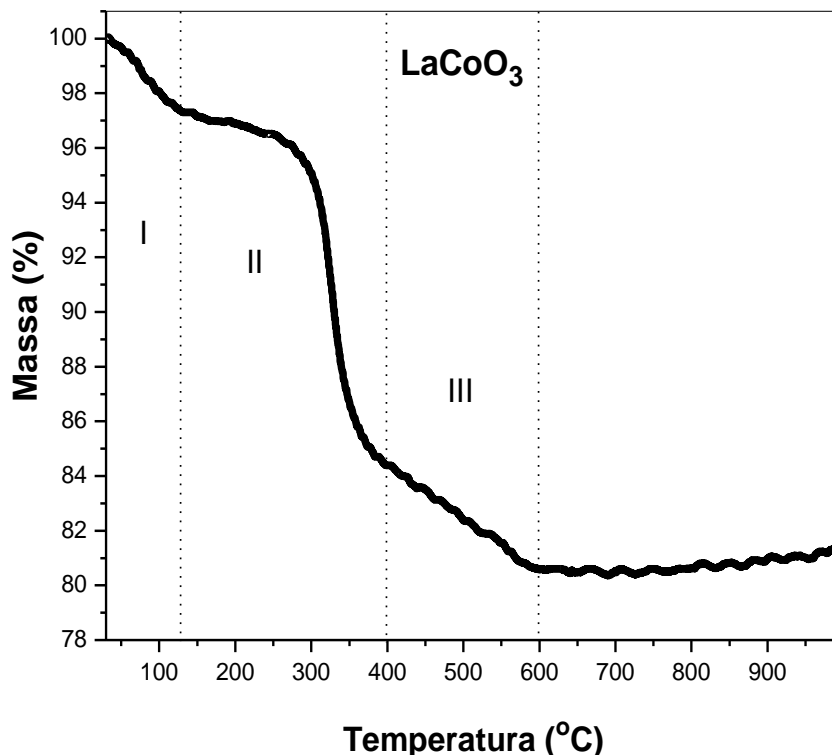


Figura 4.3 - Análise Termogravimétrica do precursor LaCoO<sub>3</sub>.

#### 4.1.2 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas para determinação das fases constituintes dos precursores perovskitas puros e misturados em SiO<sub>2</sub> com composição LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x= 0,0; 0,5; 1,0) mostradas abaixo na Figura 4.4. Os perfis de difração de raios X para os precursores perovskitas LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x= 0,0; 0,5; 1,0) mostram que as condições de síntese e calcinação utilizadas foram adequadas para formação das estruturas perovskitas.

A fase perovskita da LaNiO<sub>3</sub> (x=0,0), com simetria romboédrica e sem presença de outras fases segregadas, foi confirmada pela presença dos picos de difração  $2\theta = 23,2^\circ; 32,8^\circ; 47,4^\circ; 53,1^\circ; 58,9^\circ$  e  $68,8^\circ$ , referentes aos planos (012); (110); (024); (122); (214) e (220) (JCPDS: 83-1355). A fase perovskita do precursor LaCoO<sub>3</sub> (x=1,0), também apresentando simetria romboédrica e fase

homogênea, foi detectada através do picos de difração  $2\theta = 22,7^\circ; 32,3^\circ; 40,1^\circ; 46,9^\circ; 52,7^\circ; 53,3^\circ; 58,5^\circ; 59,2^\circ; 68,6^\circ; 69,5^\circ$  e  $78,9^\circ$ , referentes aos planos (110); (110); (222); (220); (121); (231); (130); (332); (220); (242) e (140) (JCPDS: 86-1665).

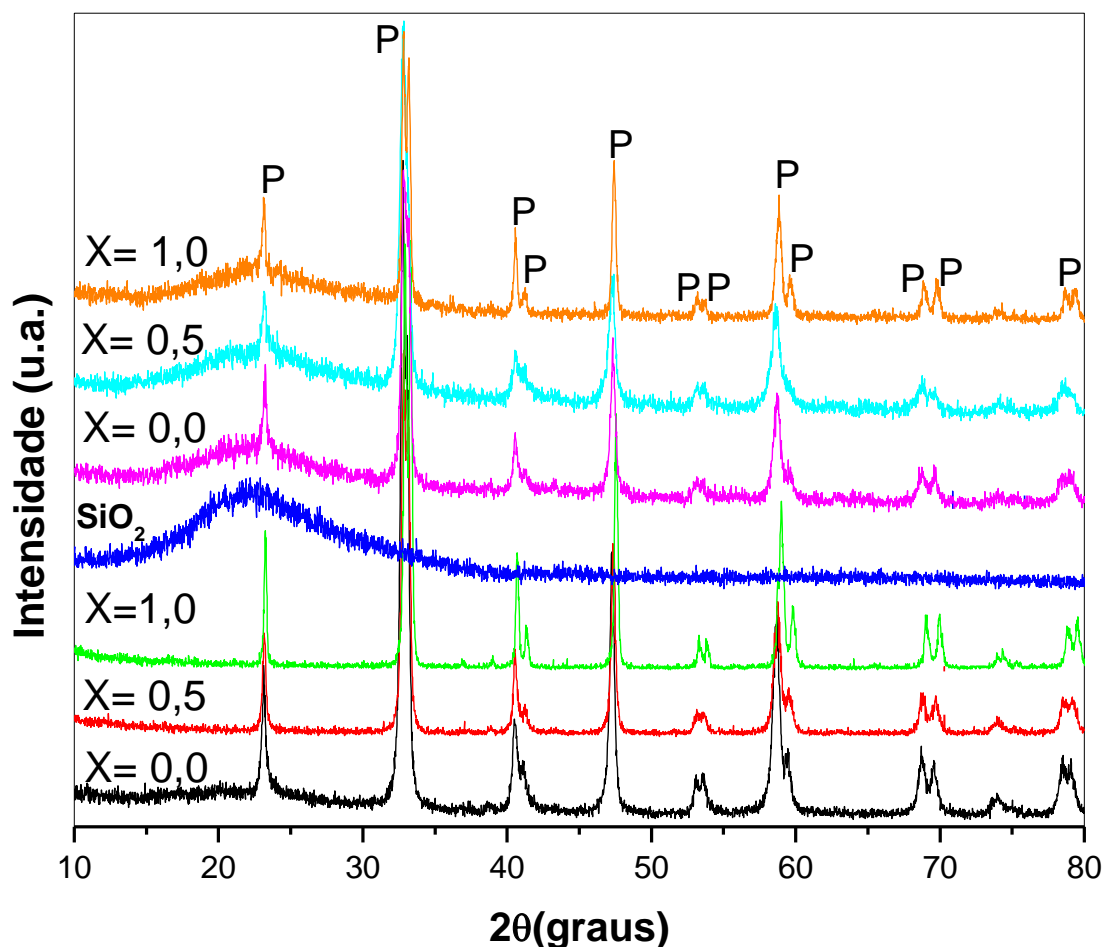


Figura 4.4 - Difratoogramas de raios X das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  e  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ( $x = 0,0; 0,5; 1,0$ ) e da  $\text{SiO}_2$ . Fase perovskita identificada: (P).

O perfil de difração de DRX da perovskita parcialmente substituída por Co,  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  ( $x = 0,5$ ), foi semelhante aos das perovskitas com composição ( $X=0,0$  e  $1,0$ ), apresentando picos de difração iguais ou muito próximos das não substituídas, indicando que tanto os cátions  $\text{Ni}^{3+}$  como os  $\text{Co}^{3+}$  foram incorporados na estrutura perovskita, dando origem a uma solução sólida

(apresentando uma única fase).

Em relação aos precursores perovskitas misturados em  $\text{SiO}_2$ , percebe-se a presença do halo amorfo, característico da sílica, e dos picos constituintes da fase perovskita, sem apresentar perda de cristalinidade.

#### 4.1.3. Fluorescência de raios X

Para determinação da composição química dos precursores perovskitas puros e misturados com  $\text{SiO}_2$ , com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0; 0,5; 1,0$ ), foram realizadas análises de FRX. Abaixo na Tabela 4.1 são mostrados os valores teóricos e os obtidos (reais), que expressam a porcentagem em massa dos elementos, através da análise química quantitativa dos elementos lantânio, níquel, cobalto e do silício.

Tabela 4.1 - Teores reais e teóricos dos elementos constituintes dos precursores perovskitas.

PRECURSORES	La		Ni		Co		Si	
	(% massa)		(% massa)		(%massa)		(% massa)	
	T	Real	T	Real	T	Real	T	Real
$\text{LaNiO}_3$	57	56	24	25	—	—	—	—
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	56	55	12	12	12	14	—	—
$\text{LaCoO}_3$	56	53	—	—	24	28	—	—
$\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$	20	19	8	8	—	—	30	32
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3/\text{SiO}_2$	20	15	4	3	4	4	30	36
$\text{LaCoO}_3/\text{SiO}_2$	20	18	—	—	8	9	30	32

Analisando-se os resultados obtidos, percebe-se que em geral as quantidades dos elementos presentes na estrutura perovskita apresentam valores teóricos relativamente próximos dos reais (experimentais), coerentes

com os resultados obtidos por Lima e Assaf (2007), indicando que os métodos de síntese (citrato) e mistura com  $\text{SiO}_2$  foram adequados para obtenção da estequiometria desejada.

#### 4.1.4. Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

Foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) de todas as amostras e da  $\text{SiO}_2$ . Abaixo, nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7, são mostradas respectivamente as micrografias das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ .

Analisando-se as micrografias é visível a diferença na morfologia e aglomeração das partículas, à medida que o Co é introduzido na estrutura perovskita. Na Figura 4.5 (a) e (b) percebe-se que a  $\text{LaNiO}_3$  apresenta-se em forma de lamelas e com muitas partículas pequenas aglomeradas. A perovskita  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ , na Figura 4.6 (a) e (b), apresenta variação na forma e tamanho das partículas, em relação à  $\text{LaNiO}_3$ . Na Figura 4.6 (a) é possível notar algumas regiões em forma de lamelas, que se assemelham à  $\text{LaNiO}_3$ , porém também nota-se a formação de cavidades (buracos) com indícios de poros. Fazendo uma ampliação de uma dessas cavidades, Figura 4.6 (b), nota-se a formação de partículas aglomeradas e uniformes, com forma levemente esférica que está relacionado ao método de síntese utilizado e que é característico da perovskita, uma vez que, ocorrem explosões dos nitratos durante as etapas de pré-calcinação e calcinação. Che e colaboradores (2010) ao sintetizarem catalisador baseado em Co e Ni também obtiveram partículas com morfologia semelhantes.

As micrografias da  $\text{LaCoO}_3$ , mostradas na Figura 4.7 (a) e (b), apresentam respectivamente partículas com formação de cavidades e aglomerados mais agregados, mais densos e aparentando ligeira sinterização, porém mantendo semelhança com a perovskita  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ .

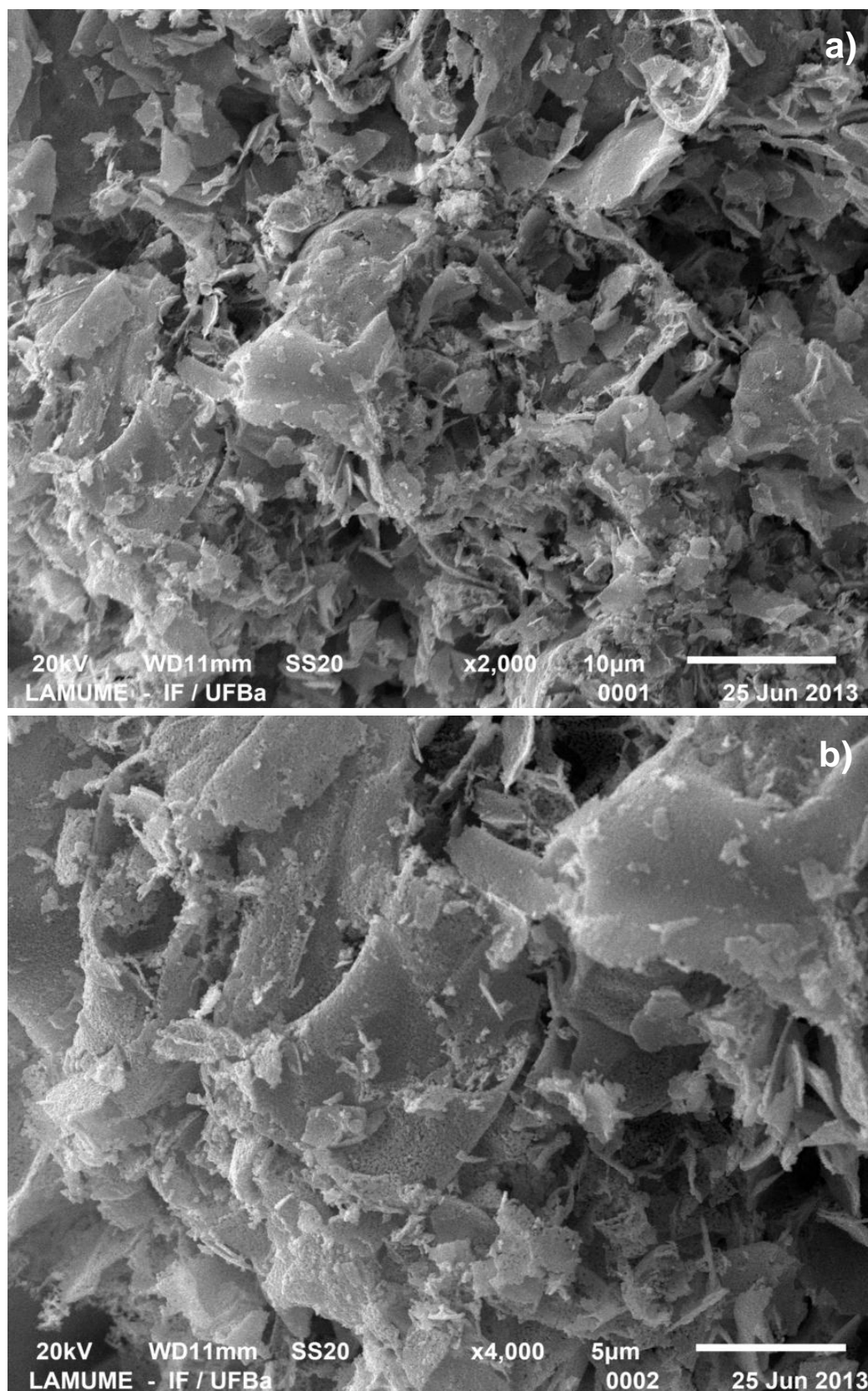


Figura 4.5 - Micrografia da perovskita  $\text{LaNiO}_3$ : a)  $\times 2000$  e b)  $\times 4000$

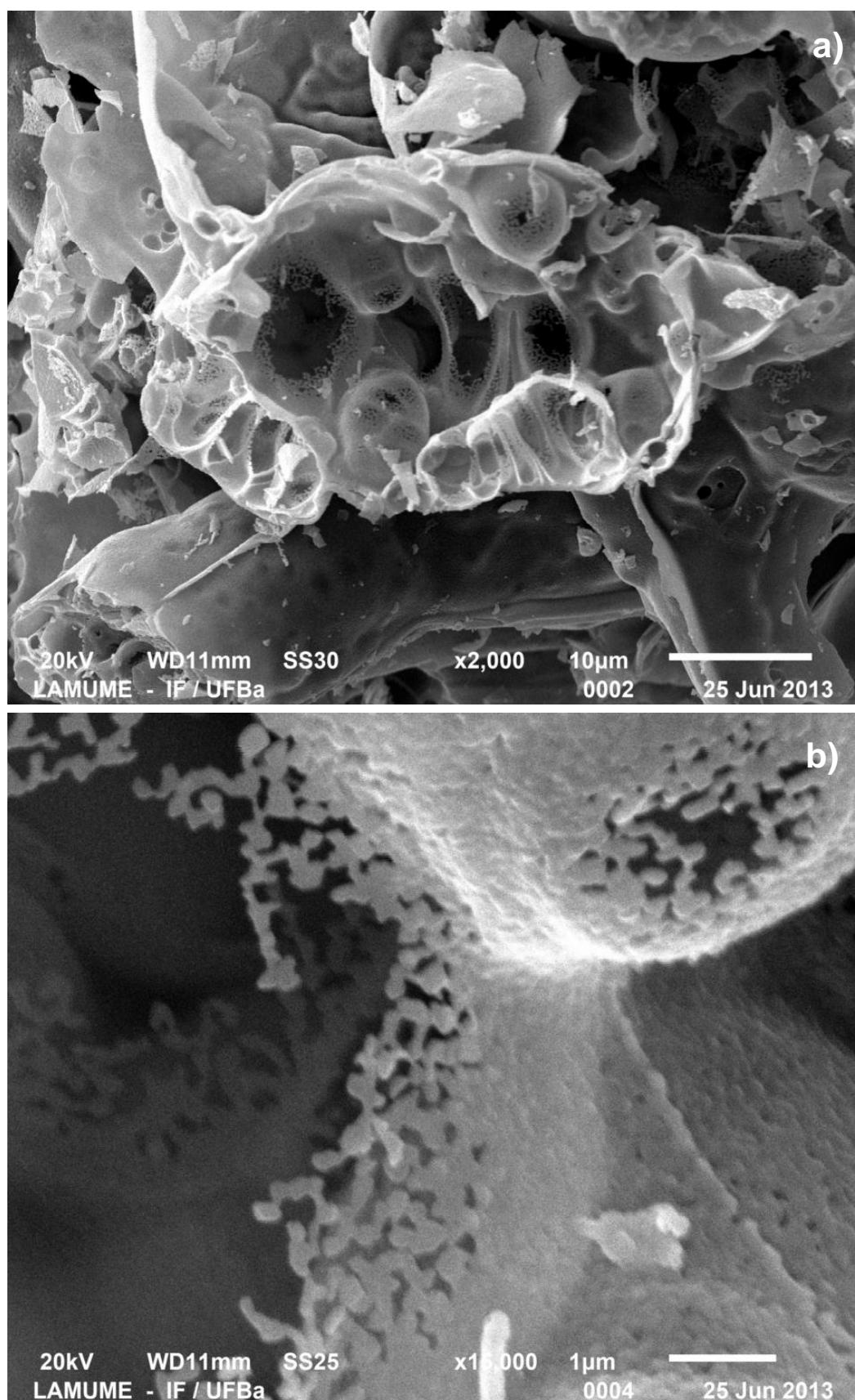


Figura 4.6 - Micrografias da perovskita  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ : a) x2000 e b) x15000



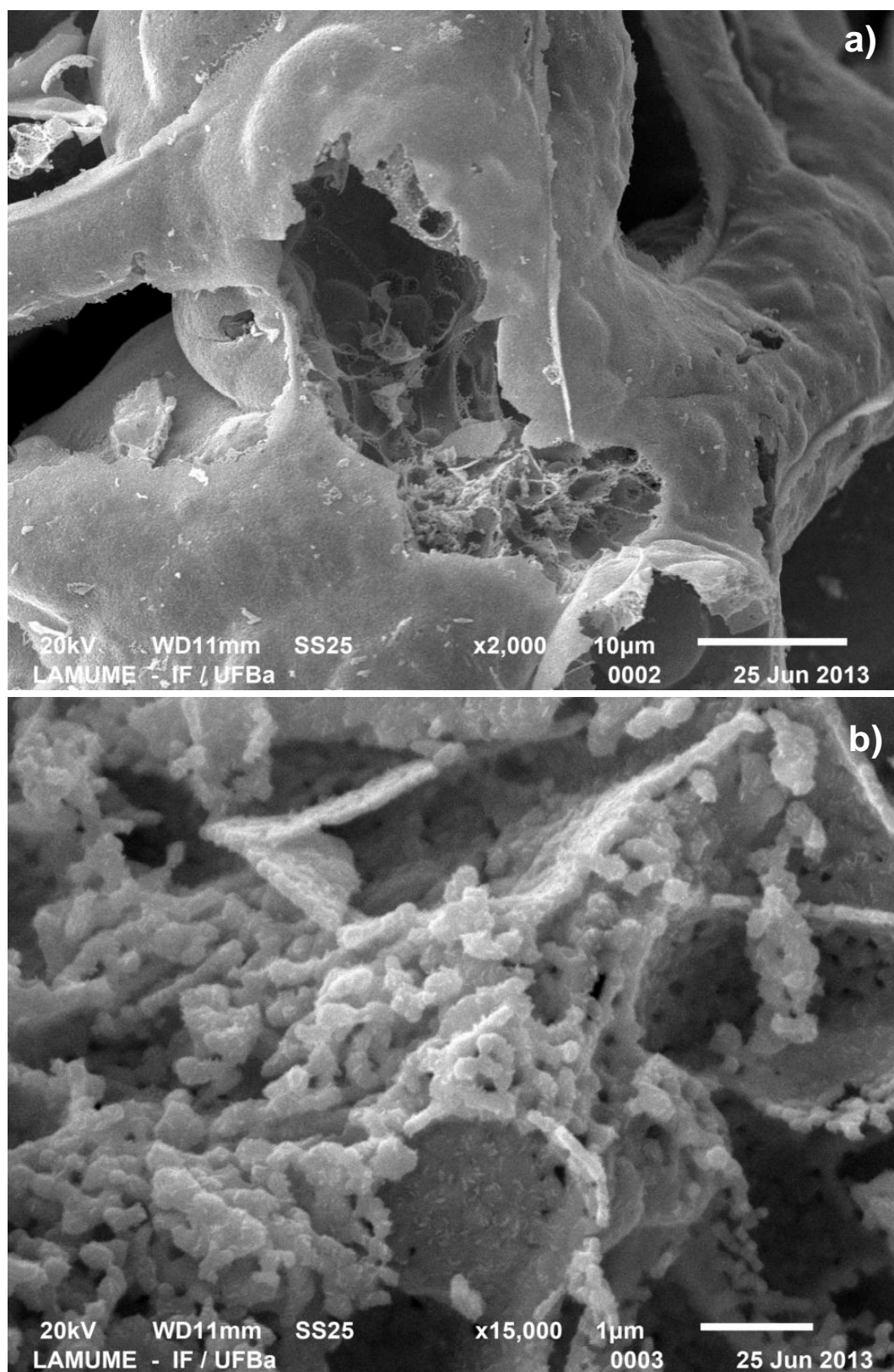


Figura 4.7 - Micrografias das perovskitas  $\text{LaCoO}_3$ : a) x2000 e b) x15000

Na Figura 4.8 (a) e (b) são mostradas micrografias do material óxido  $\text{SiO}_2$ . Observa-se a existência de partículas esféricas e porosas, como já esperado, porém apresentando partículas com tamanhos variados.

Na Figura 4.9 (a), a partir de uma baixa ampliação (200 vezes), tem-se uma visão geral de como as partículas de  $\text{LaNiO}_3$  estão misturadas à  $\text{SiO}_2$ . Não se percebe a forma esférica da  $\text{SiO}_2$ , indício de que a mesma deve estar recoberta com a perovskita. Já na Figura 4.9 (b) é possível identificar semelhanças com a  $\text{LaNiO}_3$ , indicando que após a mistura a forma da mesma foi mantida, o que já era esperado, visto que foi realizada uma mistura mecânica.

As micrografias da perovskita  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , mostrada na Figura 4.10 (a), mostra perfeitamente que a forma da mesma e as cavidades, observadas na amostra pura, foram mantidas, porém visualizando-se na micrografia com maior ampliação, Figura 4.10 (b), partículas mais aglomeradas e não uniformes e com algumas regiões mais esbranquiçadas.

As microscopias da  $\text{LaCoO}_3/\text{SiO}_2$ , mostradas na Figura 4.11 (a) e (b) apresentam-se de forma diferente da amostra pura, sem cavidades e recoberta com  $\text{SiO}_2$ , indício de aglomeração da mesma sobre a perovskita.

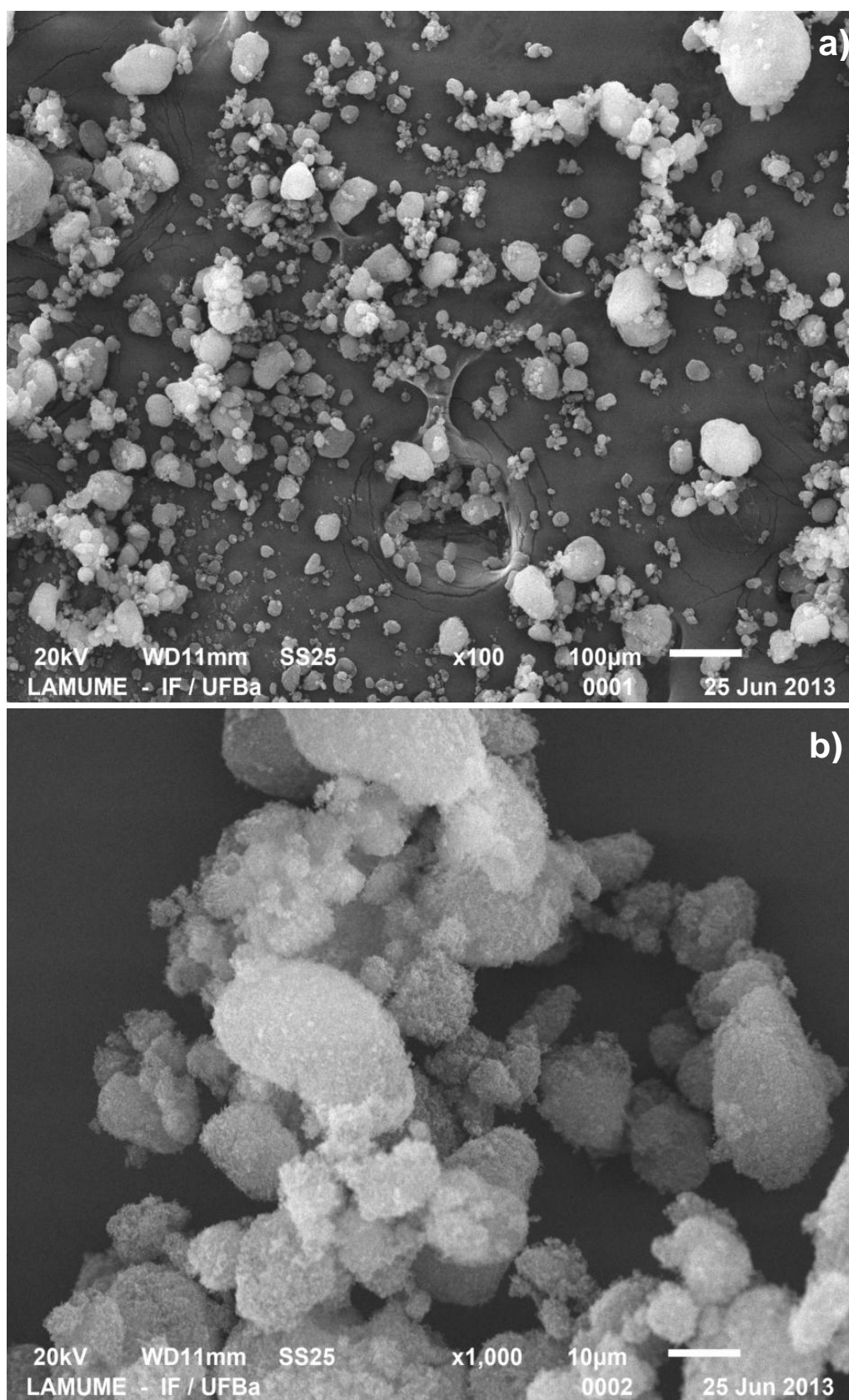


Figura 4.8 - Micrografias da  $\text{SiO}_2$ : a) x100 e b) x1000

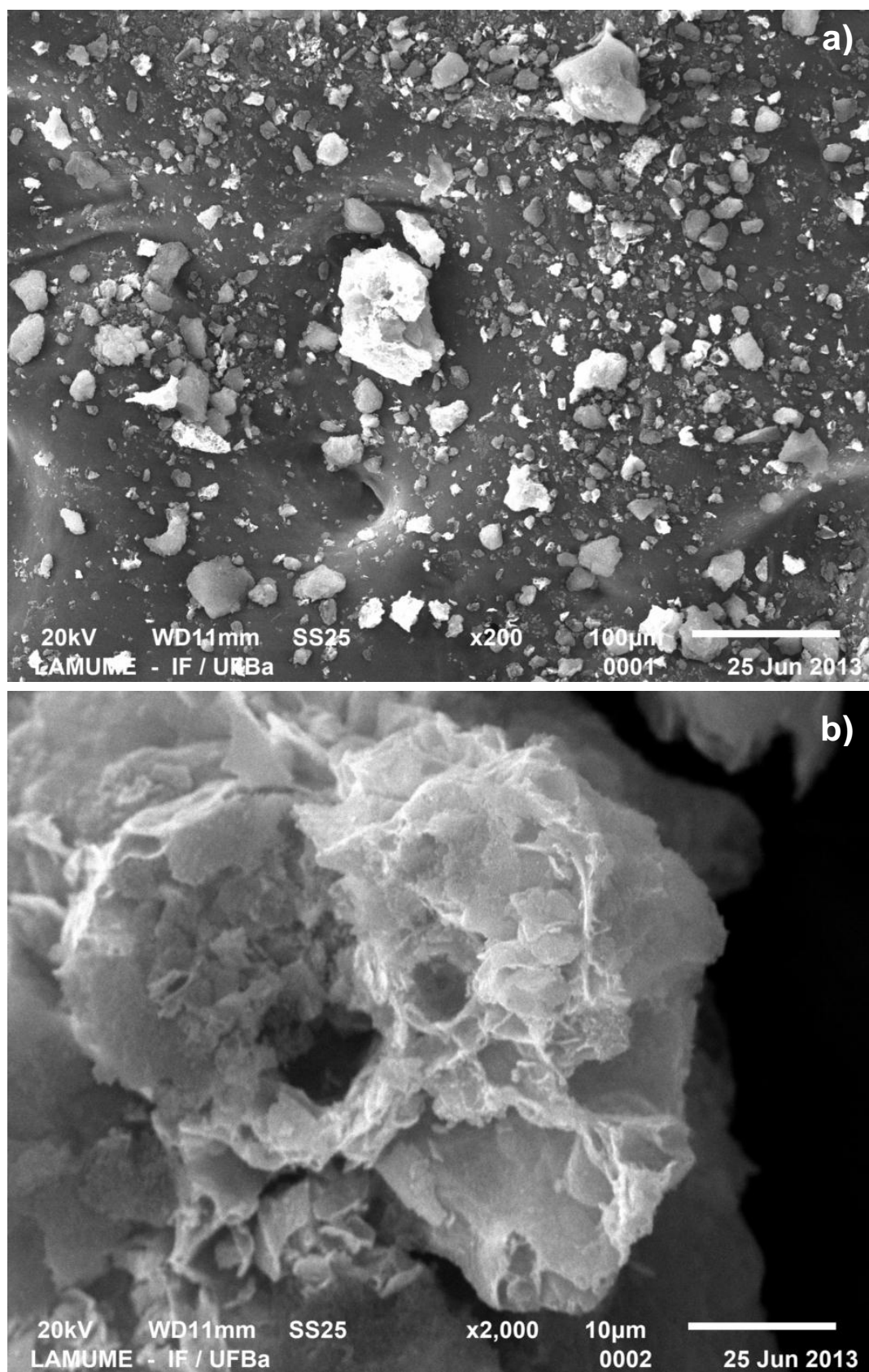


Figura 4.9 - Micrografias da perovskita  $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ : a) x200 e b) x2000

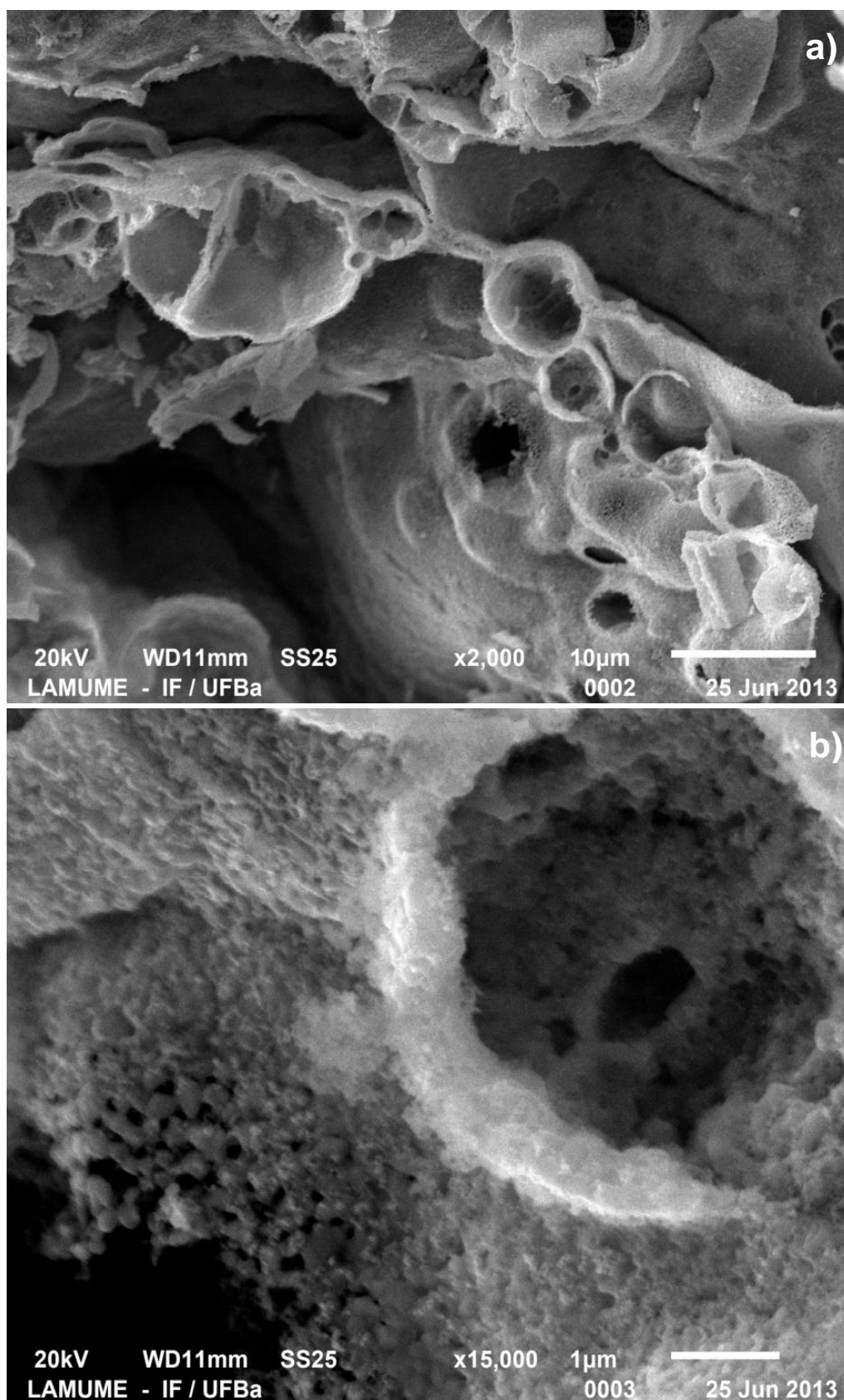


Figura 4.10 - Micrografias da perovskita  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3/\text{SiO}_2$ : a) x2000 e b) x15000

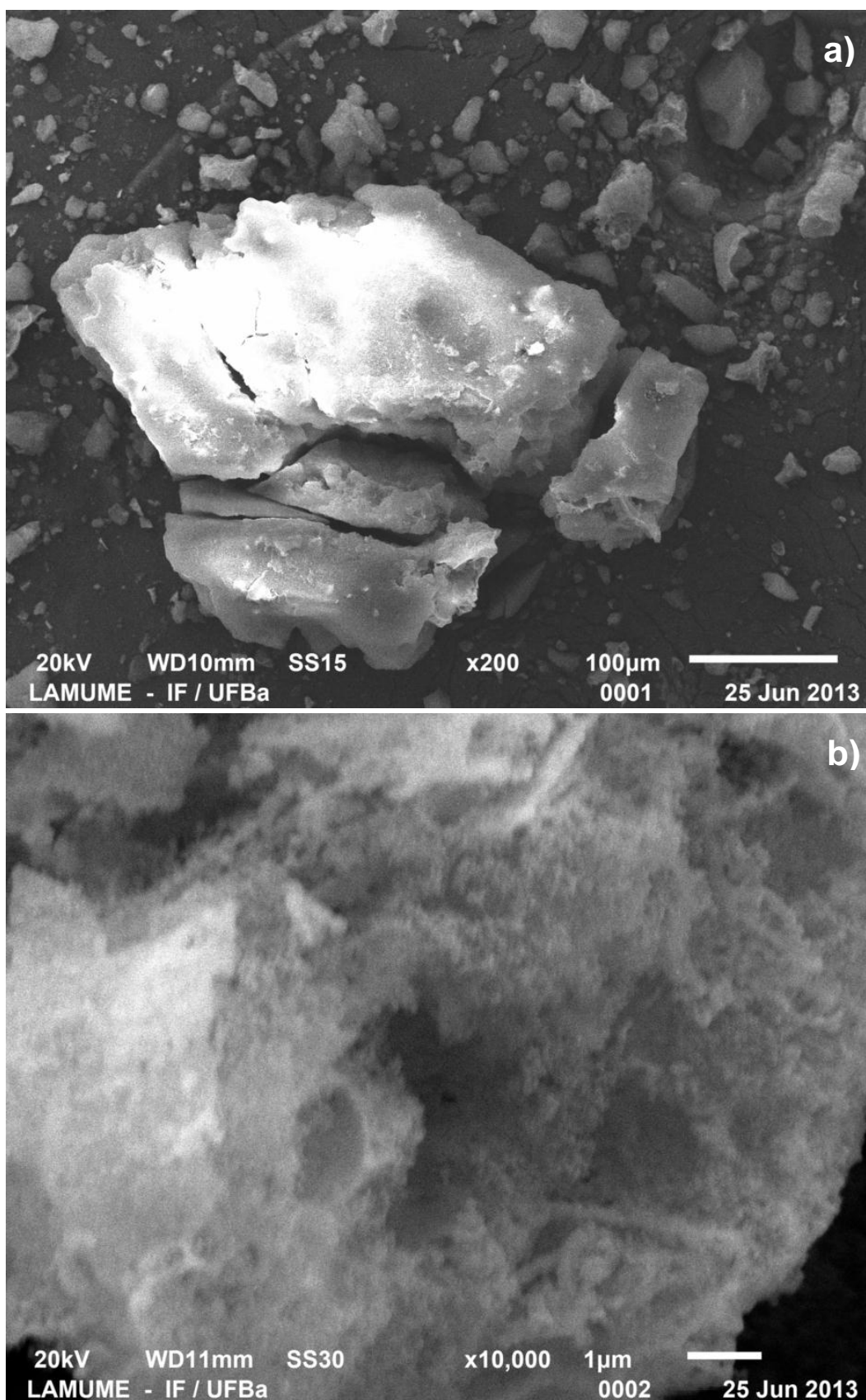


Figura 4.11 - Micrografias da perovskita  $\text{LaCoO}_3/\text{SiO}_2$ : a) x200 e b) x10000

#### 4.1.5. Área Superficial Específica (Método B.E.T.)

Todas as amostras e a  $\text{SiO}_2$ , foram submetidas à análise de área específica, utilizando-se o método B.E.T. As áreas obtidas são mostradas abaixo na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 - Áreas superficiais específicas dos precursores perovskitas e  $\text{SiO}_2$

AMOTRAS	ÁREA BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{LaNiO}_3$	3
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	2
$\text{LaCoO}_3$	3
$\text{SiO}_2$	183
$\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$	112
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3/\text{SiO}_2$	120
$\text{LaCoO}_3/\text{SiO}_2$	92

A partir da análise da Tabela 4.2 acima percebe-se que os precursores perovskitas puros apresentaram área específica menores que  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , o que já era esperado e é característico desse tipo de óxido misto, de acordo com resultados da literatura, como os obtidos por Valderrama e Goldwasser (2008). A substituição parcial do Ni pelo Co favoreceu a diminuição da área específica do material obtido, conforme já relatado na literatura (LIMA e ASSAF, 2007). Este fato pode estar relacionado à interação entre as espécies  $\text{Ni}^{3+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ . Em relação à substituição total do Ni pelo Co, não foi observada mudança na área específica, o que pode estar relacionado ao fato do Co e Ni apresentarem raios atômicos próximos.

A  $\text{SiO}_2$  ao ser misturada com os precursores perovskitas apresentou perda considerável de área específica, indício de que houve uma mistura íntima entre as mesmas. Essa perda de área do material óxido  $\text{SiO}_2$  também pode estar relacionado ao método de síntese utilizado, visto que, após mistura das perovskitas com  $\text{SiO}_2$ , o material obtido foi novamente calcinado, o que pode ter

favorecido à sinterização do mesmo e obstrução de alguns poros, porém não impedindo a obtenção de mistura com área mais elevada que o precursor puro.

#### 4.1.6. Redução à Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>)

A redutibilidade das espécies presente nos precursores perovskitas puros e misturados com SiO<sub>2</sub>, com composição LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x= 0,0; 0,5; 1,0) e da SiO<sub>2</sub> foi acompanhada através da redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>). Nas Figuras 4.12 e 4.13 são mostrados os perfis de TPR-H<sub>2</sub> das perovskitas puras e da SiO<sub>2</sub> e misturadas em sílica respectivamente. Todos os TPR de H<sub>2</sub> foram realizados até 1000°C, porém a Figura 4.12 mostra o perfil até 870°C, devido à instabilidade do equipamento durante as análises.

Na Figura 4.12 abaixo, analisando-se o perfil de TPR-H<sub>2</sub> do precursor perovskita LaNiO<sub>3</sub> (X=0,0), é possível observar dois grandes picos de redução e também a presença de um ombro após o primeiro pico de redução.

Segundo estudos de redução *in situ* das perovskitas LaNiO<sub>3</sub> e LaCoO<sub>3</sub> realizados por Lima (2002, apud Lima e Assaf, 2007), Valderrama e Goldwasser (2005), Valderrama, Kiennemann e Goldwasser (2008), a estrutura perovskita, inicialmente, não é destruída totalmente, havendo formação de espécie intermediária antes do metal (sítio B) ser obtido na forma metálica. Dessa forma, pode-se dizer que o primeiro pico de redução da LaNiO<sub>3</sub>, em torno 333°C, está relacionado à redução das espécies Ni<sup>3+</sup> a Ni<sup>2+</sup> e corresponde a formação da fase La<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Reação 32. Esta fase desaparece em torno de 509°C, onde surge o segundo pico de redução, equivalente à redução das espécies Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>0</sup> e aparecimento da fase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sobre a qual as espécies Ni<sup>0</sup> se mantêm depositadas, como mostrada na Reação 33. O ombro observado em torno de 376°C pode ser atribuído à redução da fase NiO, mostrada na Reação 34, que não foi detectada por DRX, provavelmente por estar presente em pequena quantidade.



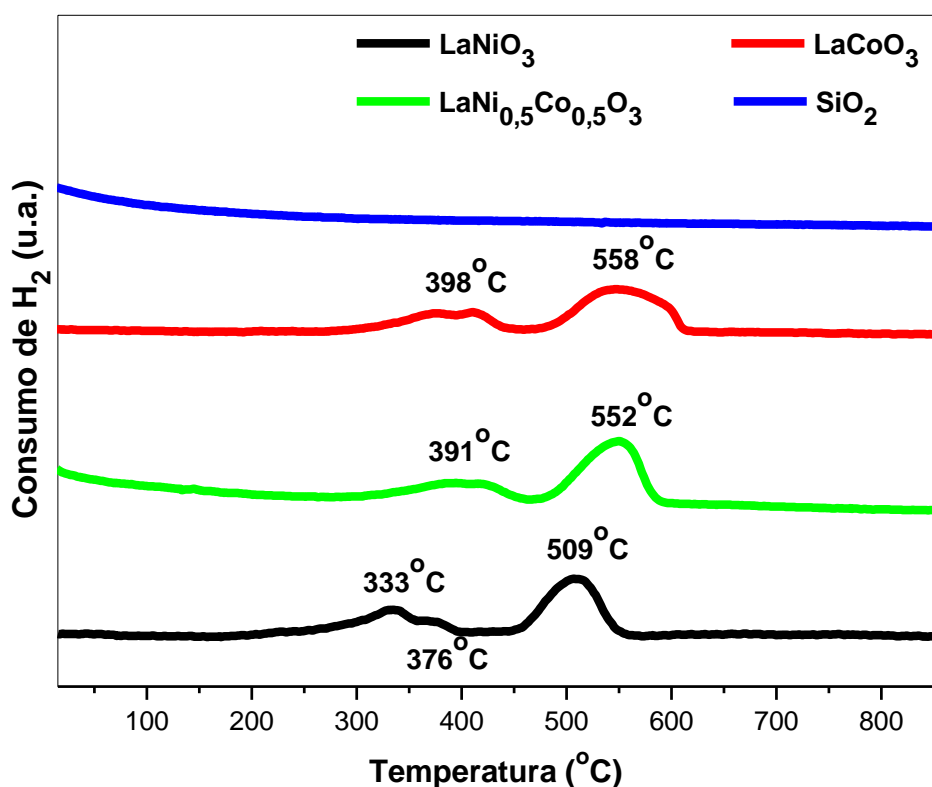
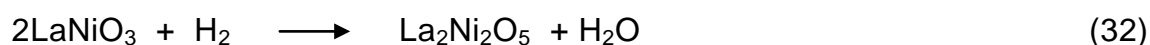


Figura 4.12. Perfis de TPR-H<sub>2</sub> das perovskitas com composição LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (X=0,0; 0,5; 1,0) e do suporte SiO<sub>2</sub>.



O perfil de TPR-H<sub>2</sub> do precursor perovskita LaCoO<sub>3</sub> (x=1,0), mostrado na Figura 4.12, também apresenta dois picos de redução. O primeiro pico, em torno de 398°C, trata da redução da fase LaCoO<sub>3</sub> e aparecimento das fases intermediárias La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> e CoO, constituídas por espécies Co<sup>2+</sup>. Nesta primeira etapa de redução a estrutura perovskita ainda não foi totalmente destruída. Esta destruição ocorre com o surgimento do segundo pico de redução em 558°C, com a formação da fase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sob a qual a espécie Co<sup>0</sup> se mantém depositada. As etapas equivalentes às reduções da LaCoO<sub>3</sub> foram mostradas nas Reações 29,

30 e 31, de acordo com estudos realizados por Tejuca e Fierro (1989), Sis, Wirtz e Sorenson (1973, apud Eengelmann-Pirez, Granger e Leclercq, 2005).

O perfil de TPR- $H_2$  da perovskita  $LaNi_{0,5}Co_{0,5}O_3$ , parcialmente substituída por Co, mostrado acima na Figura 4.12, também apresenta dois picos de redução. O primeiro pico em torno de  $391^\circ C$  está relacionado à redução das espécies  $Ni^{3+}$  e  $Co^{3+}$  às espécies  $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$ . Por sua vez, o segundo pico ocorre em torno de  $552^\circ C$ , com a redução das espécies  $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$  às espécies  $Ni^0$  e  $Co^0$ , juntamente com o aparecimento da fase  $La_2O_3$ , sobre a qual os metais estão dispersos. Em temperaturas acima de  $870^\circ C$  não foi observado nenhum pico de redução em todas as amostras. Em relação à  $SiO_2$ , não foi observado nenhum pico de redução ao longo da análise, indicando que a mesma é estável nessa faixa de temperatura.

Na Figura 4.13 abaixo, pode-se observar os picos de redução das perovskitas com composição  $LaNi_{1-x}Co_xO_3/SiO_2$  ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ).

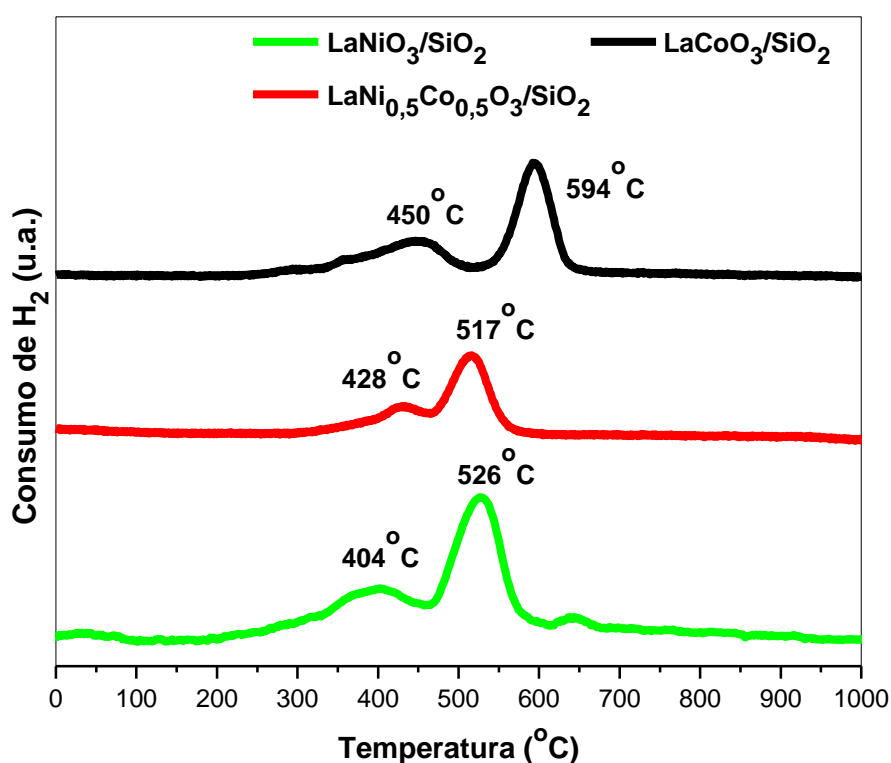


Figura 4.13. Perfis de TPR- $H_2$  das perovskitas com composição  $LaNi_{1-x}Co_xO_3/SiO_2$  ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ).

Os perfis de redução são muito semelhantes aos dos precursores puros, mostrados na Figura 4.12, apresentando dois picos de redução, porém ambos os picos das perovskitas misturadas com  $\text{SiO}_2$  indicam redução em temperaturas mais elevadas que os respectivos picos das perovskitas puras, exceto o da perovskita parcialmente substituída, que apresentou segundo pico de redução em temperatura um pouco mais baixa. Uma vez que as perovskitas não foram suportadas na  $\text{SiO}_2$ , estão só intimamente misturadas, devido ao método utilizado no preparo da mistura, não se pode relacionar esse aumento de temperatura à interação metal-suporte. Provavelmente esse aumento de temperatura pode estar relacionado à quantidade de massa utilizada, visto que, nos precursores misturados com  $\text{SiO}_2$  foi utilizada massa maior do que nos puros, para manter as mesmas quantidades de fase ativa.

## 4.2. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

### 4.2.1. Reação superficial a Temperatura Programada com Alimentação de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ (TPSR)

As análises de reação superficial à temperatura programada (TPSR) dos precursores perovskitas puros e misturados com  $\text{SiO}_2$ , de composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ) foram realizadas em duas condições de fluxos dos reagentes ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ ) e quantidades de massa utilizadas mostradas na Tabela 3.2.

Nas Figuras 4.14 e 4.15 são mostrados os perfis de TPSR das perovskitas puras e misturadas com  $\text{SiO}_2$ , respectivamente, realizadas sob fluxo de reagentes de  $40\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$ ,  $20\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  e  $20\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{O}_2$  e massa de catalisador de acordo com a condição 1 (Tabela 3.2).

Analisando-se a Figura 4.14 é possível perceber o consumo dos reagentes utilizados na Oxi- $\text{CO}_2$  reforma do metano ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ ) e formação dos produtos ( $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ).

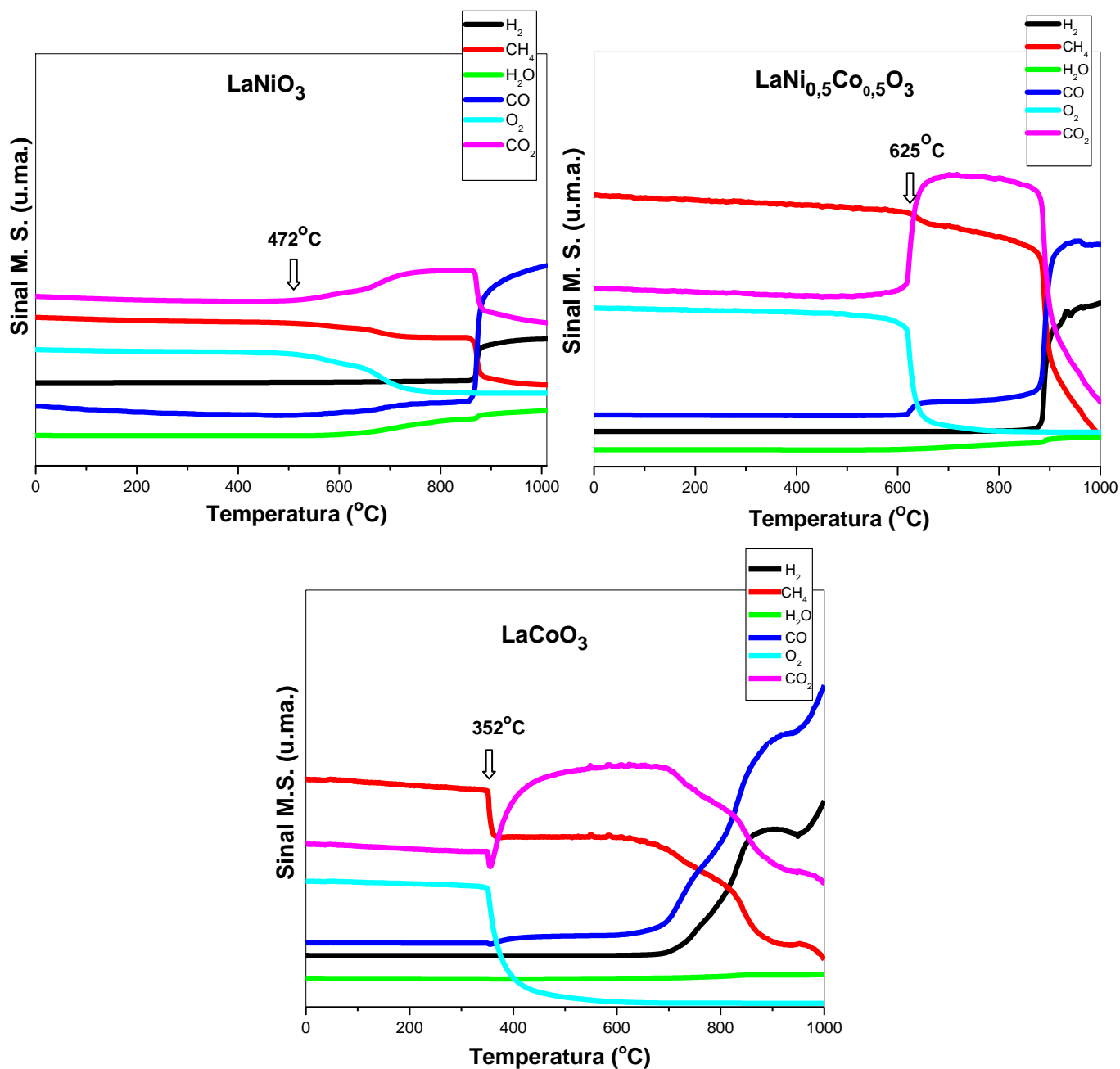


Figura 4.14. Perfis de TPSR das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ). Fluxo de reagentes:  $40\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$ ,  $20\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  e  $20\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ .

Inicialmente é visível a ocorrência das reações de combustão (parcial e completa) do  $\text{CH}_4$ , com formação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . A  $\text{LaCoO}_3$  foi o precursor que apresentou consumo dos reagentes em menor temperatura ( $352^\circ\text{C}$ ) e a

$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  em maior temperatura ( $625^\circ\text{C}$ ). Nos três catalisadores a formação de CO ocorre simultaneamente ao consumo dos reagentes, porém a formação de  $\text{H}_2$  só ocorre em temperaturas mais elevadas, sendo que a  $\text{LaCoO}_3$  apresentou formação de  $\text{H}_2$  em temperatura mais baixa, menor que  $700^\circ\text{C}$ , que os demais catalisadores (acima de  $800^\circ\text{C}$ ). Essa formação mais rápida de CO em relação ao  $\text{H}_2$  pode ser atribuída à ocorrência da reação de oxidação incompleta do  $\text{CH}_4$ , mostrada na Reação 12, ou o  $\text{H}_2$  pode estar sendo produzido, em pequena quantidade, e consumido imediatamente para redução dos sítios metálicos que já tenham sido reoxidados ao longo da análise.

Em relação aos catalisadores misturados em sílica, na Figura 4.15 são mostrados os perfis de TPSR. Analisando-os, percebe-se que os mesmos apresentaram comportamento semelhante, de consumo de reagentes e formação de produtos, às perovskitas puras. Por outro lado, as temperaturas de ignição foram maiores, o que pode estar relacionado à utilização de massa maior em relação às perovskitas puras.

Também foram realizados TPSR dos precursores perovskitas variando as condições de massa e fluxos de reagentes. Nas Figuras 4.16 e 4.17 são mostrados os perfis de TPSR das perovskitas puras e misturadas respectivamente, realizadas sob fluxo de reagentes de  $40\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$ ,  $20\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  e  $10\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{O}_2$  e massa de catalisador de acordo com a condição 2 (Tabela 3.2).

Analisando-se os perfis de TPSR na Figura 4.16, percebe-se que a variação no fluxo dos reagentes (sem excesso de  $\text{O}_2$ ) não modificou o perfil reacional, e o consumo dos reagentes e formação dos produtos ocorreram de forma semelhante aos dos TPSR mostrados na Figura 4.14. No entanto houve um leve aumento na temperatura de consumo inicial dos reagentes nos catalisadores  $\text{LaNiO}_3$  ( $487^\circ\text{C}$ ) e  $\text{LaCoO}_3$  ( $367^\circ\text{C}$ ), diferente da parcialmente substituída,  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ , que apresentou uma considerável diminuição de temperatura de ignição, de  $625^\circ\text{C}$  para  $432^\circ\text{C}$ . Em relação à formação de  $\text{H}_2$ , a  $\text{LaNiO}_3$  apresentou redução na temperatura de formação do mesmo, visto que a temperatura que antes era acima de  $850^\circ\text{C}$  passou para em torno de  $500^\circ\text{C}$ .

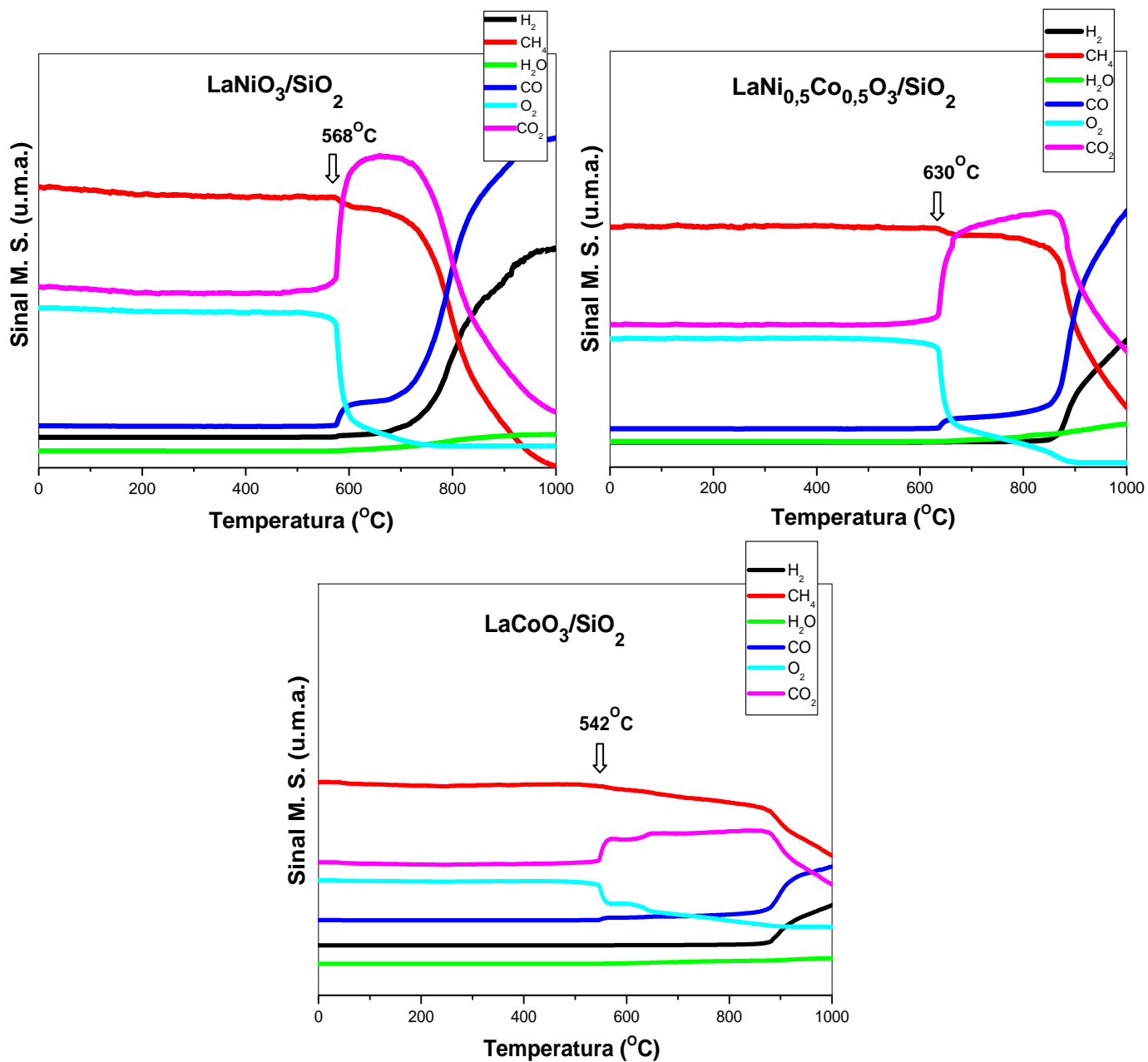


Figura 4.15. Perfis de TPSR das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ). Fluxo de reagentes de  $40\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$ ,  $20\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  e  $20\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ .

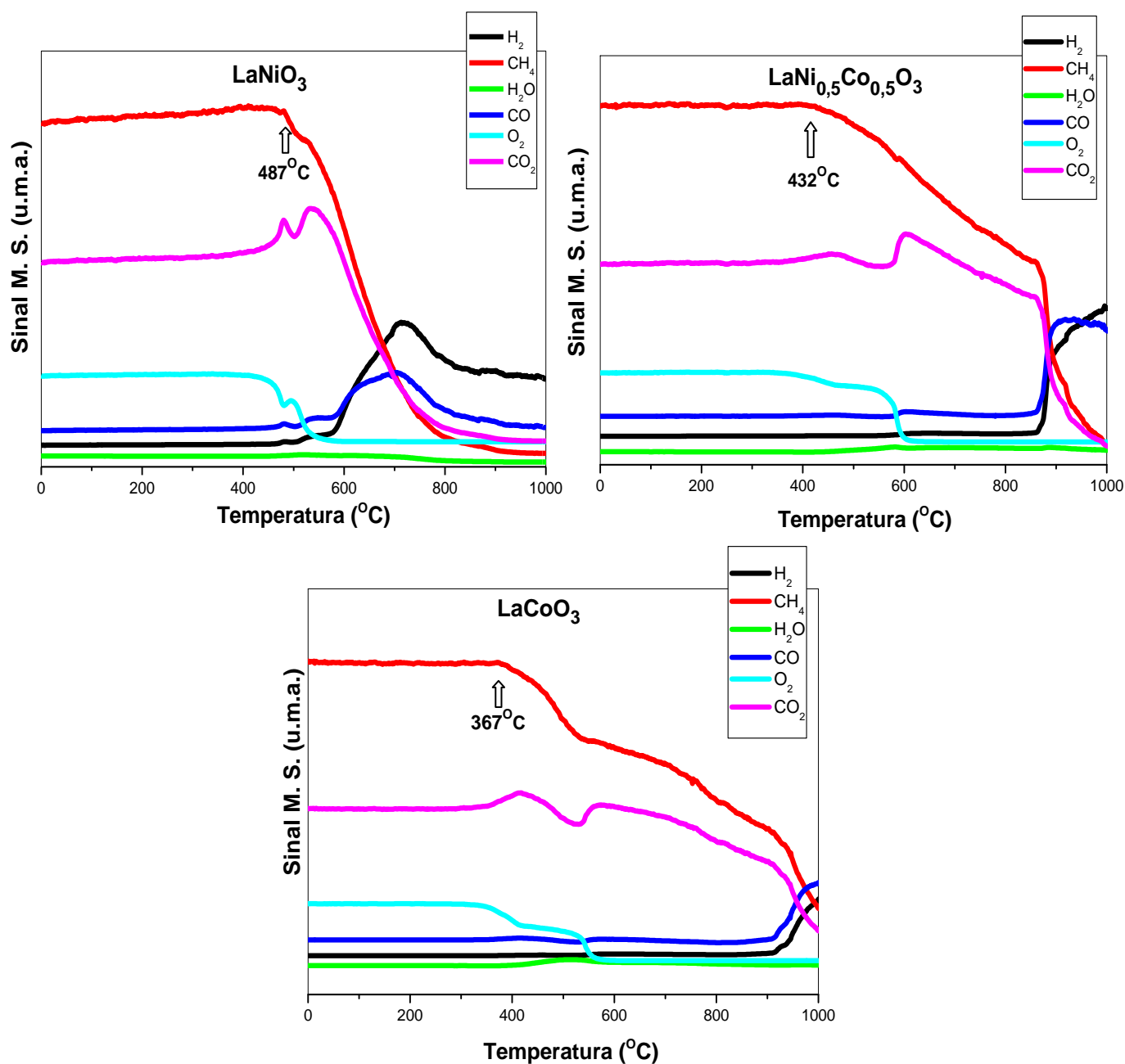


Figura 4.16. Perfis de TPSR das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ). Fluxo de reagentes de  $40\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$ ,  $20\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  e  $10\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ .

Os perfis de TPSR, na Figura 4.17, mostram o consumo dos reagentes e formação dos produtos para os catalisadores misturados com  $\text{SiO}_2$ . Percebe-se que as variações nas condições reacionais (fluxo dos reagentes e massa dos precursores) não modificaram o perfil reacional, e o consumo dos reagentes e

formação dos produtos ocorreram da mesma forma que nos TPSR mostrados na Figura 4.15. Houve redução na temperatura de consumo inicial dos reagentes para os catalisadores com Co e aumento para a  $\text{LaNiO}_3$ . Em relação à formação de  $\text{H}_2$ , a  $\text{LaNiO}_3$  apresentou redução na temperatura de formação do mesmo ( $600^\circ\text{C}$ ), em relação às condições anteriores, onde a formação começava em torno de  $700^\circ\text{C}$ .

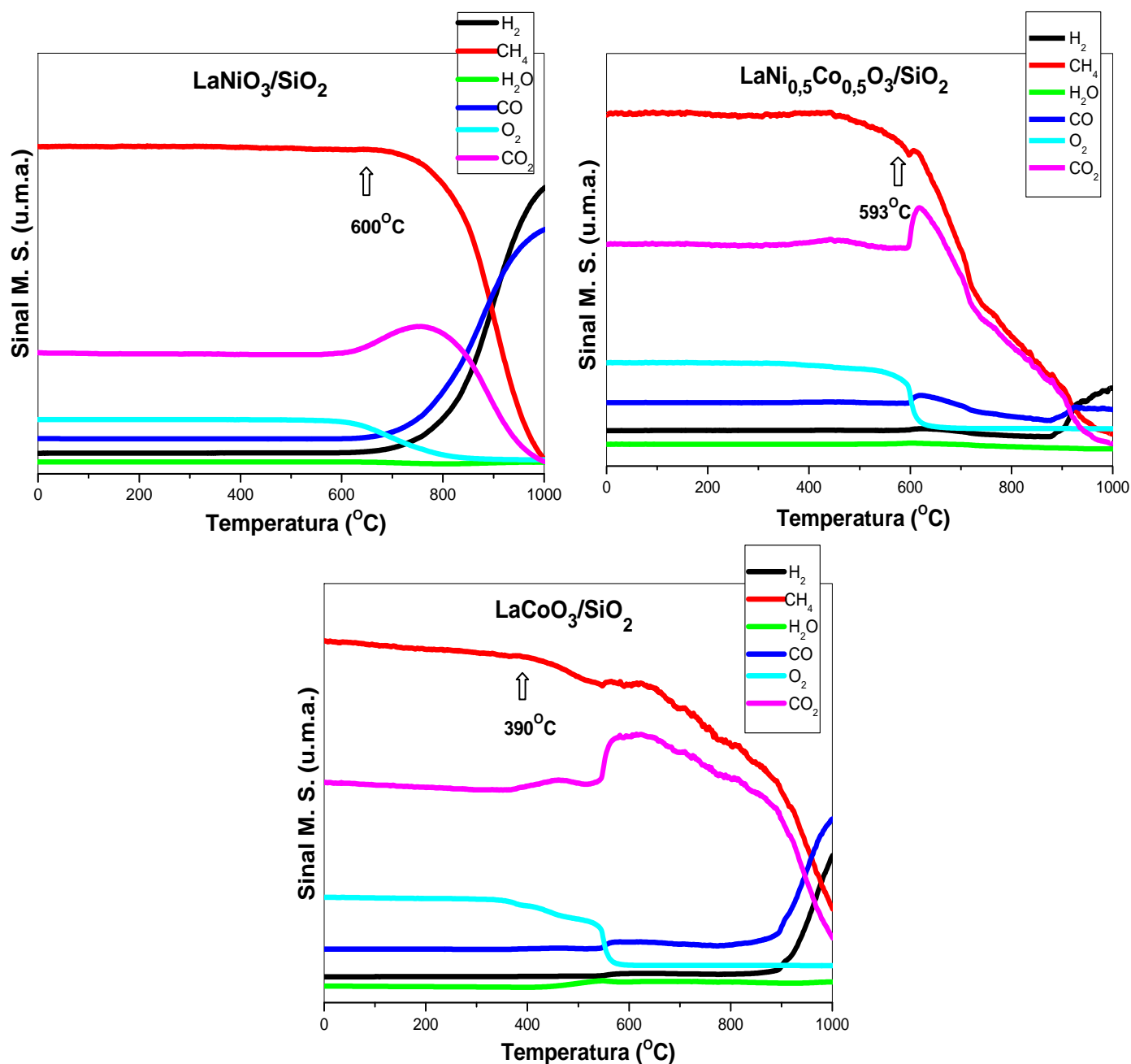


Figura 4.17. Perfis de TPSR das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ). Fluxo de reagentes de  $40\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$ ,  $20\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  e  $10\text{mLmin}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ .



Comparando-se as Figuras 4.16 e 4.17 nota-se que a mistura com  $\text{SiO}_2$  favoreceu um aumento na temperatura de ignição das mesmas, que pode estar relacionado à quantidade de massa e fluxo de  $\text{O}_2$  utilizados. A formação de  $\text{H}_2$  ocorreu em temperaturas muito próximas, exceto para a  $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ , que apresentou formação de  $\text{H}_2$  em temperatura maior que a  $\text{LaNiO}_3$ , em torno de  $700^\circ\text{C}$ .

## 4.2.2. Testes Catalíticos

### 4.2.2.1 Reação Homogênea

Para avaliação do efeito que a utilização dos sistemas catalíticos obtidos a partir dos precursores perovskitas pode proporcionar na Oxi- $\text{CO}_2$  reforma do  $\text{CH}_4$ , foi realizada uma reação homogênea (sem catalisador) em função da temperatura, mostrada abaixo na Figura 4.18. Percebe-se que a conversão do  $\text{CH}_4$  permanece praticamente constante de  $400^\circ\text{C}$  até próximo de  $800^\circ\text{C}$  (próxima de 16%), temperatura na qual se inicia aumento na conversão do mesmo. Para análise do efeito catalítico, foi escolhida a temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , e os fluxos dos gases reagentes foram mantidos.

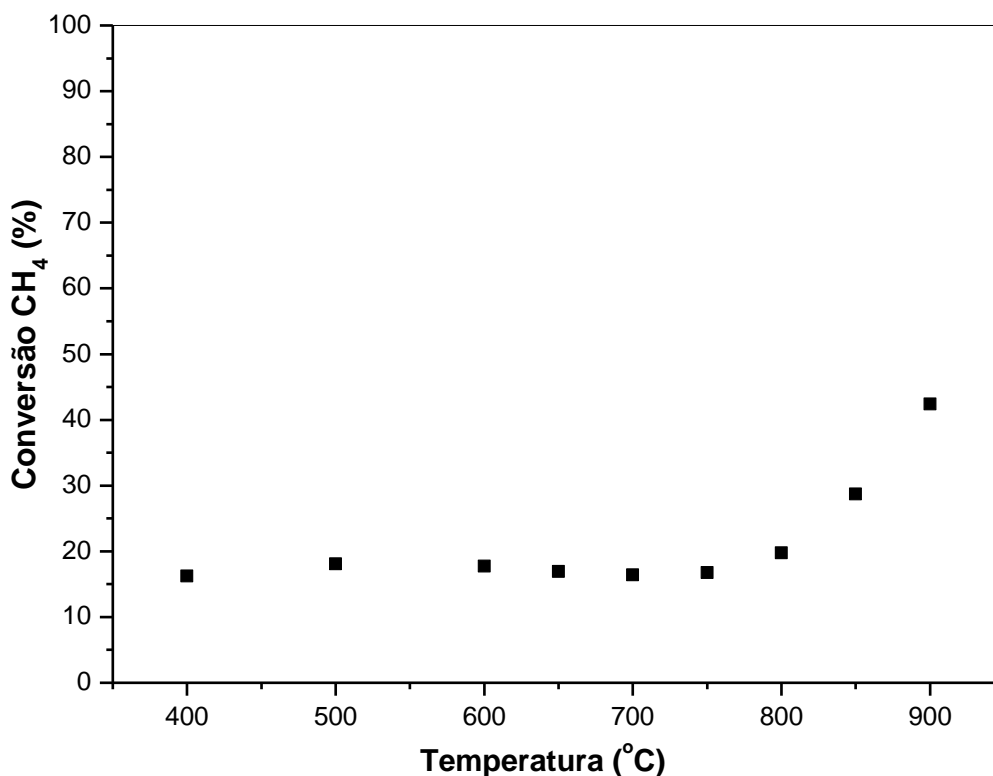


Figura 4.18. Reação Homogênea de Conversão do CH<sub>4</sub> em função da temperatura. Fluxo de reagentes de 40mLmin<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub>, 20mLmin<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> e 10mLmin<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>.

#### 4.2.2.2. Testes Catalíticos Preliminares

Os testes catalíticos preliminares, com duração de 8h, dos precursores perovskitas puros e misturados em SiO<sub>2</sub>, de composição LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (X=0,0; 0,5; 1,0) são mostrados abaixo na Figura 4.19. Analisando-a, percebe-se que todos os precursores catalíticos mostraram-se ativos para a reação, ou seja, apresentaram conversão do CH<sub>4</sub> superior à reação homogênea, mostrada na Figura 4.18, como já esperado, exceto para os totalmente substituídos por Co, que apresentaram conversões máximas próximas de 15%. Por sua vez, os precursores sem Co apresentaram resultados de conversão mais significativos que os demais (próximo a 80%), indicando que a substituição do níquel pelo cobalto proporcionou considerável perda de atividade, à medida que o mesmo é

introduzido na estrutura perovskita, comportamento já observado por Lima e Assaf (2007) na reforma seca do metano. Em relação aos precursores misturados com  $\text{SiO}_2$ , observou-se diminuição na conversão do  $\text{CH}_4$ , exceto para a  $\text{LaCoO}_3$ , que apresentou conversão ligeiramente superior à amostra pura. Apesar da  $\text{LaNiO}_3$  inicialmente apresentar conversão menor (32%), quando comparada à misturada com  $\text{SiO}_2$  (51%), ao longo da reação, a mesma apresentou ganho em atividade, mostrando-se precursor tão promissor para a Oxi- $\text{CO}_2$  do  $\text{CH}_4$  como a  $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ .

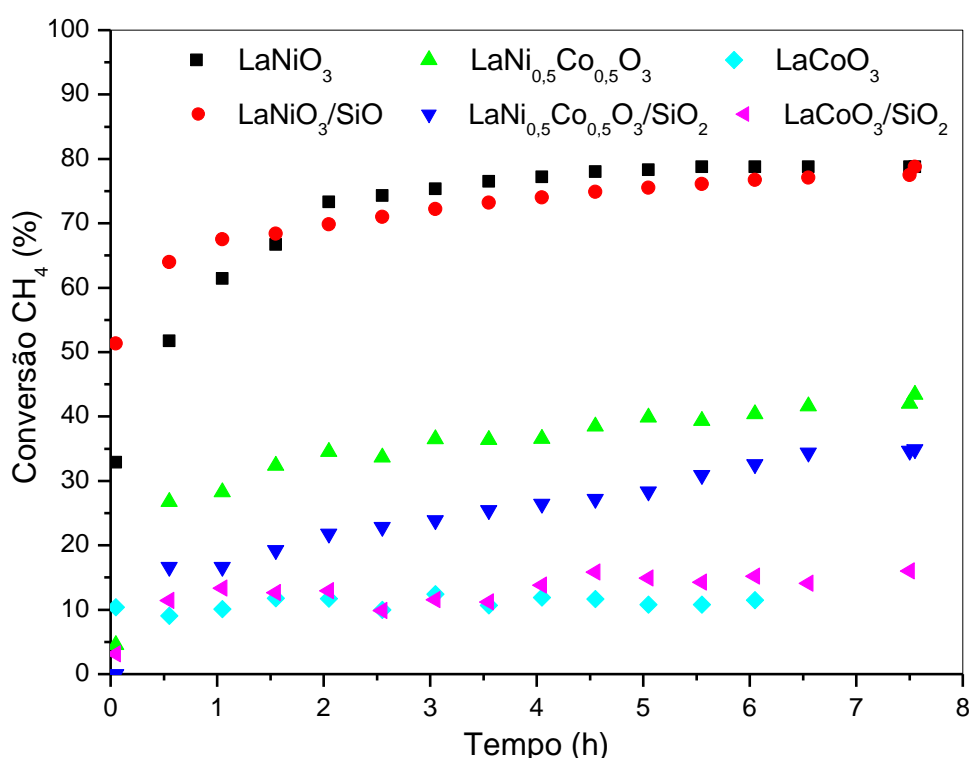


Figura 4.19. Conversão do  $\text{CH}_4$  em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em  $\text{SiO}_2$  com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ). Condições da reação:  $750^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$ ,  $m=114,20\text{mg}$  (catalisador + quartzo),  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 1:0,4:0,3$ ,  $[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 2,5$ .

As seletividades a  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  são mostradas na Figura 4.20, onde se percebe que os precursores não substituídos por  $\text{Co}$  apresentaram valores de seletividades a  $\text{H}_2$  próxima a 50%, consideravelmente maior que as parcialmente substituídas, que apresentaram valores máximos próximo de 15% ao longo da reação.

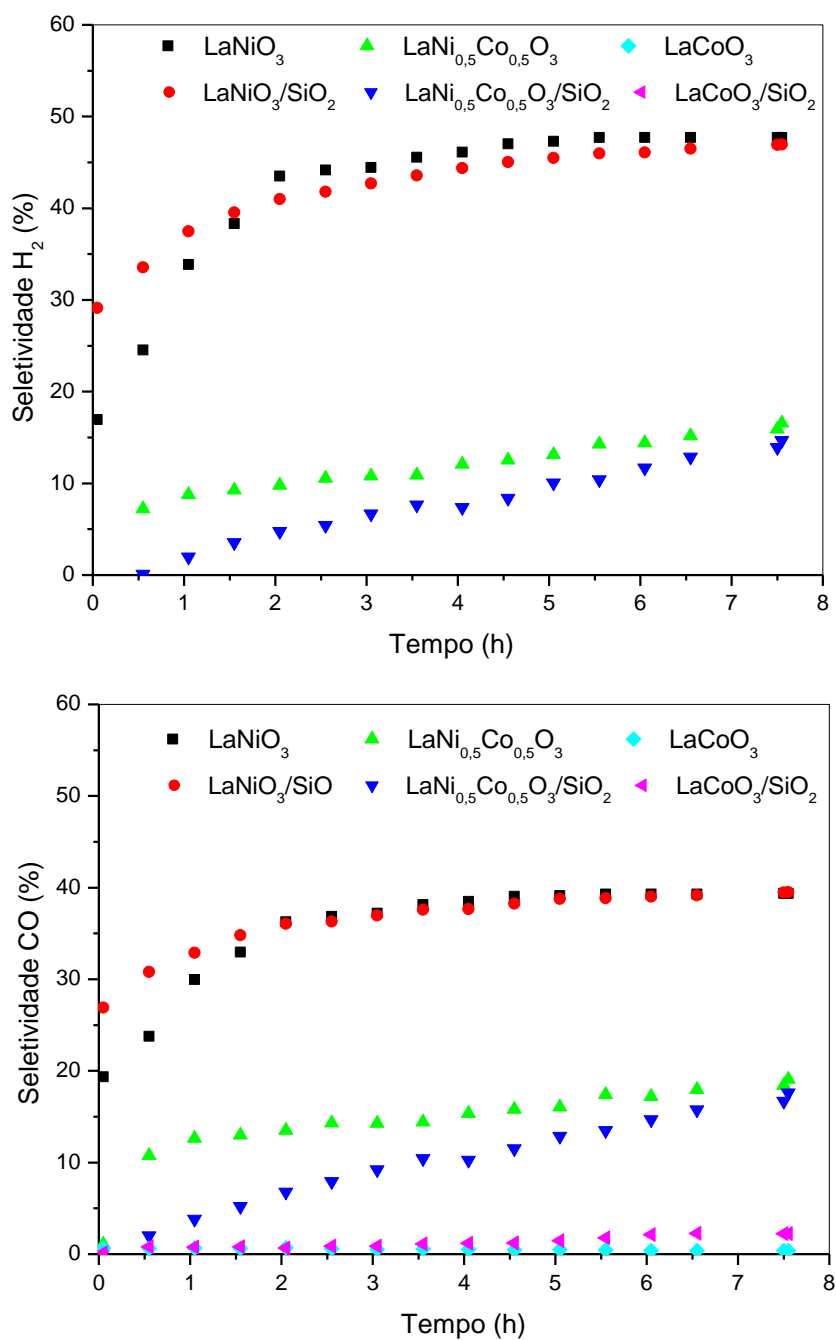


Figura 4.20. Seletividades a H<sub>2</sub> e CO em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em SiO<sub>2</sub>, com composição LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (X=0,0; 0,5; 1,0). Condições da reação: 750°C, 1atm, m=114,20mg (catalisador + quartzo), CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=1:0,4:0,3, [CH<sub>4</sub>]/[CO<sub>2</sub>] = 2,5.

O sistema sem Ni não apresentou seletividade para H<sub>2</sub> detectável no tempo de análise. Em relação à seletividade a CO, os precursores LaNiO<sub>3</sub> e LaNiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> também foram os que apresentaram maiores seletividades, próxima de 40%, visto que as parcialmente substituída apresentaram comportamento semelhantes à seletividade a H<sub>2</sub>, e as amostras sem Ni apresentaram valores insignificantes (próximo de zero).

Na Figura 4.21 é mostrada a razão H<sub>2</sub>/CO para todos os precursores, e percebe-se que a perovskita sem Co apresenta razão H<sub>2</sub>/CO em torno de 1,2, maior que a parcialmente substituída (próximo de 0,8) e bem próxima do esperado, de acordo com a estequiometria da reação mostrada na Reação 9 (FOO et al., 2010).

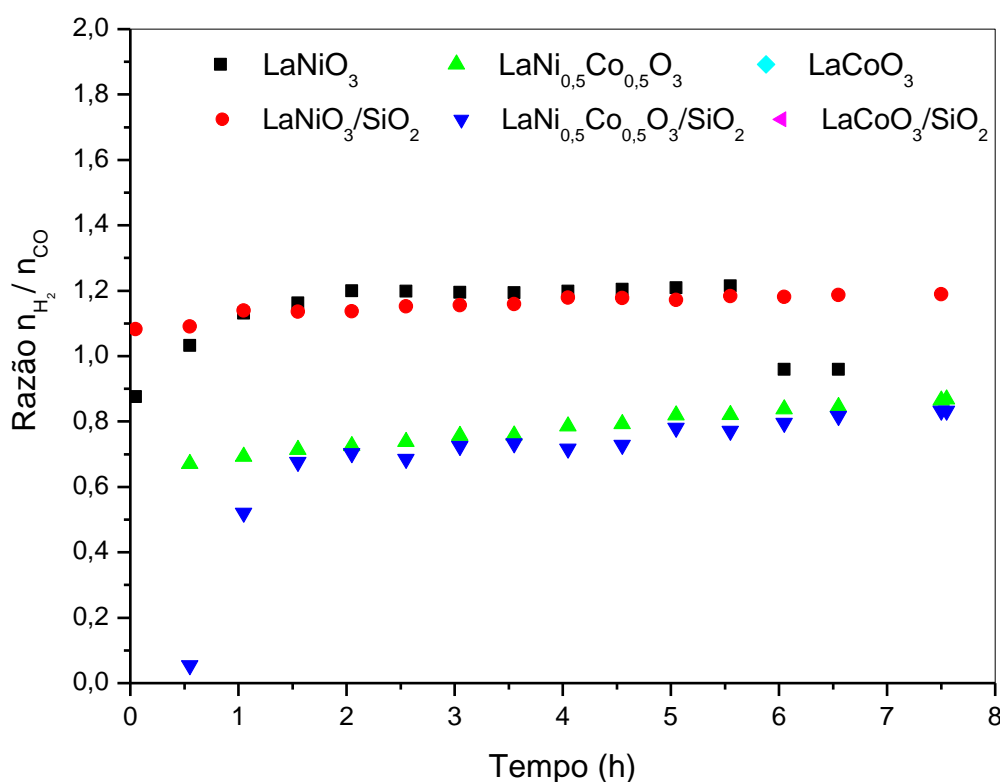


Figura 4.21. Razão H<sub>2</sub>/CO em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em SiO<sub>2</sub>, com composição LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (X=0,0; 0,5; 1,0). Condições da reação: 750°C, 1atm, m=114,20mg (catalisador + quartzo), CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=1:0,4:0,3, [CH<sub>4</sub>]/[CO<sub>2</sub>] = 2,5.

As amostras puras e com  $\text{SiO}_2$  apresentaram valores praticamente iguais de razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ , indicando que a mistura com  $\text{SiO}_2$  não propiciou aumento na seletividade à  $\text{H}_2$  ou pode ter contribuído mais para ocorrência de reação paralela, como a de deslocamento gás-água inversa, mostrada na Reação 10 por Foo e colaboradores (2010) e Choudhary e colaboradores (2006), uma vez que a mesma interage bem com a água. O precursor contendo somente Co não aparece no gráfico, devido ao fato de praticamente não apresentar seletividade à  $\text{H}_2$  e CO ao longo da reação.

#### 4.2.2.3. Testes Catalíticos de Longa Duração

Foram realizados testes catalíticos de 24h com os precursores com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $X=0,0; 0,5$ ), visto que, os mesmos foram os que apresentaram melhores desempenho.

A Figura 4.22 mostra a conversão do  $\text{CH}_4$  e seletividade a  $\text{H}_2$  e CO ao longo da reação. Todos os precursores apresentaram conversões consideráveis e crescentes de  $\text{CH}_4$  ao longo do teste, principalmente nas primeiras horas de reação, sendo que os precursores  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$  apresentaram perfis de conversão muito próximos entre si, e os com Co também apresentaram perfis semelhantes entre si. É visível também que os precursores com Co ainda não atingiram o equilíbrio, uma vez que, a conversão continua crescente no final do teste.

Em relação às seletividades à  $\text{H}_2$  e CO, percebe-se que todos os precursores apresentaram valores crescentes nas primeiras horas de reação, e que os precursores não substituídos por Co, puro e com  $\text{SiO}_2$ , apresentaram perfis semelhantes, com seletividades à  $\text{H}_2$  maiores que a CO, e com valores maiores que os precursores com Co. Já os precursores com Co, tanto o puro quanto o com  $\text{SiO}_2$ , apresentaram inicialmente seletividades à CO maiores que a  $\text{H}_2$ , mas ao longo da reação percebe-se que ambas as seletividades se igualaram.

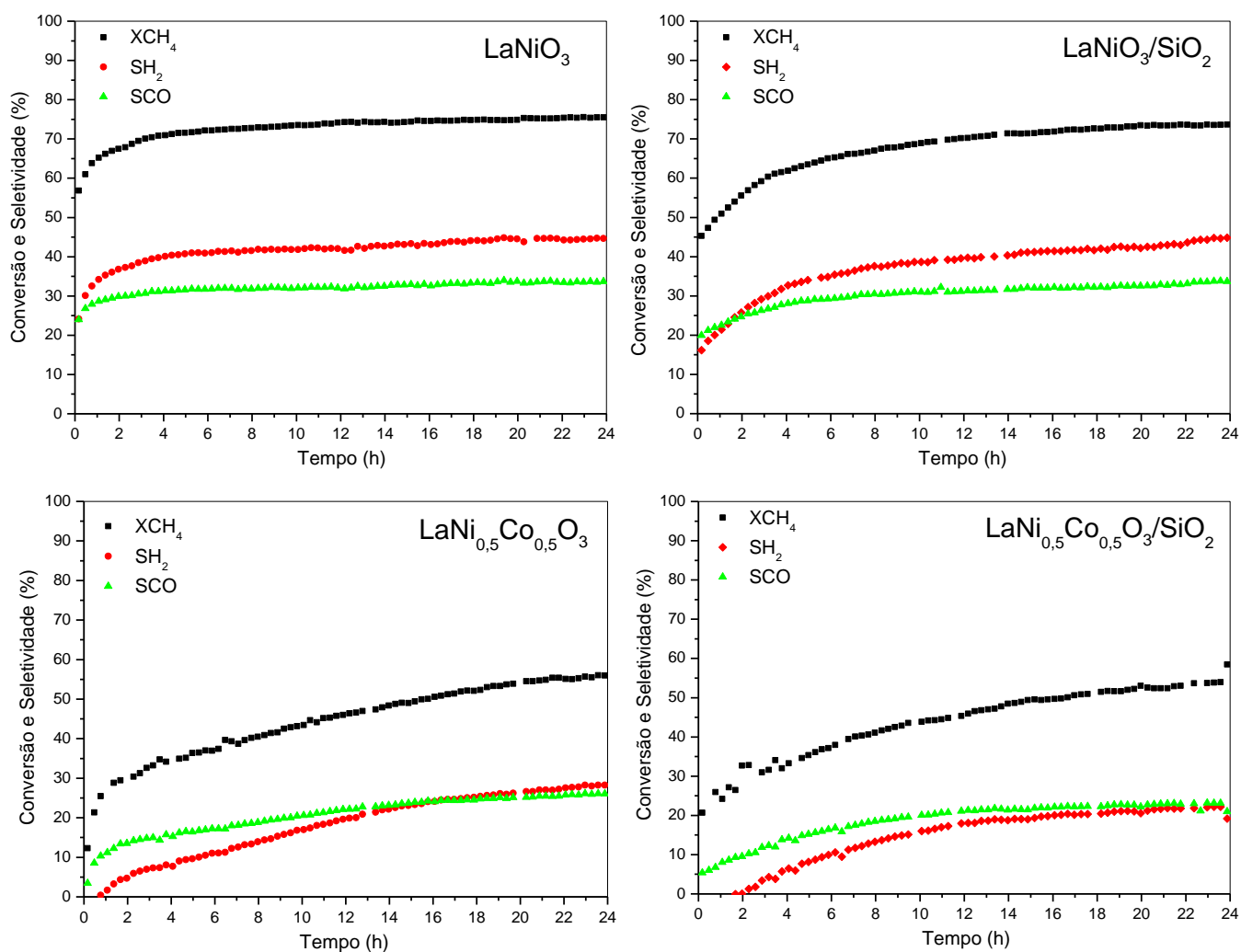


Figura 4.22. Conversão do CH<sub>4</sub> e Seletividades a H<sub>2</sub> e CO em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em SiO<sub>2</sub>, com composição LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (X=0,0; 0,5). Condições da reação: 750°C, 1atm, m=114,20mg (catalisador + quartzo), CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=1:0,4:0,3, [CH<sub>4</sub>]/[CO<sub>2</sub>] = 2,5.

As conversões de CH<sub>4</sub> de todos os precursores são mostradas na Figura 4.23.

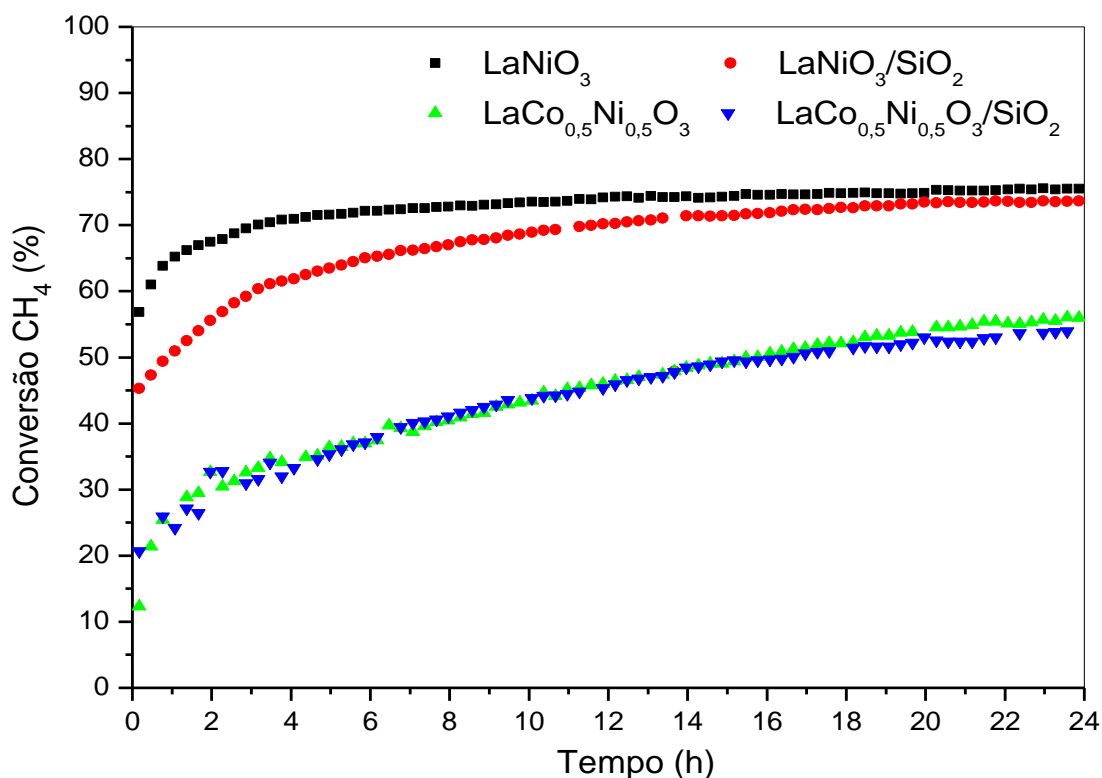


Figura 4.23. Conversão do CH<sub>4</sub> em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em SiO<sub>2</sub>, com composição LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (X=0,0; 0,5). Condições da reação: 750°C, 1atm, m=114,20mg (catalisador + quartzo), CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=1:0,4:0,3, [CH<sub>4</sub>]/[CO<sub>2</sub>] = 2,5.

Como já relatado anteriormente, as conversões de CH<sub>4</sub> apresentaram ganhos consideráveis ao longo da reação e os precursores sem Co, puro e com SiO<sub>2</sub>, em geral apresentaram conversões próximas e em torno de 75%, valores maiores que dos precursores com Co (valor máximo de 55%), indicando que à medida que o teor de níquel é diminuído, há perda significativa de atividade catalítica. Esse resultado está coerente, uma vez que a contribuição do Co na atividade é relativamente menor que a contribuição do Ni, propiciando dessa forma uma diminuição na atividade global à medida que o teor de Ni é diminuído, apesar de tanto o Ni quanto o Co constituírem a fase ativa e a quantidade total de sítios metálicos (Ni+Co) ser mantida. Essa contribuição menor na atividade catalítica do Co em relação ao Ni pode estar relacionada ao fato do Co apresentar tendência a ser oxidado em presença de oxigênio, do meio reacional,



contribuindo para perda de atividade, uma vez que, o mesmo é ativo em sua forma reduzida ( $\text{Co}^0$ ). Em relação à presença da  $\text{SiO}_2$ , observa-se que a  $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$  apesar de apresentar inicialmente conversão menor que a  $\text{LaNiO}_3$  (45%), ao longo da reação adquire ganho significativo, a ponto de obter conversão praticamente igual à  $\text{LaNiO}_3$ . Esse efeito positivo da presença da  $\text{SiO}_2$ , incremento na conversão do  $\text{CH}_4$ , não foi observado na amostra parcialmente substituída por Co, porém a mesma apresentou percentuais de conversão igual à amostra pura durante todo o tempo do teste catalítico.

As seletividades a  $\text{H}_2$  e CO de todos os precursores são mostradas na Figura 4.24. Analisando-a, percebe-se diferença no tempo de indução entre os precursores puros e misturados. Na seletividade a  $\text{H}_2$  é visível, no início da reação, a diferença na quantidade de  $\text{H}_2$  formada e a demora no aparecimento do mesmo, ao se comparar os precursores puros e misturados com  $\text{SiO}_2$ . De acordo com Oliveira e Faria (2009) a ocorrência de reações consecutivas são capazes de criar períodos de indução, onde uma espécie surge após o consumo de um reagente de outra reação. Os mesmos também citam um modelo autocatalítico, onde à medida que um produto é formado, a reação é acelerada, visto que forma-se também um reagente de outra reação. Isso pode estar acontecendo, uma vez que a demora na detecção de  $\text{H}_2$  pode estar relacionado a uma menor quantidade formada inicialmente, sendo que esta quantidade pode estar sendo utilizada para redução de sítios oxidados ( $\text{NiO}$ ), como mostrado na Reação 34, e para ocorrência de reações em paralelo, como deslocamento gás-água inversa, mostrada na Reação 10, e formação de  $\text{H}_2\text{O}$  mostrada na Reação 13. À medida que o  $\text{H}_2$  vai sendo formado, alguns sítios podem ser reoxidados ou até mesmo podem existir sítios que não foram totalmente reduzidos durante o pré-tratamento, levando imediatamente ao consumo do  $\text{H}_2$  formado, com isso, mais sítios ativos vão surgindo e conseqüentemente ocorre aumento da formação de  $\text{H}_2$ . Porém percebe-se que as amostras puras ( $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ) apresentam tempo de indução menor que as respectivas amostras misturadas com  $\text{SiO}_2$ , indício de que as amostras misturadas com  $\text{SiO}_2$  são menos seletivas a  $\text{H}_2$  ou que as mesmas favorecem maior formação de  $\text{H}_2\text{O}$  que as amostras puras. A  $\text{LaNiO}_3$  apresentou seletividade máxima a  $\text{H}_2$  próxima de 45%, maior que a  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ , que foi em torno de 30%. As amostras misturadas com  $\text{SiO}_2$  apresentaram comportamento semelhante, porém com

valores menores que as amostras puras.

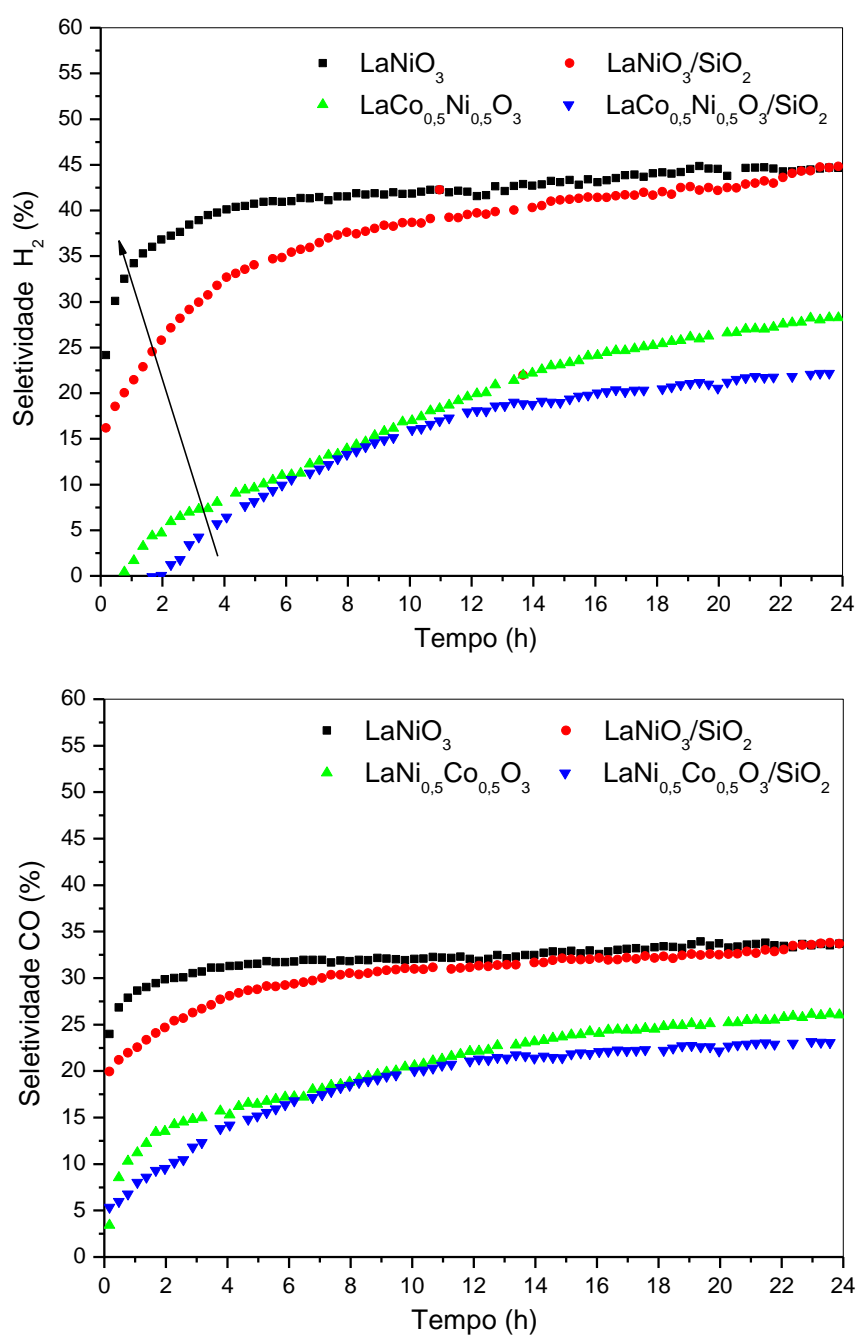


Figura 4.24. Seletividades a  $\text{H}_2$  e CO em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em  $\text{SiO}_2$ , com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $X=0,0; 0,5$ ). Condições da reação:  $750^\circ\text{C}$ , 1atm,  $m=114,20\text{mg}$  (catalisador + quartzo),  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2=1:0,4:0,3$ ,  $[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 2,5$ .

Em relação à seletividade a CO, observa-se que a amostra sem Co apresentou maior seletividade a CO, próxima de 33%, enquanto que a parcialmente substituída apresentou 25%. As amostras com SiO<sub>2</sub> apresentaram seletividades a CO muito próximas das amostras puras, ao longo da reação.

As razões de H<sub>2</sub>/CO obtidas ao longo da reação são mostradas na Figura 4.25. Analisando-a, percebe-se que os precursores sem Co apresentam razão H<sub>2</sub>/CO bem maior que os precursores parcialmente substituídos. Inicialmente a LaNiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> apresentou razão H<sub>2</sub>/CO menor (0,8) que a amostra LaNiO<sub>3</sub> (1,0), porém ao longo da reação a razão H<sub>2</sub>/CO de ambos aumentaram e se igualaram, apresentando valor em torno de 1,3. Esse valor obtido está de acordo com o esperado pela estequiometria da reação Oxi-CO<sub>2</sub> do CH<sub>4</sub>, mostrada na Reação 9 (FOO et al., 2010).

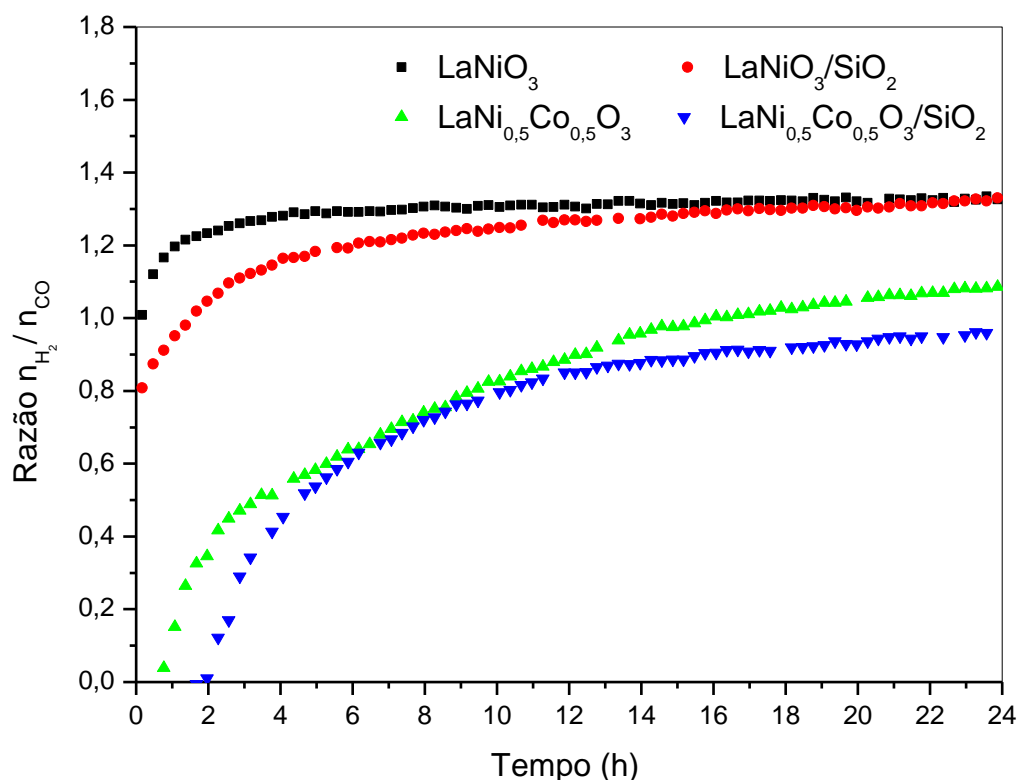


Figura 4.25. Razão H<sub>2</sub>/CO em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em SiO<sub>2</sub>, com composição LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (X=0,0; 0,5). Condições da reação: 750° C, 1atm, m=114,20mg (catalisador + quartzo), CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=1:0,4:0,3, [CH<sub>4</sub>]/[CO<sub>2</sub>] = 2,5.

Os precursores parcialmente substituídos por Co apresentaram perfis semelhantes, sendo que as razões máximas obtidas foram menores que 1,0, e as razões só foram detectadas após 1h de reação, visto que em tempo inferior esses precursores não apresentaram seletividade a  $H_2$ , como mostrado na Figura 4.24. Essa demora na detecção de  $H_2$  é um indício de que o mesmo deve estar sendo utilizado para redução de sítios oxidados (NiO) e possivelmente para formação de  $H_2O$ , como já relatado anteriormente.

As quantidades de matéria ( $\mu\text{mol}$ ) de  $CH_4$ ,  $H_2$  e razão  $H_2/CH_4$  são mostradas na Figura 4.26, e uma análise geral da mesma mostra que as quantidades de  $H_2$  teórico (calculado em função do  $CH_4$  convertido) de todos os precursores foram praticamente o dobro das quantidades produzidas, indício de que aproximadamente metade da quantidade de  $H_2$  formada ao longo da reação é consumida em reações paralelas, como por exemplo, a reação de formação de  $H_2O$ . Como ao longo da reação, principalmente no início, foi observada coleta de  $H_2O$  na saída do reator, pode-se desconsiderar a colaboração, pelo menos significativa, da  $H_2O$  na formação de  $H_2$ . Os precursores sem Co apresentaram perfis de conversão de  $CH_4$  e formação de  $H_2$  muito semelhantes entre si e maiores que os precursores parcialmente substituídos, que também apresentaram perfis semelhantes entre si, porém foram obtidas menores conversões de  $CH_4$  e formação de  $H_2$ . Essa diferença pode estar relacionada à menor atividade desses precursores devido à presença do Co.

Analisando-se a razão  $H_2/CH_4$  obtida para todos os precursores, observa-se o mesmo comportamento observado anteriormente em relação à conversão do  $CH_4$  e formação de  $H_2$  para todos os precursores. Os precursores sem Co apresentaram razão  $H_2/CH_4$  igual a 1, e os com Co apresentaram valores um pouco menores que 1, apesar da conversão de  $CH_4$  e formação de  $H_2$  ser um pouco maior nas amostras puras. Observa-se também que as razões  $H_2/CH_4$  obtidas são mantidas constantes ao longo da reação, indício de que a quantidade de  $H_2$  que está sendo consumida em reações paralelas é constante, logo, não há aumento no favorecimento ou intensificação de ocorrência desse tipo de reação. As possíveis reações de formação de água que podem estar ocorrendo é a de oxidação do  $H_2$  (Reação 13) e a de deslocamento gás-água de Shift (Reação 10).

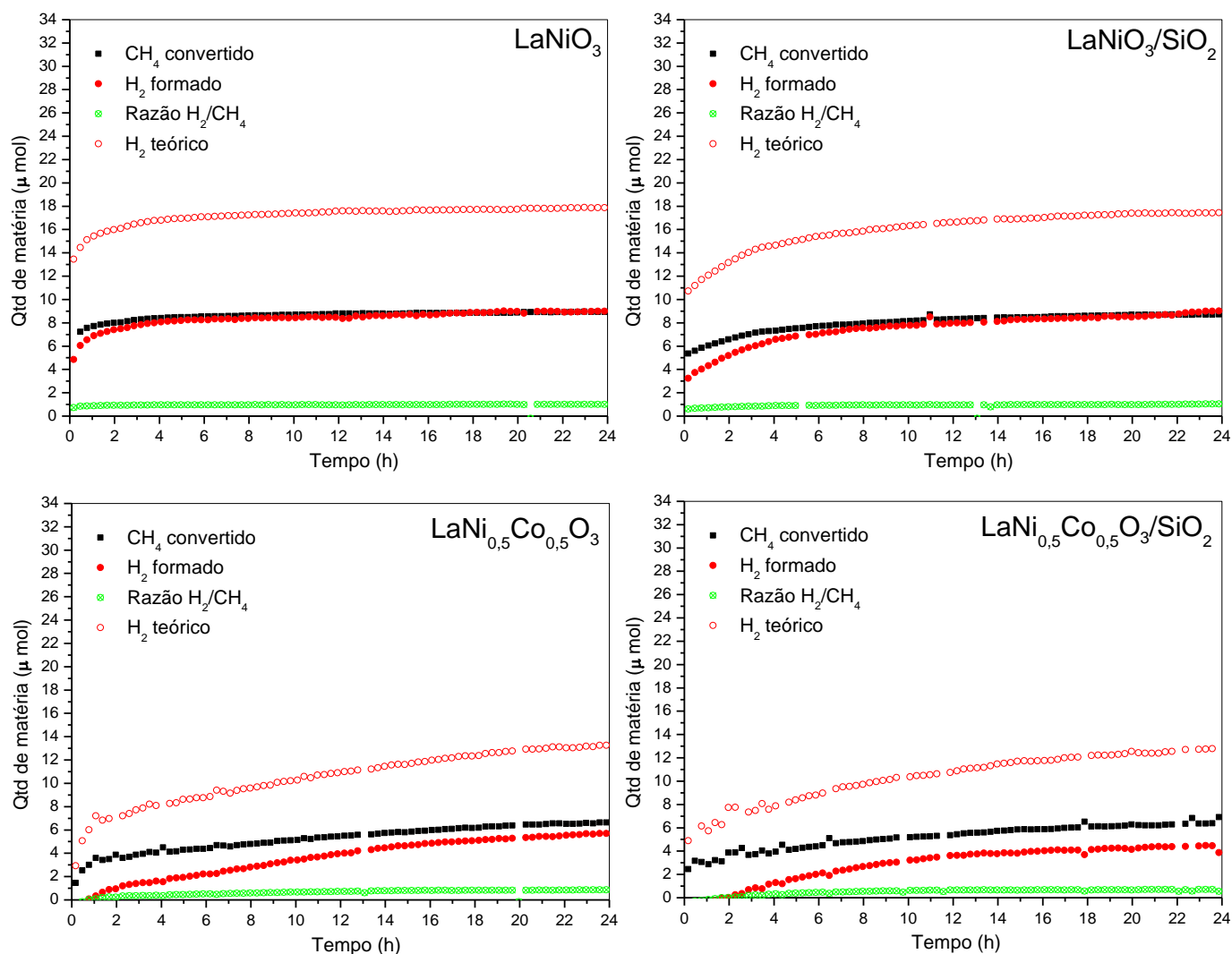


Figura 4.26. Conversão do  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  teórico e formado e razão  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em  $\text{SiO}_2$  com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $X=0,0; 0,5$ ). Condições da reação:  $750^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$ ,  $m=114,20\text{mg}$  (catalisador + quartzo),  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2=1:0,4:0,3$ ,  $[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 2,5$ .

As quantidades de  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  formadas ao longo da reação são mostradas na Figura 4.27.

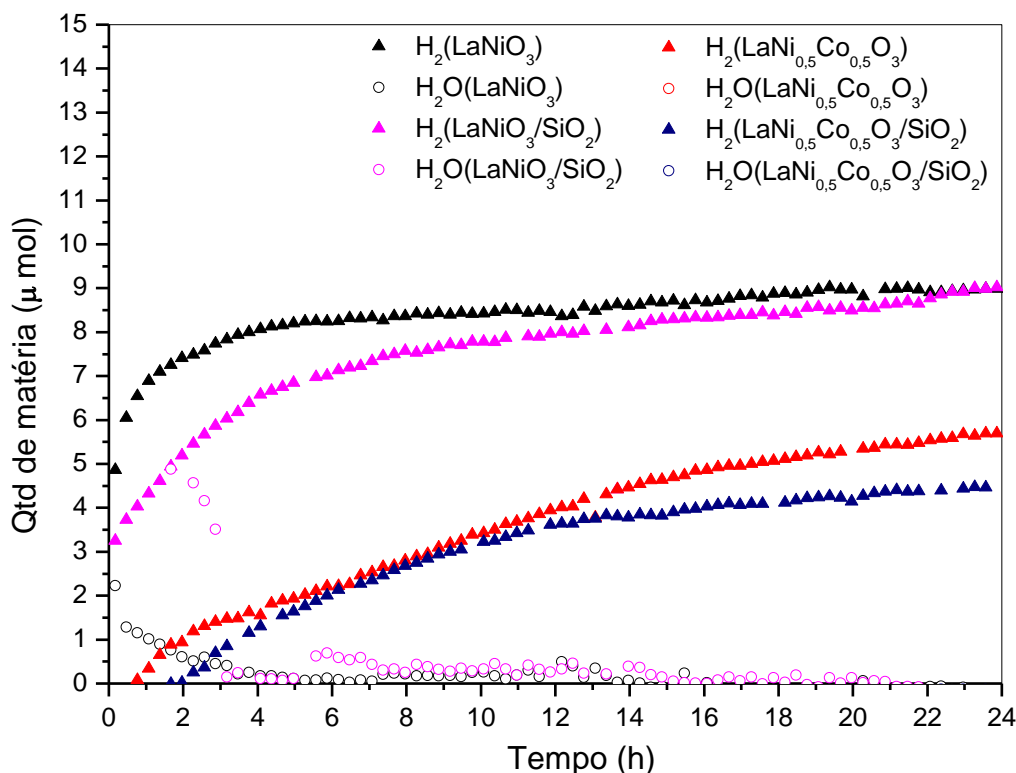


Figura 4.27. Formação de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2$  em função do tempo das perovskitas puras e misturadas em  $\text{SiO}_2$ , com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $X=0,0; 0,5$ ). Condições da reação:  $750^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$ ,  $m=114,20\text{mg}$  (catalisador + quartzo),  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2=1:0,4:0,3$ ,  $[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 2,5$ .

Percebe-se que há uma dependência entre as quantidades de  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  formadas, uma vez que, à medida que a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  vai diminuindo, há acréscimo na quantidade de  $\text{H}_2$ , ou seja, ao invés da  $\text{H}_2\text{O}$  continuar sendo produzida, o  $\text{CH}_4$  consumido é convertido em  $\text{H}_2$ . Só foi detectada a formação de  $\text{H}_2\text{O}$  nos precursores sem Co, uma vez que, a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  formada pelos mesmos foi visivelmente maior (saída do reator) que nos precursores com Co. Isso é um indício de que a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  formada nas amostras com Co é menor, devido a menor atividade do Co, e/ou ainda a mesma pode estar sendo consumida para formação de  $\text{H}_2$  via deslocamento gás-água de Shift, mostrada na Reação 2. Também pode se pensar que a incorporação do Co na estrutura da perovskita pode contribuir para uma menor seletividade à  $\text{H}_2\text{O}$  que os precursores sem Co.

### 4.2.3. Caracterizações Pós TPSR e Pós Teste Catalítico

#### 4.2.3.1 Perfis de TPO Pós TPSR

Foram realizadas análises de TPO pós TPSR para avaliação de deposição de espécies carbonáceas. Os perfis de TPO obtidos pós TPSR das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , mostrados na Figura 4.14, seguem abaixo na Figura 4.28. Analisando-se o perfil de TPO da  $\text{LaNiO}_3$  percebe-se uma discreta formação de  $\text{CO}_2$  entre  $560^\circ\text{C}$  e  $770^\circ\text{C}$ , que pode estar relacionada à formação de espécie carbonácea na superfície catalítica. Percebe-se um declive contínuo na curva de  $\text{O}_2$  durante toda a análise, mesmo em regiões onde não há perceptível formação de carbono. Isso pode estar relacionado a uma reoxidação de fase ativa ainda presente ( $\text{Ni}^0$ ), ou mesmo desestabilização do equipamento durante a análise. Em relação às perovskitas  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  e  $\text{LaCoO}_3$  não houve formação perceptível de carbono na faixa de temperatura da análise, devido ao fato da não formação de  $\text{CO}_2$ , indicando que a substituição do Ni por Co contribui para formação de precursores catalíticos mais estáveis e resistentes à deposição de carbono, somado ao fato da presença de oxigênio dificultar a deposição de carbono na superfície catalítica, visto que a corrente de oxigênio pode ajudar a remover mais facilmente o carbono formado na superfície (GOLDWASSER et al., 2005; CHOUDHARY, MONDAL, CHOUDHARY, 2006).

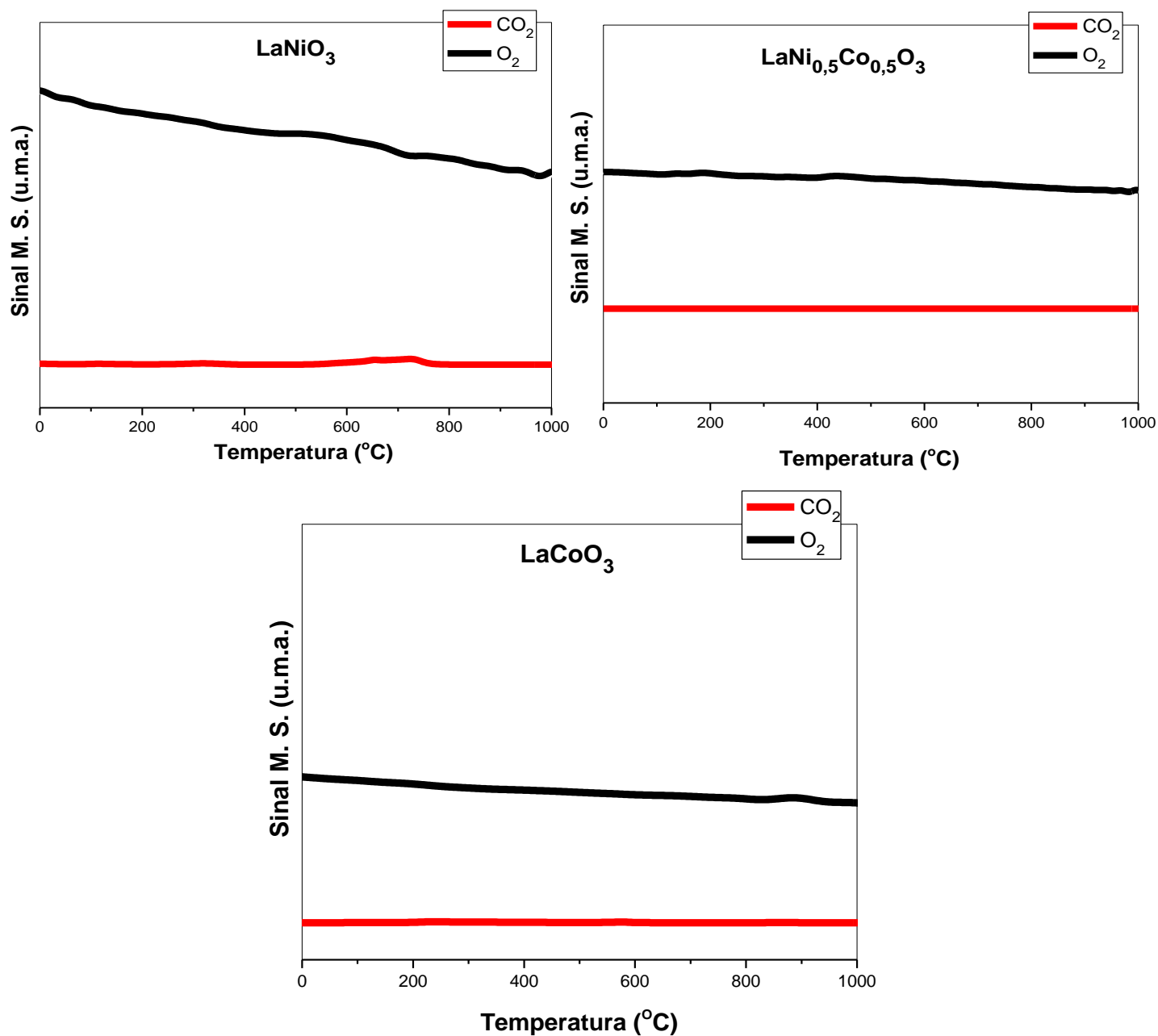


Figura 4.28. Perfis de TPO das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ).

Os perfis de TPO obtidos após TPSR das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , mostrados na Figura 4.15, seguem na Figura 4.29. O perfil de TPO da  $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ , ao contrário da amostra pura, não apresentou formação de carbono, indicando que a mistura com  $\text{SiO}_2$  contribuiu para obtenção de material mais resistente à deposição de carbono (ZHANG et al., 2009). Em relação aos precursores com Co, permaneceram sem perceptível formação de carbono na



faixa de temperatura da análise, corroborada pela não formação de  $\text{CO}_2$ , indicando que tanto a mistura com  $\text{SiO}_2$  quanto a substituição de Ni pelo Co contribuíram para formação de precursores catalíticos mais estáveis e resistentes à deposição de carbono.

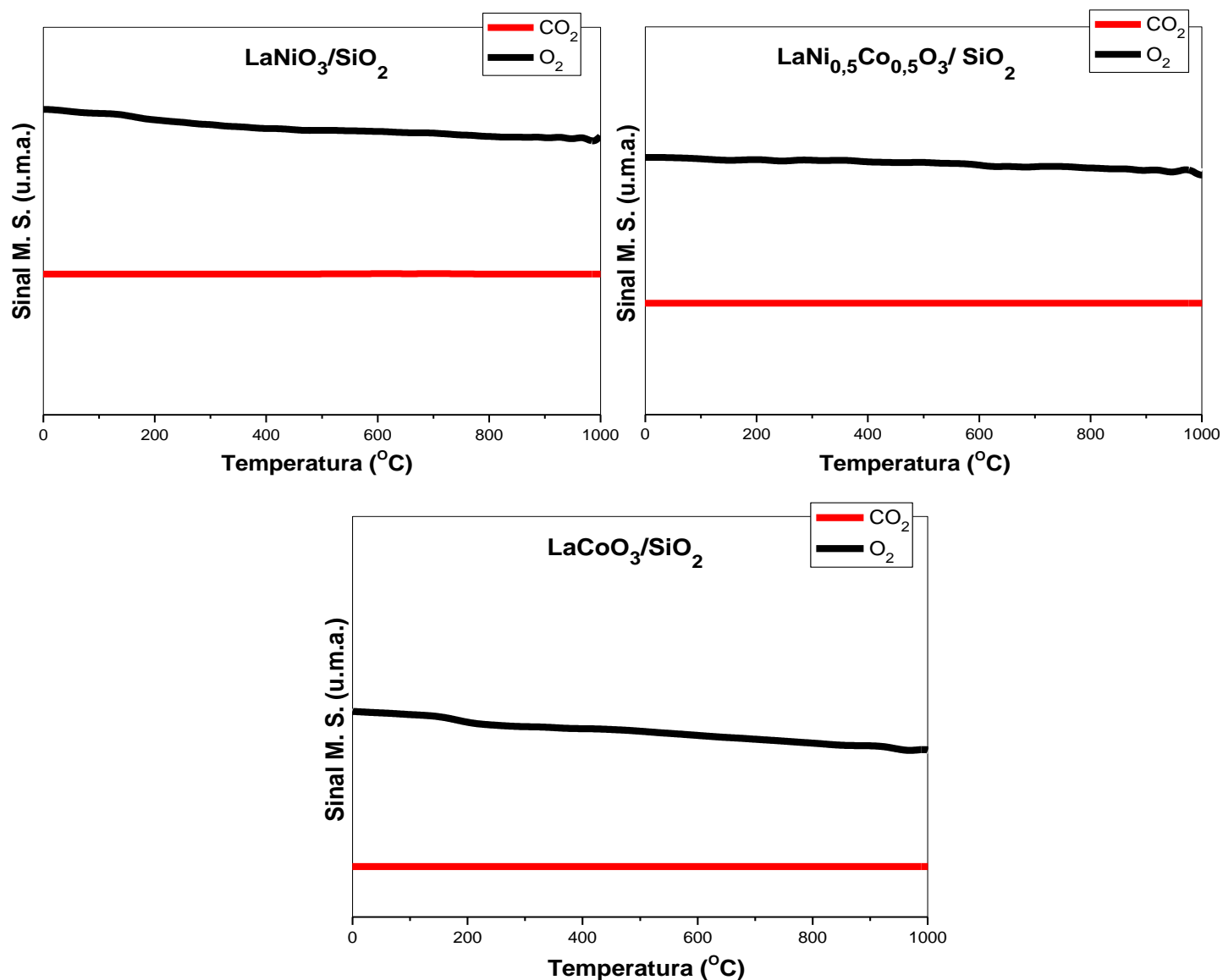


Figura 4.29. Perfis de TPO das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ).

Os perfis de TPO obtidos após TPSR das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , mostrados na Figura 4.16, seguem abaixo na Figura 4.30.

Analisando-se o perfil de TPO da  $\text{LaNiO}_3$  percebe-se formação de  $\text{CO}_2$  entre  $400^\circ\text{C}$  e  $750^\circ\text{C}$ , que pode estar relacionada à formação de duas espécies carbonáceas na superfície catalítica. Sutthiumporn e Kawi também relataram a formação de carbono na perovskita  $\text{LaNiO}_3$ , mesmo quando testada na Oxi- $\text{CO}_2$ , em presença de oxigênio, que pode contribuir para remoção mais fácil do carbono formado.

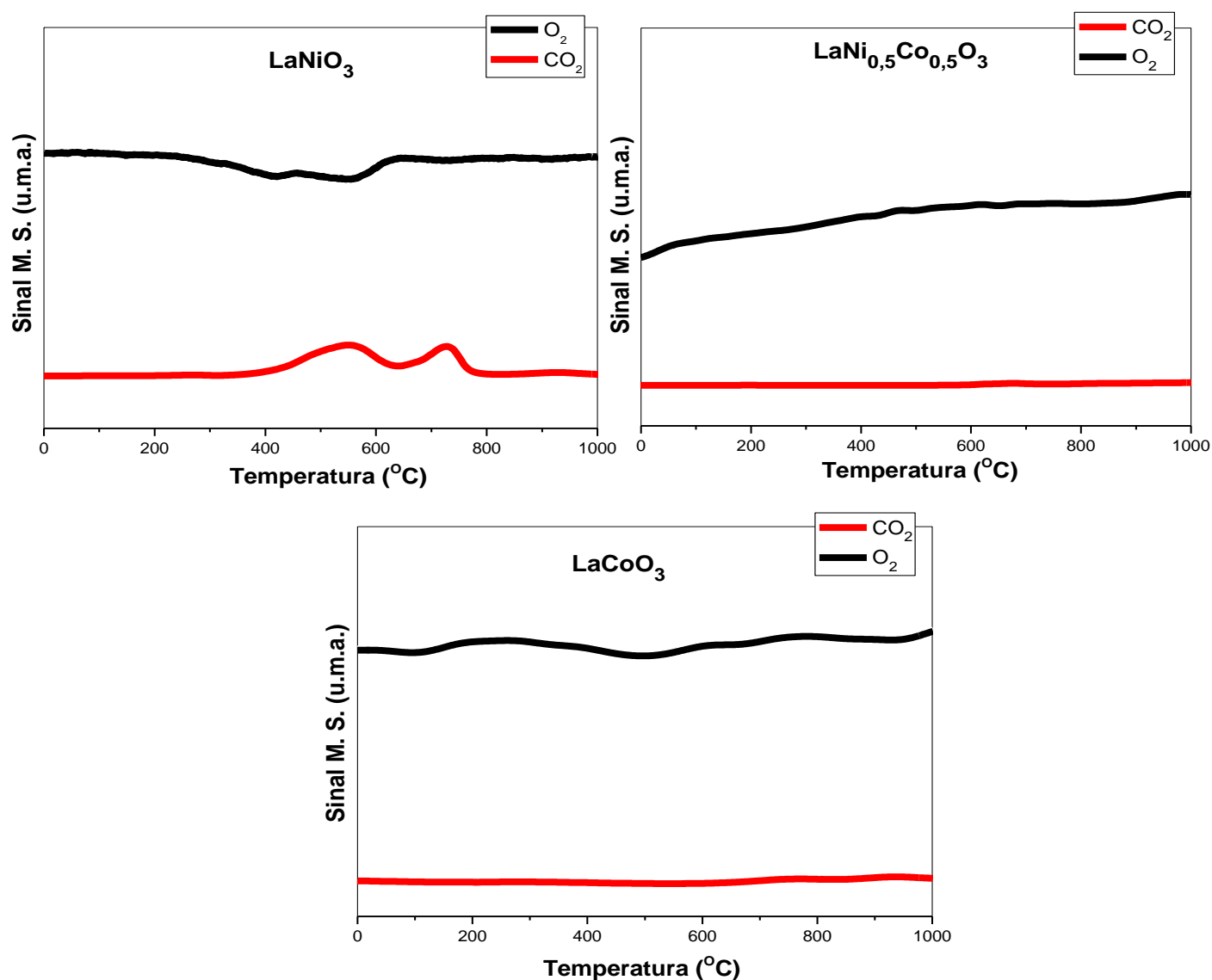


Figura 4.30. Perfis de TPO das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ).

As perovskitas que contém Co não apresentaram formação perceptível de carbono na faixa de temperatura da análise (ausência de  $\text{CO}_2$ ), indicando que a substituição do Ni pelo Co, confere maior resistência à deposição de carbono, como já relatado na reação de reforma seca do metano, que é mais propícia à formação de coque que a Oxi- $\text{CO}_2$  (LIMA, ASSAF, 2007).

Os perfis de TPO obtidos após TPSR das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , mostrados na Figura 4.17, seguem abaixo na Figura 4.31.

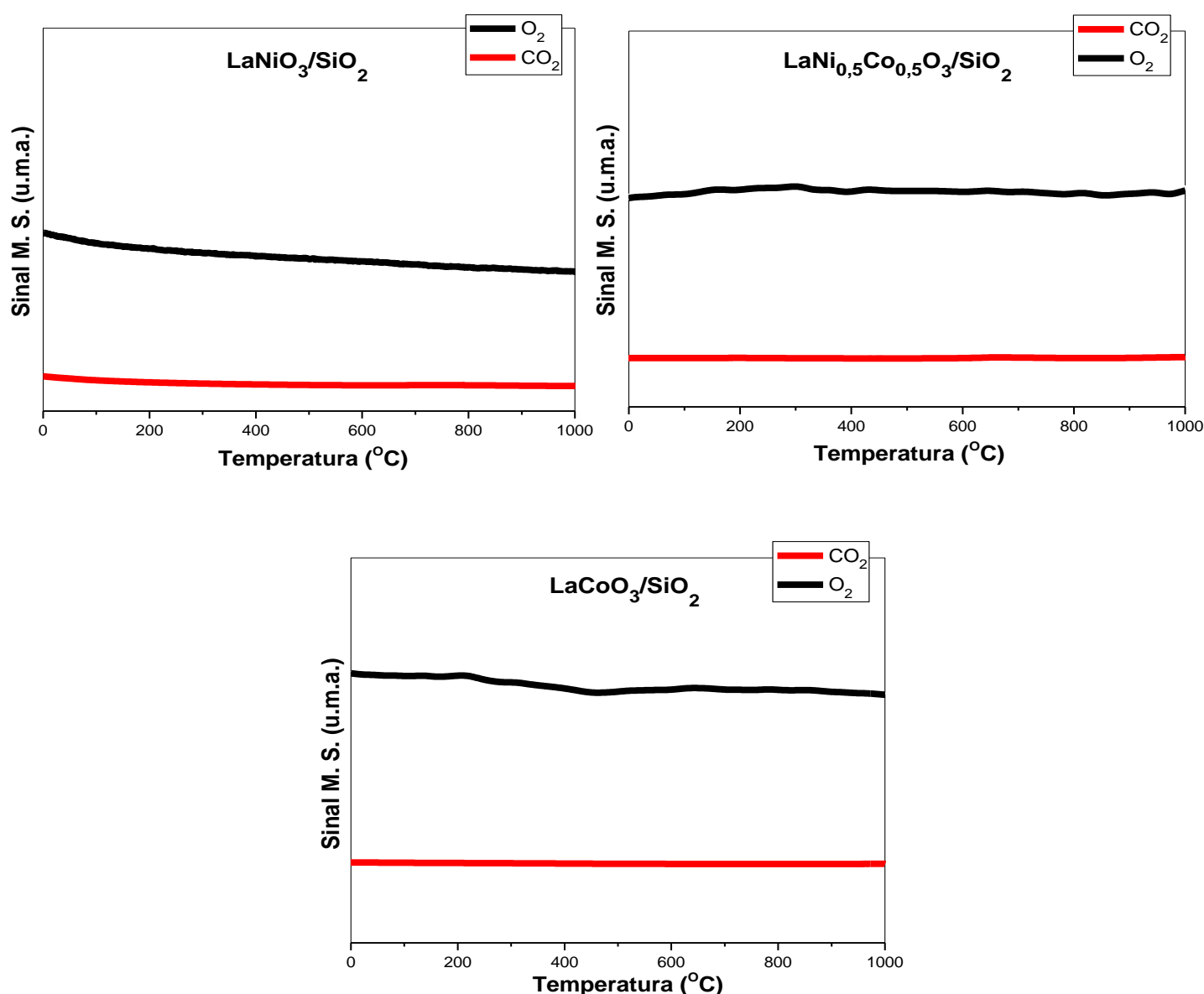


Figura 4.31. Perfis de TPO das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ).

O perfil de TPO da perovskita  $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$  não evidenciou formação de espécies de carbono, indicando que a mistura da perovskita com o óxido  $\text{SiO}_2$  favoreceu a formação de sistema mais resistente e estável. Os precursores contendo Co permaneceram sem apresentar formação perceptível de carbono na faixa de temperatura da análise.

#### 4.2.3.2. Perfis de TPO Pós Teste Catalítico de 8h

As Figuras 4.32 e 4.33 mostram os perfis de TPO pós-teste catalítico preliminar de 8h. Os perfis de TPO das amostras puras, pós-teste catalítico, mostrados na Figura 4.32, não evidenciaram deposição de carbono na superfície catalítica na faixa de temperatura da análise, indicando que as amostras mostraram-se resistentes à formação de coque no tempo do teste (8h). Este resultado pode estar relacionado, além da presença de oxigênio no meio reacional, às condições às quais os testes foram realizados (pré-tratamento e temperatura), proporcionando condições menos favoráveis à formação de carbono que às utilizadas nos TPSR.

Os perfis de TPO das amostras misturadas com  $\text{SiO}_2$ , mostradas na Figura 4.33, apresentaram comportamento similar às amostras puras, não sendo detectada nenhuma espécie carbonácea na faixa de temperatura da análise, que também pode estar relacionada a presença de oxigênio no meio reacional, às condições dos testes e à presença da  $\text{SiO}_2$ .

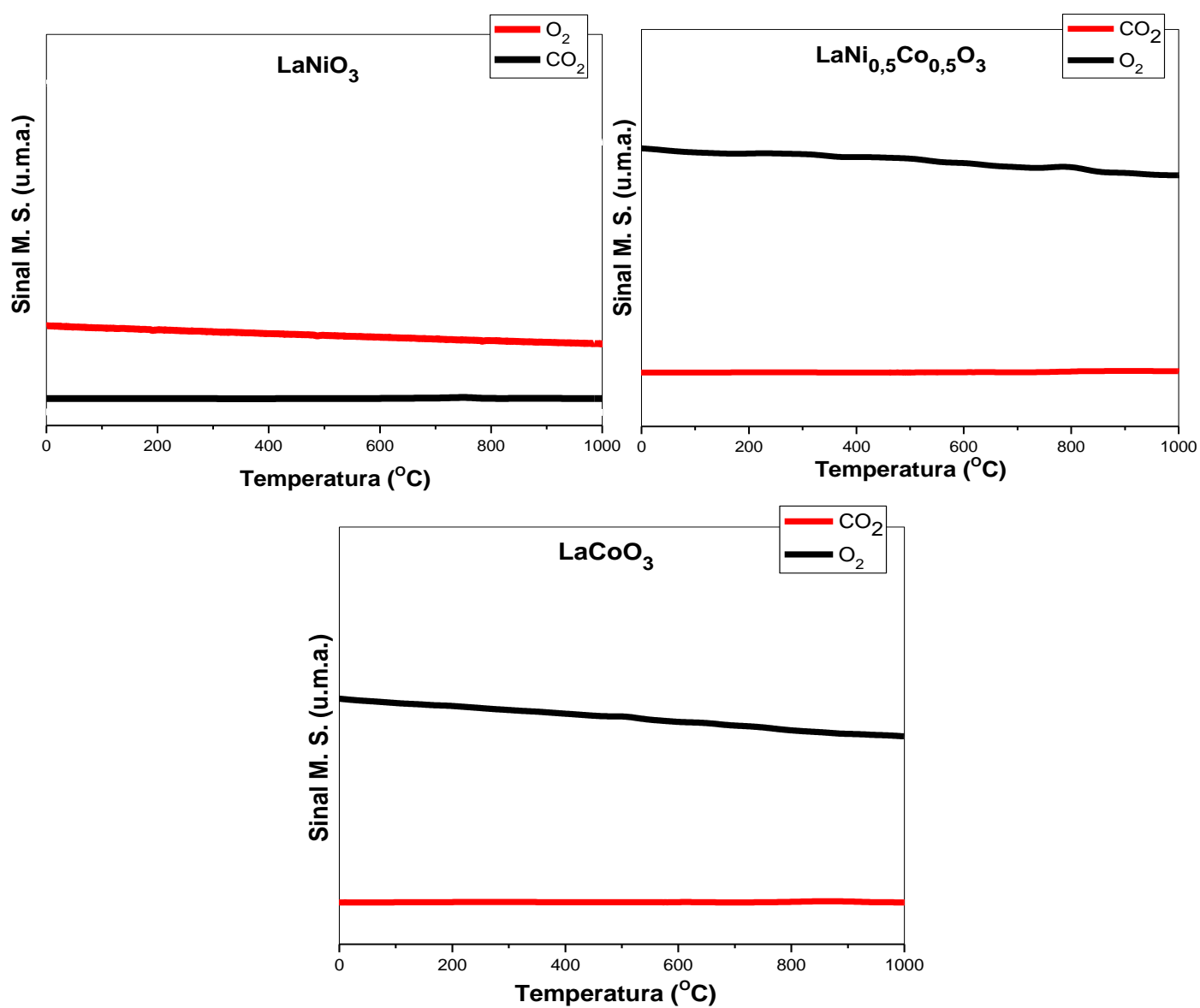


Figura 4.32. Perfis de TPO pós Teste Catalítico das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ).

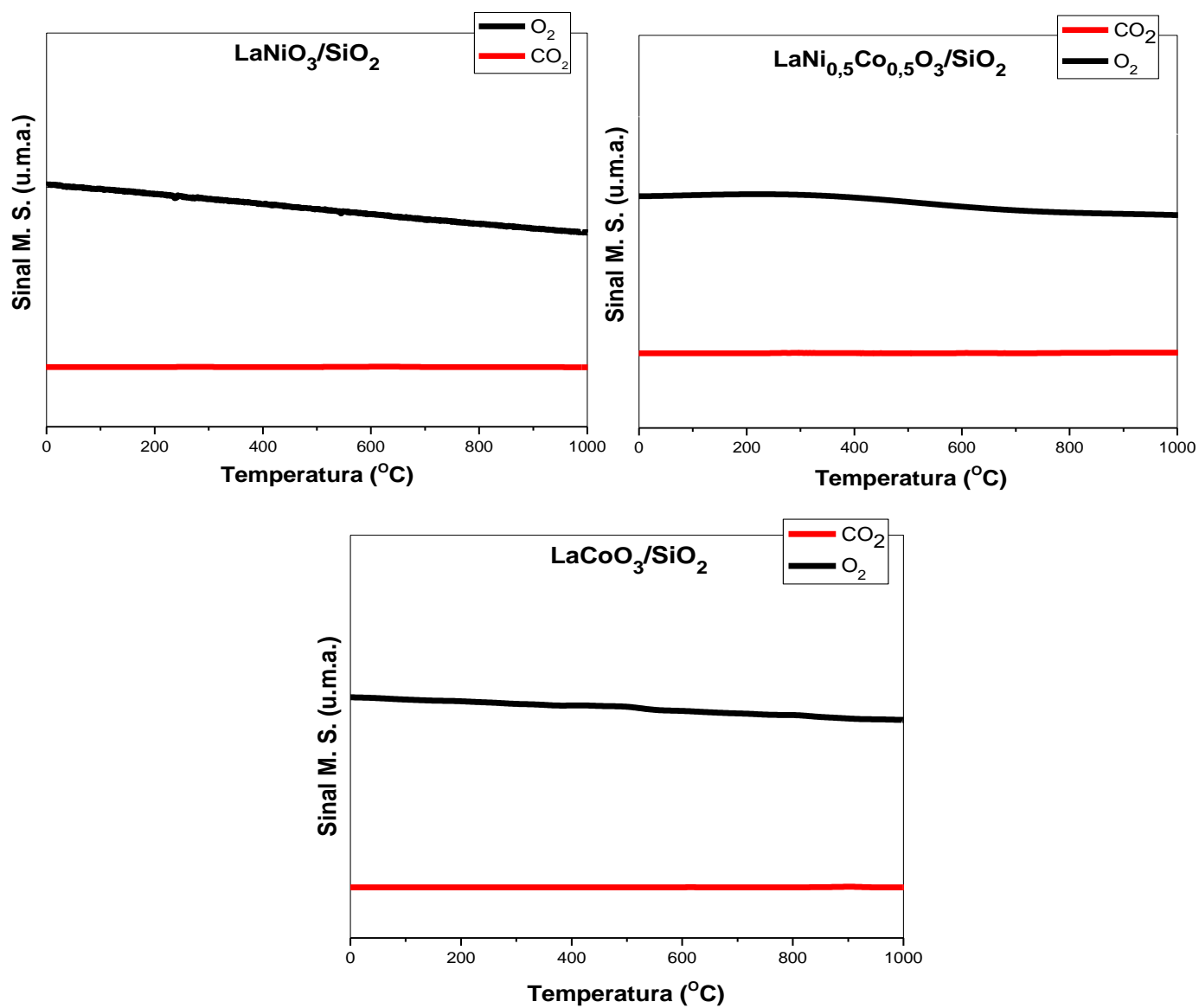


Figura 4.33. Perfis de TPO pós Teste Catalítico das perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ( $X=0,0; 0,5; 1,0$ ).

#### 4.2.3.3. Pós Teste Catalítico 24h

##### 4.2.3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de perdas de massa dos precursores perovskitas puros e misturados com  $\text{SiO}_2$ , com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $X=0,0; 0,5$ ) são mostrados na Figura 4.34.

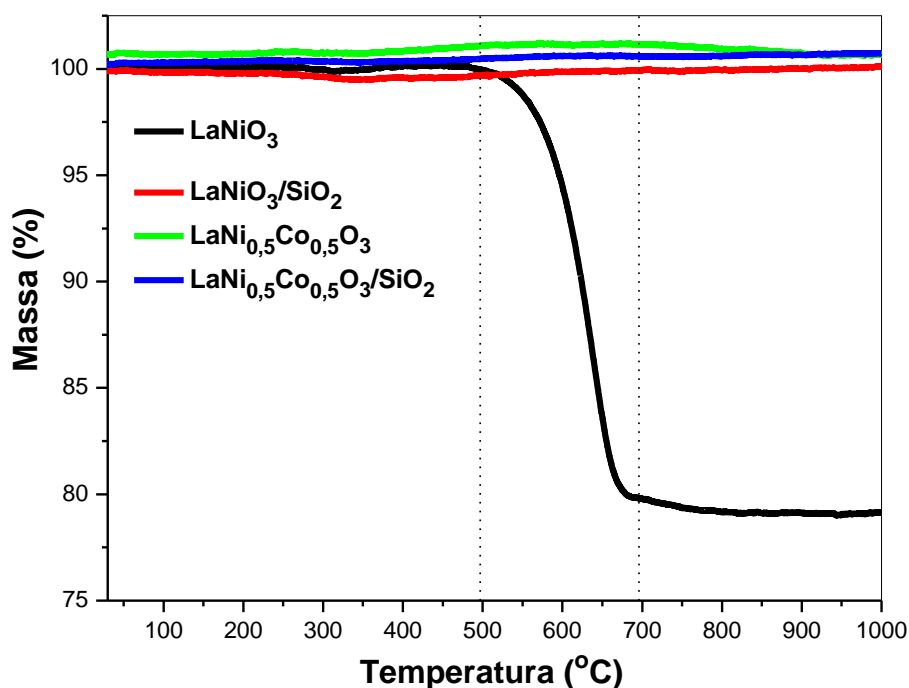


Figura 4.34. Análise Termogravimétrica pós Teste Catalítico dos precursores perovskitas com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  e  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ( $X=0,0; 0,5$ ).

As curvas de perda de massa mostram que nessa faixa de temperatura só foi detectada perda de massa para o precursor perovskita  $\text{LaNiO}_3$ , indicando que os demais precursores, misturados com  $\text{SiO}_2$  e parcialmente substituídos por cobalto, mostraram-se resistentes à deposição de espécies carbonáceas. A curva de perda de massa da  $\text{LaNiO}_3$  indica a perda de aproximadamente 20% em massa. Isso está relacionado ao fato do próprio Ni já favorecer a formação de

carbono, sem também desconsiderar o fato da ocorrência de uma das etapas do mecanismo, mostrado na Reação 17, sugerido por Foo e colaboradores (2010), que evidencia o depósito de carbono na superfície catalítica, e que provavelmente não deve ter sido oxidado pelo  $O_2$  presente no meio reacional. O fato do precursor  $LaNiO_3$ , no teste preliminar de 8h, não evidenciar depósito de carbono, indica que o mesmo nas primeiras horas de reação é mais resistente, e que à medida que o tempo reacional vai aumentando, o mesmo se torna mais suscetível e há formação de carbono, mesmo em presença de  $O_2$  do meio reacional.

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

As micrografias obtidas pós-teste catalítico dos precursores perovskitas puros e misturados com  $SiO_2$ , com composição  $LaNi_{1-x}Co_xO_3$  ( $X=0,0; 0,5$ ) são mostrados nas Figuras 4.35, 4.36, 4.37 e 4.38. Na Figura 4.35 (a), (b) e (c) são mostradas micrografias da perovskita  $LaNiO_3$  com diferentes ampliações, onde é possível visualizar os filamentos de carbono, confirmando o que foi mostrado na curva de perda de massa da mesma. Na Figura 4.35 (a) percebe-se formação de discretos filamentos nas bordas das partículas. Ao ampliar a imagem em  $\times 15000$  e  $\times 30000$ , mostradas respectivamente nas Figuras 4.35 (b) e (c), os filamentos ficam mais nítidos e bem definidos. As micrografias dos precursores  $LaNiO_3/SiO_2$ ,  $LaNi_{0,5}Co_{0,5}O_3$  e  $LaNi_{0,5}Co_{0,5}O_3/SiO_2$ , mostrados respectivamente nas Figuras 4.36, 4.37 e 4.38, com ampliações, não evidenciam presença de filamentos de carbono, o que está de acordo com os gráficos de perda de massa mostrada nas análises termogravimétricas obtidas pós-teste catalítico das mesmas.



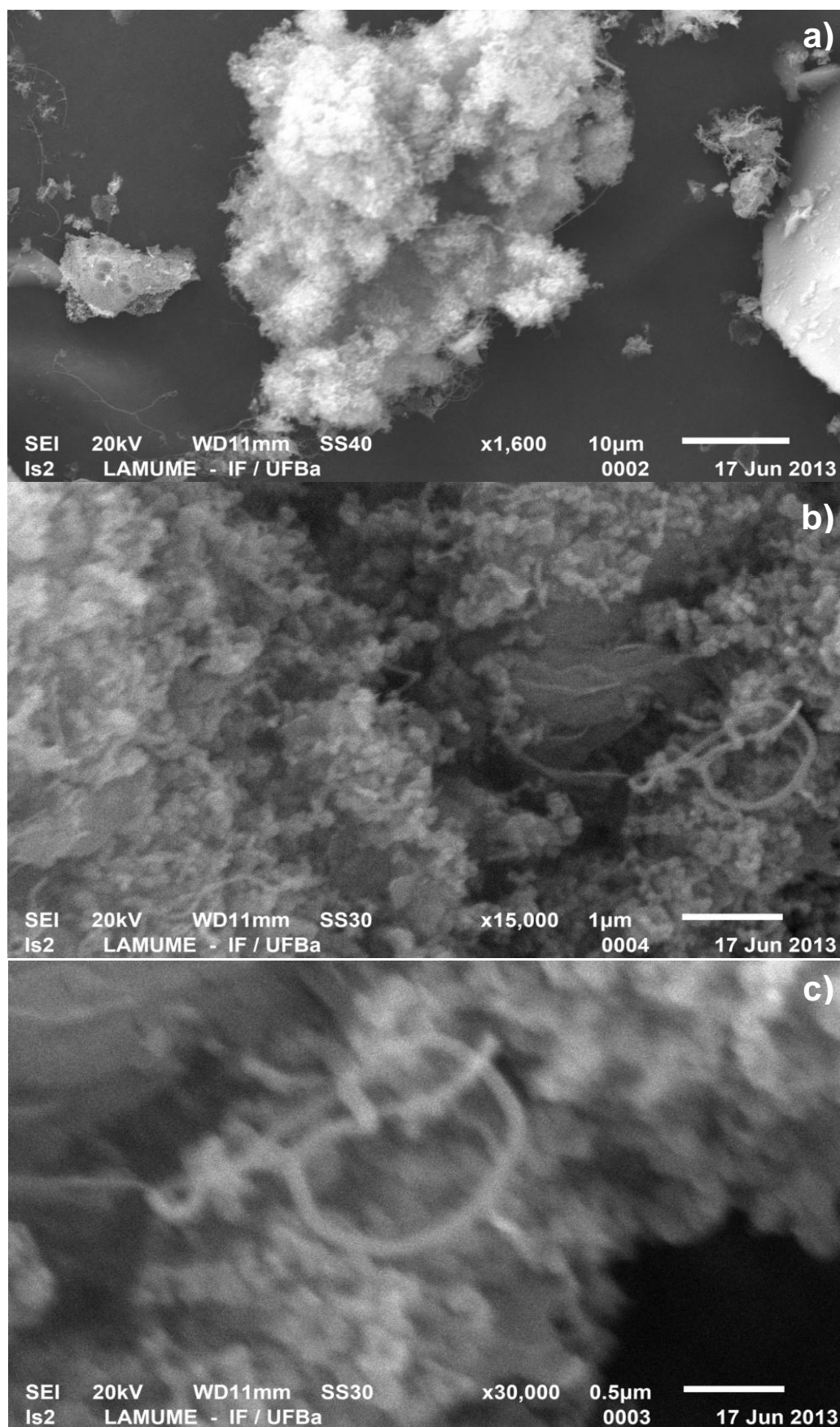


Figura 4.35 - Micrografias da perovskita  $\text{LaNiO}_3$ : a)  $\times 1600$ , b)  $\times 15000$  e c)  $\times 30000$

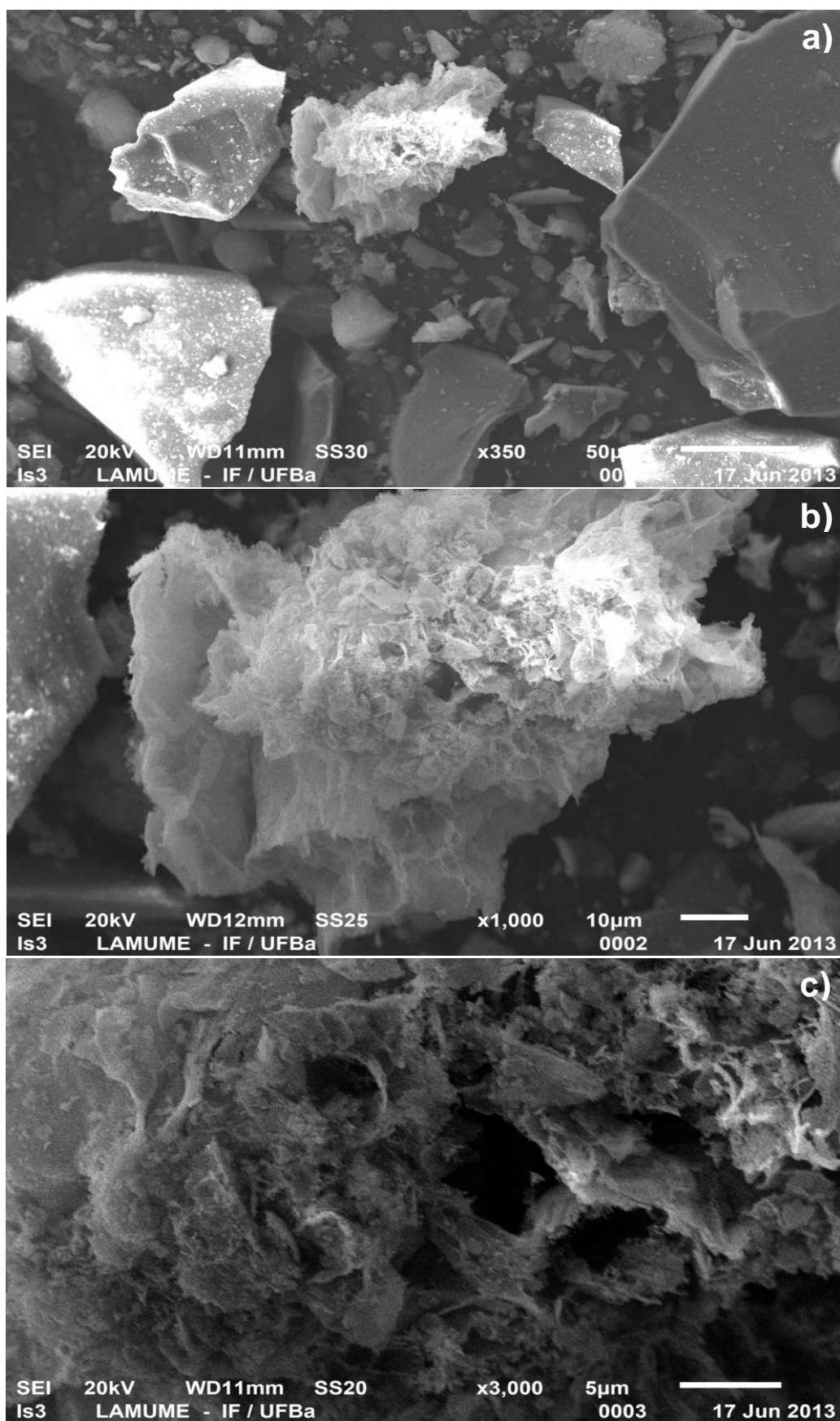


Figura 4.36 - Micrografias da perovskita  $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ : a) x350, b) x1000 e c) x3000

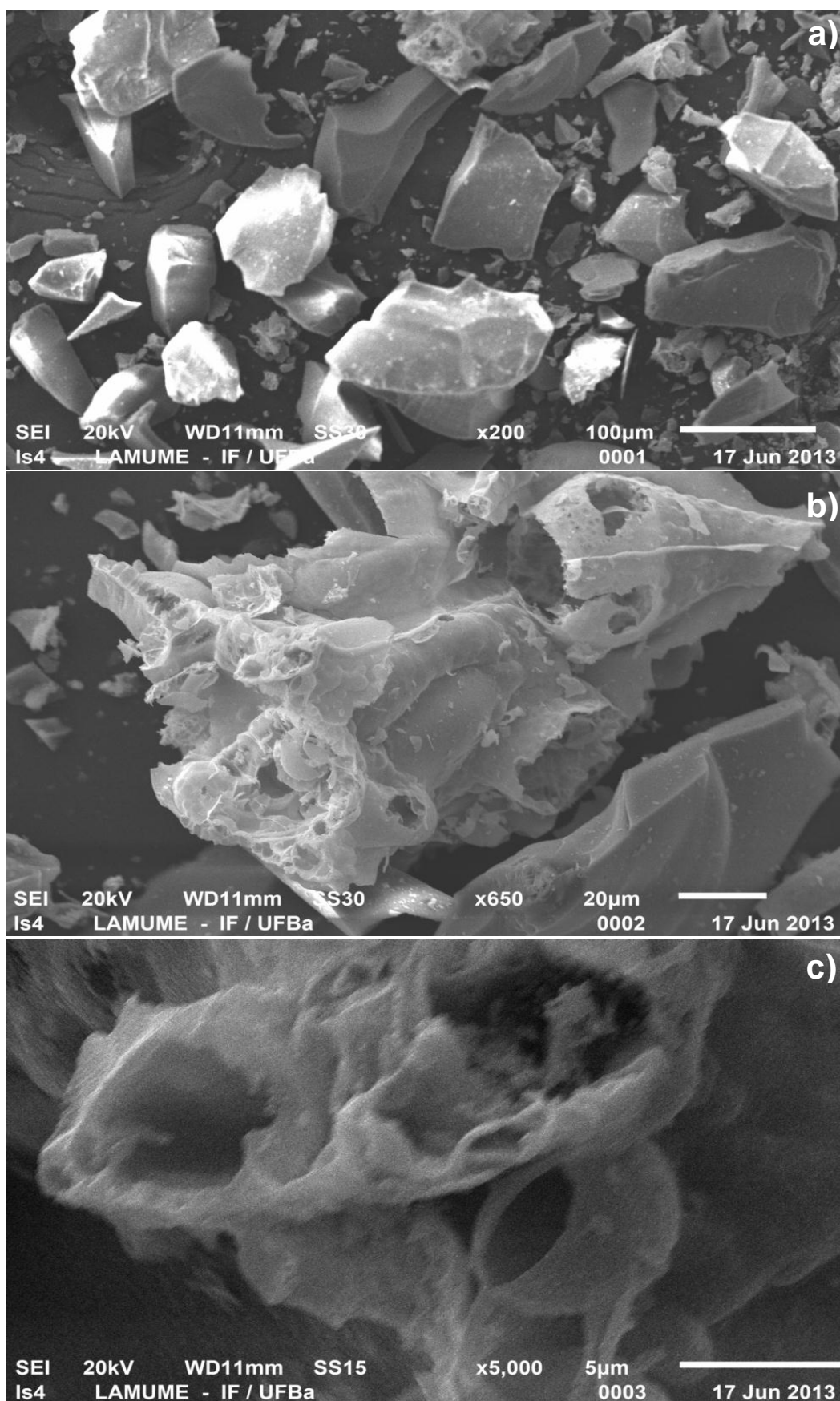


Figura 4.37 - Micrografias da perovskita  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ : a) x200, b) x650 e c) x5000

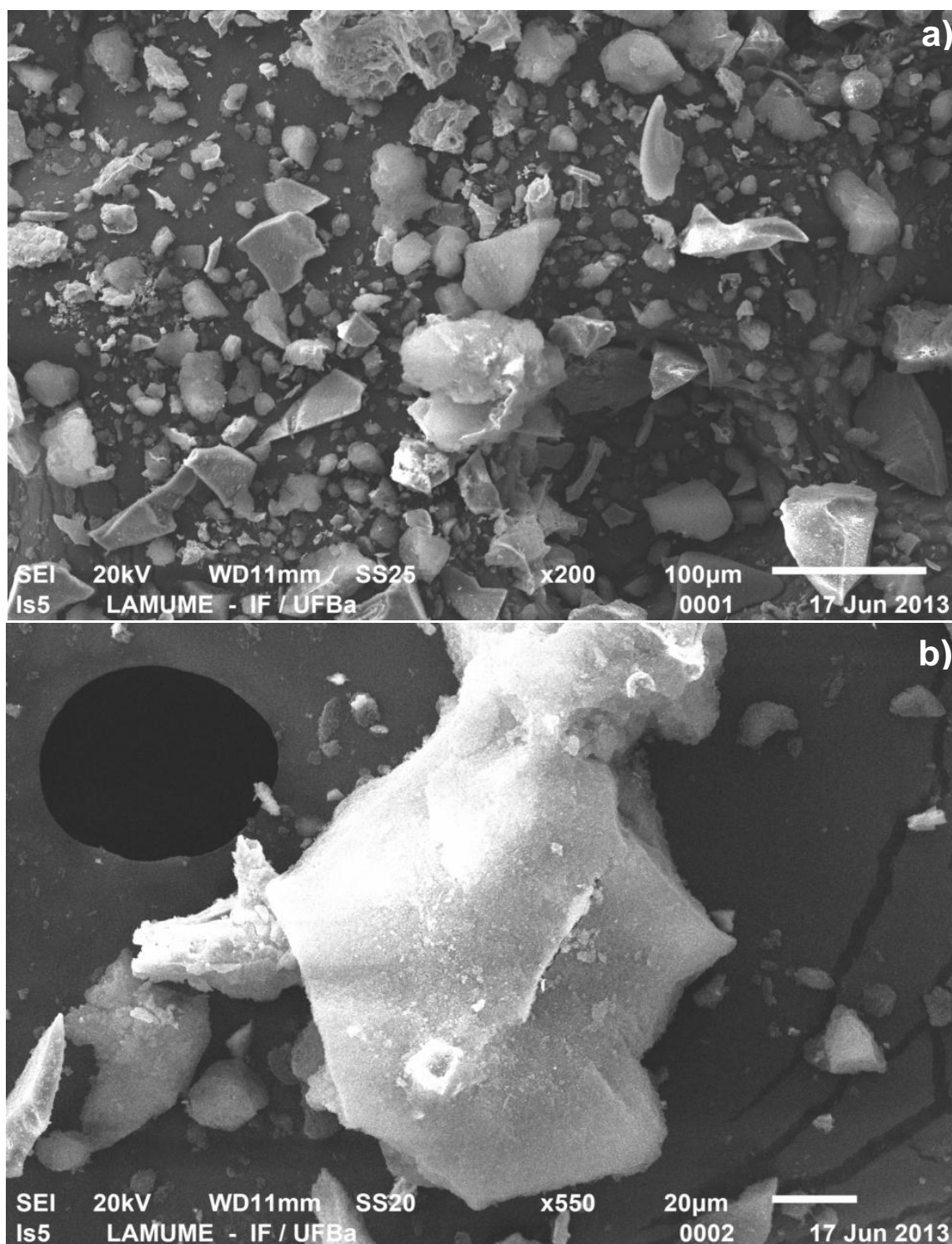


Figura 4.38 - Micrografias da perovskita  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3/\text{SiO}_2$ : a) x200 e b) x550

#### 4.2.3.3.3 Espectrometria Dispersiva de raios X (EDS)

As Figuras 4.39, 4.40, 4.41 e 4.42 mostram as imagens e Espectros de EDS das superfícies dos catalisadores perovskitas pós-teste catalítico, utilizados para identificação imediata e mapeamento da distribuição dos elementos químicos.

Na Figura 4.39 é mostrado o resultado obtido da análise de EDS para o catalisador  $\text{LaNiO}_3$ , onde em (A) é mostrada a micrografia com ampliação de 2000x, utilizada como referência para o EDS. Percebe-se que há maior quantidade de carbono, no lado esquerdo inferior da imagem, na região onde não se vê amostra de catalisador, o que está relacionado à fita de carbono utilizada para fixar a amostra ao porta amostra; em (B) visualiza-se a distribuição de todos os elementos identificados na área analisada do mesmo, na qual foi detectada a presença do La, Ni e O, constituintes do precursor perovskita. Também foram detectados os elementos Si e C misturados, onde o Si está relacionado à diluição da amostra com quartzo antes do teste catalítico, e o C, representado pelos pontos vermelhos, é formado como subproduto da reação. Em (C) é possível visualizar, além dos elementos já identificados no mapa de cores, o ouro, que foi utilizado para metalizar o material antes da análise. Nota-se também que os elementos La e Ni e O e Si são representativos entre si. No espectro de EDS em (D) são mostrados os picos desses elementos identificados no mapeamento. Ainda no espectro percebem-se picos do elemento Cu, que não está presente na amostra, mas que provavelmente pode ser impureza contida no Au utilizado para metalizar a amostra ou mesmo impureza contida no sal utilizado como fonte de Ni.

Na Figura 4.40 é mostrado o resultado obtido da análise de EDS para o catalisador  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ , onde em (B) visualiza-se o mapeamento contendo os elementos. Em geral os elementos La, Ni e Co estão bem distribuídos e nas mesmas áreas, indicando que estão homogeneamente distribuídos. O Si aparece com maior intensidade em algumas áreas, fato provavelmente relacionado à diluição mecânica antes do teste catalítico. Em (C) percebe-se que as imagens de La, Ni e Co e O e Si são representativas entre si, e ainda que Ni e Co estão distribuídos de forma homogênea. No espectro em (D) observa-se os picos de

todos os metais já identificados no mapeamento, e percebem-se também picos dos elementos Cu e Mo, que não estão presentes na amostra nem foi identificado no mapeamento. O Cu pode ser resultado do Au impuro, como já dito anteriormente, e o Mo pode ser proveniente do eletrodo de Mo ao qual o filamento de Au está preso, uma vez que ao passar uma corrente forte para vaporizar o Au, um pouco do material do eletrodo poderia também se vaporizar e ser adicionada à amostra junto com o Au. Não foi detectada a presença de C nesta área analisada, o que poderia estar relacionada à presença do Co, ou pelo fato do mesmo ser mais resistente à deposição de espécies carbonáceas ou devido à baixa atividade deste catalisador, limitando os depósitos de C.

A Figura 4.41 mostra o resultado da análise de EDS do catalisador  $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ . Em (B) percebe-se que os elementos identificados não estão bem distribuídos, havendo maiores concentrações em algumas regiões da área analisada. Isso pode estar relacionado ao fato de que a área escolhida para análise não representa bem toda a amostra, uma vez que, essa análise é pontual. Observa-se ainda que Si e O aparecem nas mesmas áreas, implicado que o O que está dominando na imagem vem principalmente da sílica. Analisando (C) nota-se que os elementos La e Ni e O e Si são representativos entre si. Analisando-se o espectro em (D), juntamente com (A) e (B) visualiza-se ainda que essa amostra apresentou maior concentração de C que as demais, e novamente parece haver mais C em regiões onde há menos amostra. Esse carbono pode ser proveniente da fita de C utilizada para prender a amostra ao porta amostra.

A análise de EDS do catalisador  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3/\text{SiO}_2$  é mostrada na Figura 4.42, onde em (B), mapeamento dos elementos, visualiza-se que na área analisada em geral os elementos estão bem distribuídos, com exceção do La e Si, que se acumulam mais em algumas regiões. Em (C) nota-se que La, Ni e Co e Si e O são representativos entre si. No espectro em (D) são mostrados picos de todos os elementos detectados no mapeamento, além de um pico de baixa intensidade referente ao C, confirmando a existência do mesmo na área analisada, mesmo não tendo sido detectado no mapeamento, provavelmente por estar em pequena quantidade.

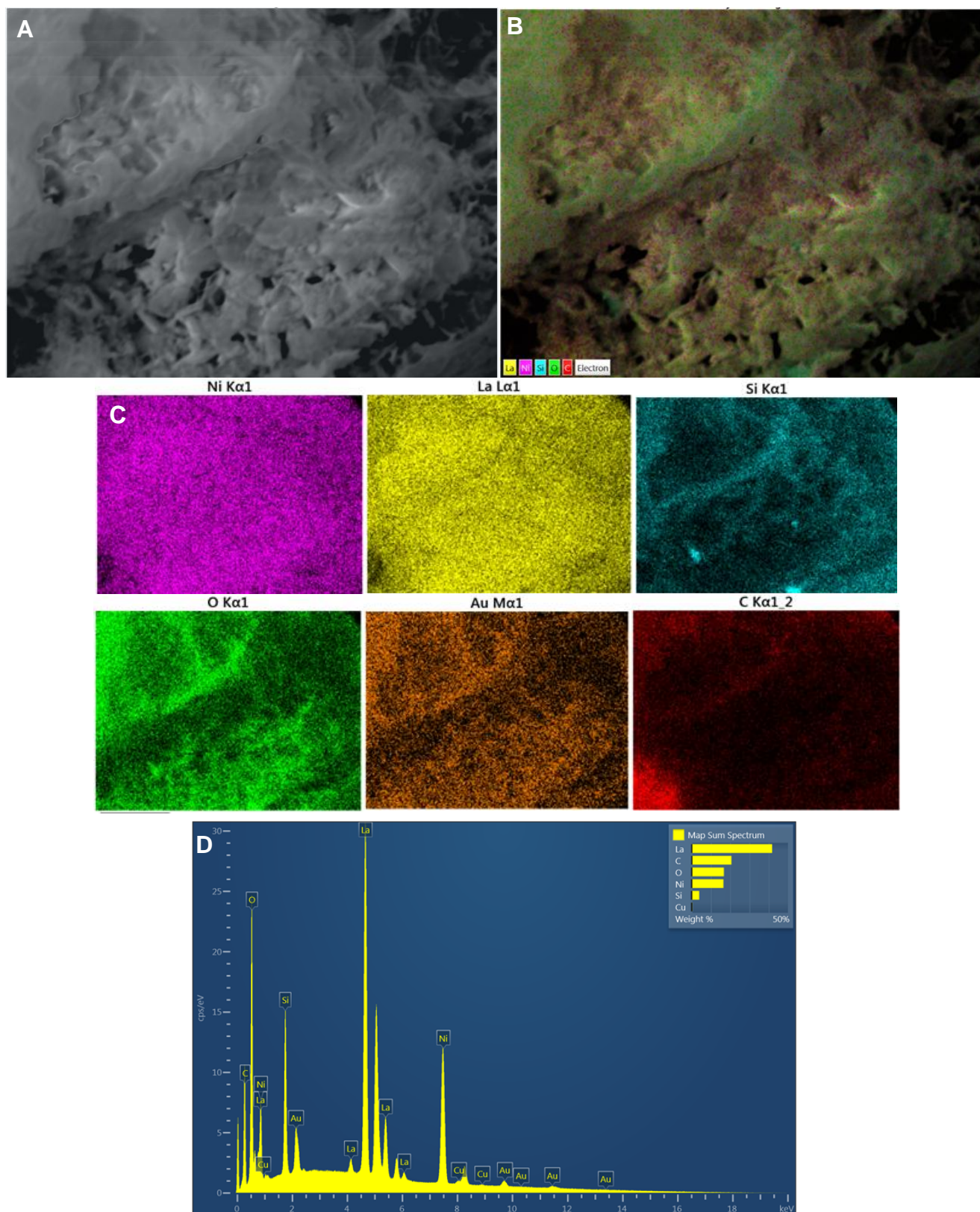
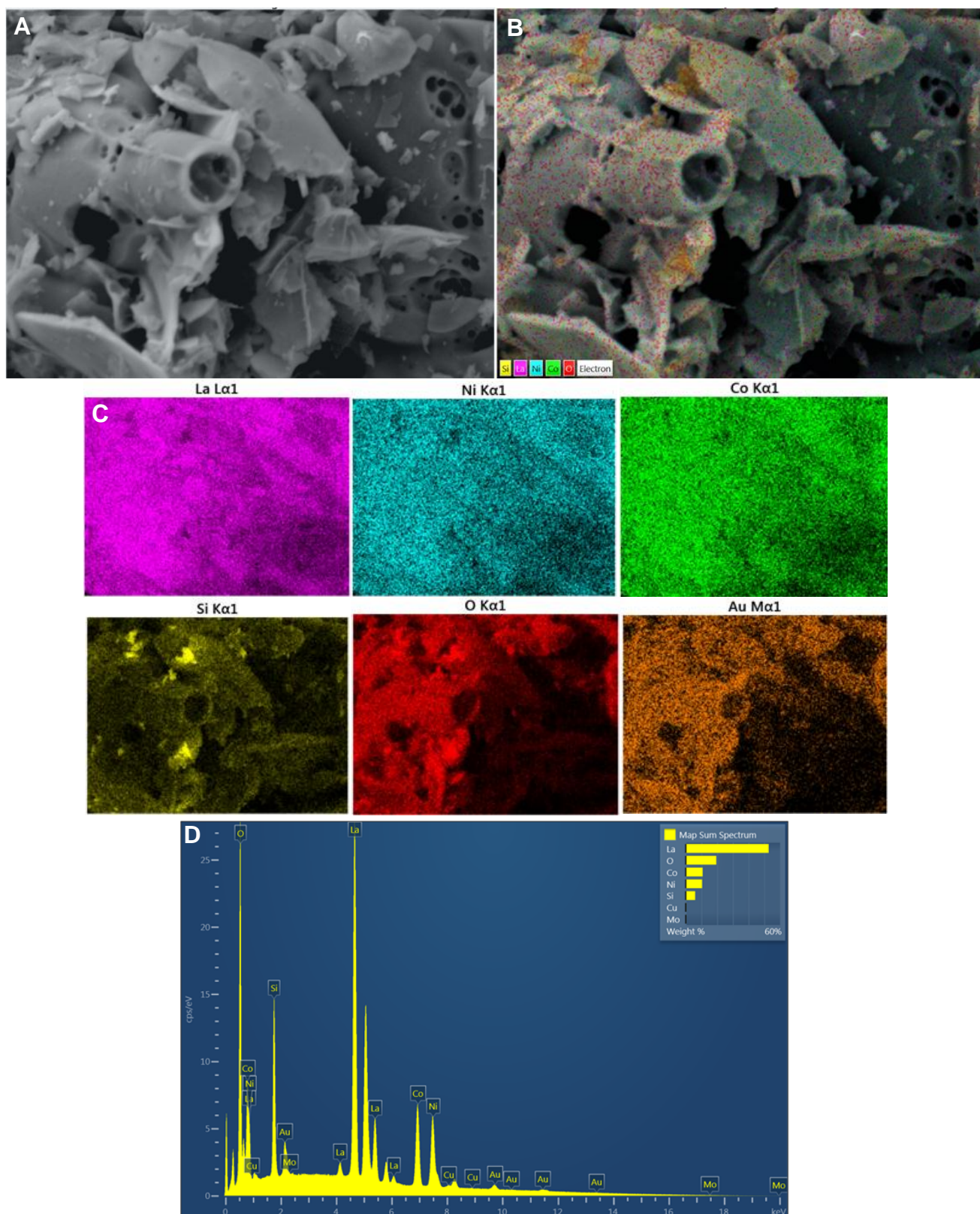


Figura 4.39 - Imagem de EDS da perovskita  $\text{LaNiO}_3$  pós teste catalítico com ampliação 2000X. (A) Micrografia utilizada como referência para realizar EDS; (B) Mapeamento dos elementos presentes na amostra; (C) Imagem de cada metal identificado e (D) Espectro de EDS para a área analisada.



4.40 - Imagem de EDS da perovskita  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  pós teste catalítico com ampliação 2000X. (A) Micrografia utilizada como referência para realizar EDS; (B) Mapeamento dos elementos presentes na amostra; (C) Imagem de cada metal identificado e (D) Espectro de EDS para a área analisada.



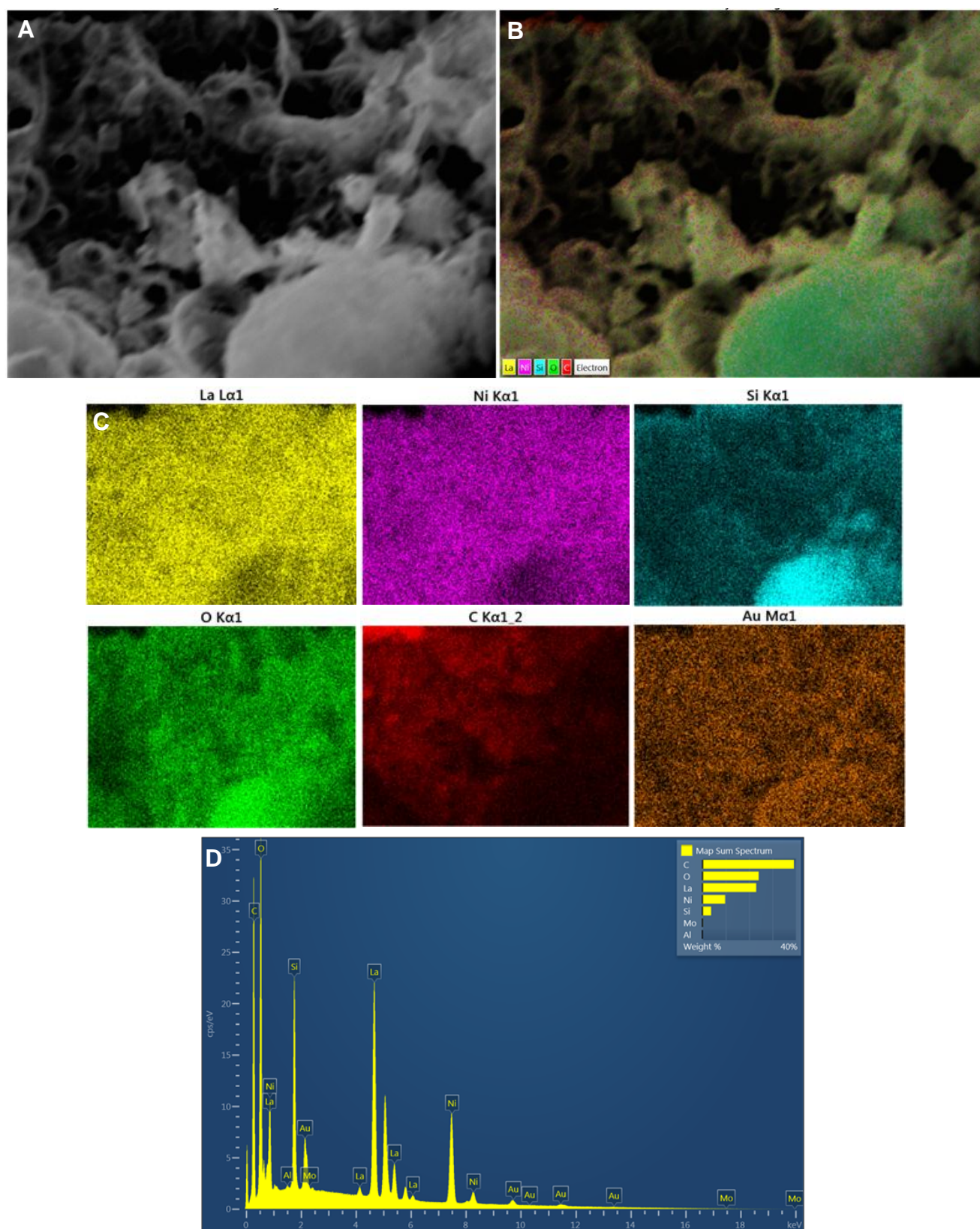


Figura 4.41 - Imagem de EDS da perovskita  $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$  pós teste catalítico com ampliação 2500X. (A) Micrografia utilizada como referência para realizar EDS; (B) Mapeamento dos elementos presentes na amostra; (C) Imagem de cada metal identificado e (D) Espectro de EDS para a área analisada.

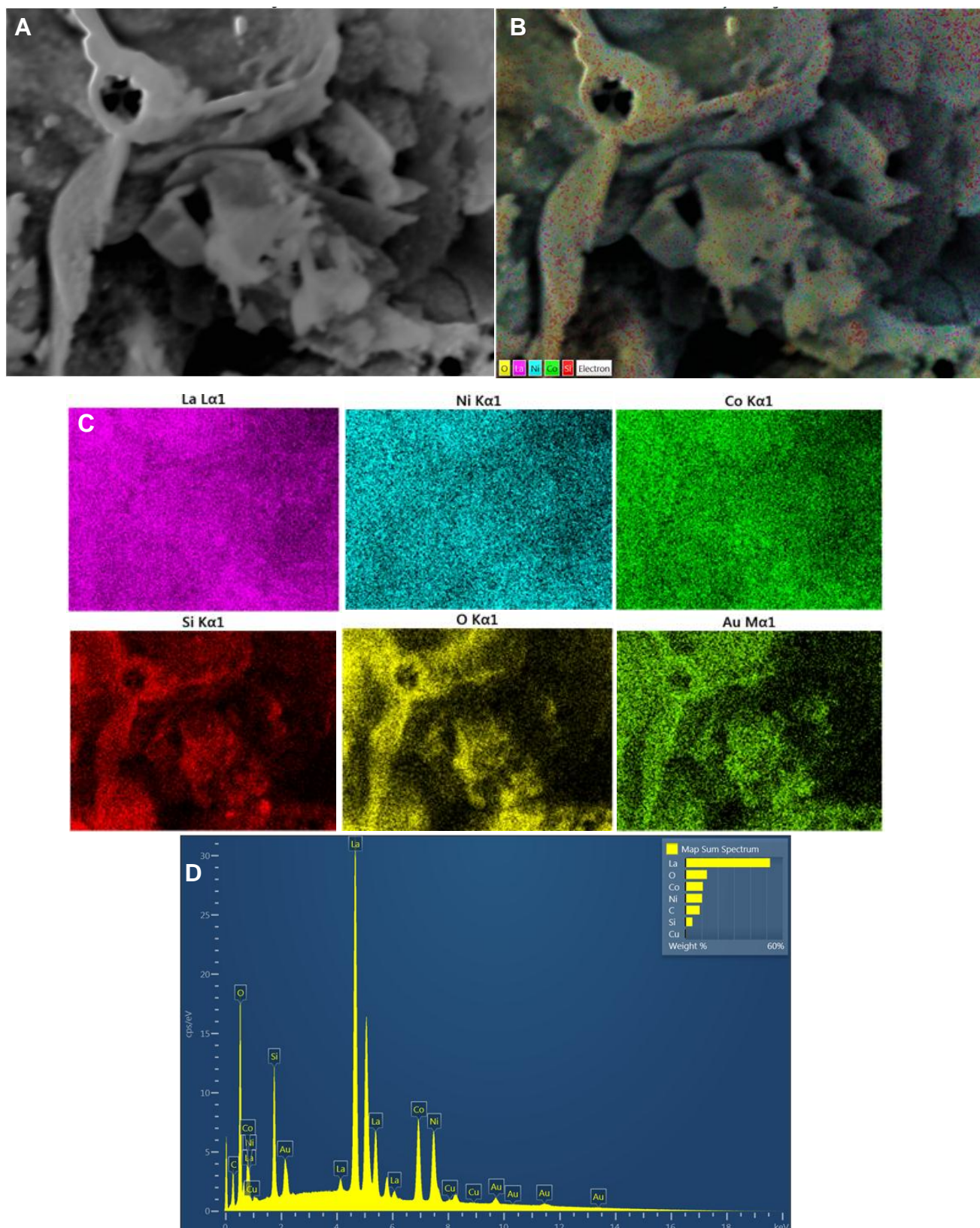


Figura 4.42 - Imagem de EDS da perovskita  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3/\text{SiO}_2$  pós teste catalítico com ampliação 4000X. (A) Micrografia utilizada como referência para realizar EDS; (B) Mapeamento dos elementos presentes na amostra; (C) Imagem de cada metal identificado e (D) Espectro de EDS para a área analisada.

Analisando-se todas as figuras e comparando-as, percebe-se que essas imagens não ajudam realmente a entender se há ou não formação de espécies carbonáceas durante a reação, uma vez que, foi identificado carbono onde não há amostra (fita de carbono), logo não é possível afirmar se todo o carbono detectado durante a análise foi obtido ao longo do teste catalítico. Esses resultados também não estão de acordo com os resultados de TG e MEV pós-teste catalítico que só detectaram carbono na amostra  $\text{LaNiO}_3$ .

# Capítulo 5

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os métodos utilizados para síntese e calcinação das amostras foram adequados para formação da fase perovskita e mistura com  $\text{SiO}_2$ , obtendo-se precursor com simetria romboédrica e sem presença de outras fases segregadas;

Os precursores perovskitas apresentaram partículas aglomeradas e uniformes, com forma levemente esférica, característico desse material.

A mistura das perovskitas com a  $\text{SiO}_2$  possibilitou a obtenção de material com área mais elevada que o precursor puro.

Os perfis de TPR- $\text{H}_2$  das perovskitas puras e misturadas com  $\text{SiO}_2$  apresentaram dois picos de redução característicos e referentes à redução das espécies  $\text{Ni}^{3+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  à  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  à  $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$ .

No teste de longa duração todos os precursores, com composição  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $X=0,0; 0,5$ ), apresentaram conversão considerável e crescente de  $\text{CH}_4$  ao longo da reação, sendo que as amostras sem Co apresentaram maiores atividade, seletividade a  $\text{H}_2$  e CO e razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ , indicando que a substituição do Ni pelo Co ocasionou perda significativa de atividade catalítica;

A quantidade de  $\text{H}_2$  produzida por todos os precursores foi metade da quantidade de  $\text{H}_2$  calculado em função do  $\text{CH}_4$  convertido (teórico), indício de ocorrência de reações paralelas como as de oxidação de  $\text{H}_2$  e deslocamento gás-água de Shift.

Tanto a mistura com  $\text{SiO}_2$  quanto a substituição de Ni pelo Co contribuíram para formação de precursores catalíticos mais estáveis e resistentes ao acúmulo de carbono, uma vez que só a  $\text{LaNiO}_3$  apresentou perceptível formação de carbono, detectada através das análises de TG, MEV e EDS.

As técnicas de caracterização utilizadas foram adequadas para determinação da temperatura de calcinação, estequiometria, morfologia, área específica, espécies presente e deposição de carbono;

## REFERÊNCIAS

AASBERG-PETERSEN, K. *et al.* Natural gas to synthesis gas - Catalysts and catalytic processes. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 3, n. 2, p. 423-459, 2011.

AKPAN, E.; SUN, Y.; KUMAR, P.; IBRAHIM, H.; ABOUDHEIR, A. Kinetics, experimental and reactor modeling studies of the carbon dioxide reforming of methane (CDRM) over a new Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst in a packed bed tubular reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 4012-4024, 2007.

ANDERSON, J.R.; BOUDART, M. **Catalysis: Science and Technology**. New York, ed. Springer Verlag. v. 6, p. 106, 1984.

APARICIO, P.A.; BENITO, M.; KOUACHI, K.; MENAD, S. Catalysis in membrane reformers: a high-performance catalytic system for hydrogen production from methane. **Journal of Catalysis**, v. 231, p. 331. , 2005.

ARTHIWET, N.; CHAVADEJ, S. Combined plasma reforming of CO<sub>2</sub>-containing natural gas with steam and partial oxidation in a multistage gliding arc discharge system: effect of stage number. *Chemical Engineering Transactions*, v. 29, 2012.

ARUTYUNOV, V.S.; KRYLOV, O. V. Oxidative conversion of methane. **Russian Chemical Reviews**, v. 74, p. 1111-1137, 2005.

ASAMI, K.; LI, X.H.; FUJIMOTO, K.; KOYAMA, Y.; SAKURAMA, A.; KOMETANI, N.; YONEZAWA, Y. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over ceria-supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 84, p. 27, 2003.

CHEN, L.; ZHU, Q.; HAO, Z.; ZHANG, T.; XIE, Z. Development of a Co-Ni bimetallic aerogel catalyst for hydrogen production via methane oxidative CO<sub>2</sub> reforming in a magnetic assisted fluidized bed. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 8494-8502, 2010.

CHOUHDARY, V. R.; MONDAL, K. C. CO<sub>2</sub> reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO<sub>3</sub> perovskite-type mixed metal-oxide catalyst, **Applied Energy**, v.83, p. 1024–1032, 2006.

CHOUHDARY, V. R.; MAMMAN, A. S. Energy Efficient Conversion of Methane to Syngas Over NiO-MgO Solid Solution. **Elsevier**, n. 66, p. 161-175, 1999.

DAMYANOVA, S.; ARISHTIROVA, K.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G. Biogas reforming over bimetallic PdNi catalysts supported on phosphorus-modified alumina **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, n.17, p.10635-10647, 2011.

ECCAPLAN. **Nosso Mundo Mais Verde**. Disponível em: <http://www.eccaplan.com.br/>. Acesso em: 15 junho 2011.

FATSIKOSTAS, A.N.; KONDARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications. **Chemical Communications**, n. 9, p. 851-852, 2001.

FERNANDES JÚNIOR, L. C. P.; MIGUEL, S.; FIERRO, J. L. G.; RANGEL, M. C. Evaluation of Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for dry reforming of methane. **Natural Gas Conversion VIII, Elsevier B. V.**, 2007.

FOO, S. Y.; CHENG, C. K.; NGUYEN, T.; ADESINA, A. A. Oxidative CO<sub>2</sub> reforming of methane on alumina-supported Co-Ni catalyst. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 10450-10458, 2010.

FRANCO, T. V. **Análise Termodinâmica das Reações de Reforma do Metano e do GLP para a Produção de Hidrogênio**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2009.



FRENI, S.; CALOGERO, G. CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. **Journal of Catalysis**, v. 87, p. 28-38, 2000.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. **Journal of Power Sources**, n. 87, p. 28-38, 2000.

FRUSTERI, F., ARENA, F., CALOGERO, G., TORRE, T., PARMALINA, A. Potassium-enhanced stability of Ni/MgO Catalysts in the dry-reforming of methane, **Catalysis Communications**, v. 2 n.2, p.49, 2001.

GAO *et al.* Autothermal Reforming and Partial Oxidation of Methane in Fluidized Reactor Over Highly Dispersed Ni Catalyst Prepared from Ni Complex. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 24, p. 721-723, 2006.

GENNEQUIN, C.; SAFARYAMIN, M.; SFFERT, S.; ABOUKAÏS, A.; ABI-AAD, E. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over co-mg-al mixed oxides prepared via hydrotalcite like precursors. **Catalysis Today**, v. 176, p. 139-143, 2011.

GEORGE, M.; PATEL, S. S. Synthesis gas production in oxy-carbondioxide reforming of methane over perovskite catalysts. 2011

GOLDWASSER, M. R.; LICÓN, D.; RIVAS, M. E.; PIETRI, E.; PÉREZ-ZURITA, M. J.; CUBEIROA, M. L.; GRIVOBAL-CONSTANT, A.; LECLERCQ, L.; LECLERCQ, G. Dry and auto thermal reforming of methane to syngas over (La,Ca)Ru<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> precursor perovskites.

GOLDWASSER, M. R.; RIVAS, M. E.; PIETRI E, P. E.; REZ-ZURITA, M. J.; CUBEIRO, M.L.; GINGEMBRE, L.; LECLERCQ, L.; LECLERCQ, G. Perovskites as catalysts precursor: CO<sub>2</sub> reforming of methane on Ln<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ru<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La, Sm, Nd) **Applied Catalysis A: General**, v. 255, p. 45-57, 2003.

GOLDWASSER, M.R.; RIVAS, M.E.; PIETRI, E.; PÉREZ-ZURITA, M.J.; CUBEIRO, M.L.; GRIVOBAL-CONSTANT, A.; LECLERCQ, G. Perovskites as Catalysts Precursors: Synthesis and Characterization, **Journal of Molecular Catalysis**, v. 228, p. 325-331, 2005.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: uma breve revisão. **Revista Virtual Química**, v. 3, n. 5, p. 434-445, 2011.

GUO *et al.* Syngas Production Via Combined Oxy-CO<sub>2</sub> Reforming of Methane Over Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modified Ni/SiO<sub>2</sub> Catalysts in a Fluidized-bed Reactor. **Science Direct**, v. 87, p. 1348-1354, 2007.

JUN, A.; KIM, J.; SHIN, J.; KIM, G. Optimization of Sr content in layered SmBa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+Dd</sub> perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 18381-18388, 2012.

FERNANDES JÚNIOR, L. C. P.; MIGUEL, S., GARCIA FIERRO, J. L., RANGEL, M. C. Evaluation of Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Dry Reforming of Methane. Natural Gas Conversion VIII. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 167 p. 499-504, 2007.

KOH, A. C. W.; CHEN, L.; LEONG, W. K.; JOHNSON, B. F. G.; KHIMYAK, T.; LIN, J. Hydrogen or synthesis gas production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 725-730, 2007.

KRESGE, C. T. **Beck Nature**, v. 359, p. 710, 1992.

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

Li, B.; MARUYAMA, K.; NURUNNABI, M.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Temperature profiles of alumina-supported noble metal catalysts in autothermal

reforming of methane. **Applied Catalysis**, v. 275, p. 157-172, 2004.

LIMA, S. M. D. **Preparação e Aplicação de Óxidos Tipo Perovskita  $La_{1-x}Ce_xNiO_3$  e  $La_{1-x}Ca_xNiO_3$  Para Obtenção de Gás de Síntese a Partir do Metano**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Centro de ciências exatas e de tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

LIMA, S. M.; ASSAF, J. M. Síntese e caracterização de perovskitas  $LaNi(1-x)Co_xO_3$  como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com  $CO_2$ . **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 298-303, 2007.

LIMA, S. M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G.  $La_{1-x}Ca_xNiO_3$  perovskites oxides: characterization and catalytic reactivity in dry reforming of methane. **Catalysis Letters**, v. 124, p. 195-203, 2008.

LIU, Z.; LU, Z.; HUANG, X.; XU, D.; SUI, Y.; MIAO, J.; HE, T.; DONG, D.; ZHU, R.; LIU, Y.; SU, W. Formation and characterization of  $PrGa_{0.9}Mg_{0.1}O_3$  synthesized by a citric acid method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 393, p. 274-278, 2005.

MAGALHÃES, R. N. S. H. **Emprego de óxidos do tipo perovskita  $La_{1-x}M_xCoO_3$  (M = Ce, Sr) na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (Selox)**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MAKSHINA, E. V.; SIROTIN, S. V.; VAN DEN BERG, M. W. E.; KLEMENTIEV, K. V. YUSHCHENKO, V. V.; MAZO, Z. N.; GRÜNERT, W.; ROMANOVSKY, B. V. Characterization and catalytic properties nanosized cobaltate particles prepared by in situ synthesis inside mesoporous molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, v. 312, p. 59-66, 2006.

MARTINELLI, D. M. H. **Síntese de catalisadores do tipo  $LaNi_xFe_{1-x}O_3$  como precursores catalíticos para reação oxidação parcial do metano**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), PPGCEM Universidade Federal do Rio

Grande do Norte, Natal, 2011.

MICHALKIEWICZ, B.; SRENSCEK-NAZZAL, J.; ZIEBRO, J. Optimization of synthesis gas formation in methane reforming with carbon dioxide. **Catalysis Letters**, v. 129, p. 142-148, 2009.

MOON, D. J. Hydrogen production by catalytic reforming of gaseous hydrocarbons (Methane & LPG), **Catalysis Surveys from Asia**, v. 12, p. 188-202, 2008.

MORADI, P.; PARVARI, M. Preparation of Lanthanum-Nickel-Aluminium Perovskite Systems and their Application in Methane-Reforming Reactions. **Iranian Journal of Chemical Engineering**, v. 3, p. 29-43, 2006.

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, p. 472- 479, 2010.

Sahli, N.; Petit, C.; Roger, A. C.; Kiennemam, A.; Libs, S.; Bettebar, M. M. Ni catalysts from  $\text{NiAl}_{2.0}\text{O}_{4.0}$  spinel for  $\text{CO}_2$  reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 113, p. 187-193, 2006.

NAGAOKA, K.; TAKANABE, K. Modification of  $\text{Co/TiO}_2$  for dry reforming of methane at 2 MPa by Pt, Ru or Ni. **Journal Applied Catalysis A: General**, v. 268, p. 151-158, 2004.

NAN Y.; YONG C.; YANG S.; WEI-LIN D.; HE-YONG H.; KANG-NIAN F. Nanocrystalline  $\text{LaCoO}_3$  perovskite particles confined in SBA-15 silica as a new efficient catalyst for hydrocarbon oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 230, p. 249-253, 2005.

NASSAR, J. E.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, L. J. S. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, p. 1, 2002.

NGUYEN, S. V.; SZABO, V.; TRONG ON, D. KALIAGUINE, S. Mesoporus silica supported  $\text{LaCoO}_3$  perovskites as catalysts for methane oxidation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 54, p. 51-61, 2002.

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

PAN, W.; ZHENG, J.; SONG, C. Catalytic Tri-reforming of Methane Using Flue Gas from Fossil Fuel-based Power Plants. **Chemistry Division Preprints**, v. 47, p. 262-264, 2002

PECCHI, G.; REYES, P.; ZAMORA, R.; CAMPOS, C.; CADÚS, L. E.; BARBERO, B. P. Effect of the preparation method on the catalytic activity of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  perovskite-type oxides. **Catalysis Today**, 420-427, p. 133-135, 2008.

Disponível em <http://www.bahiagas.com.br/gas-natural/o-que-e-gas-natural>, acesso em 10 abril de 2013.

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

PIETRI, E.; RIVAS, M. E.; GOLDWASSER, M. R.; PÉREZ-ZURITA, M. J.; CUBEIRO M.L.; LECLERCQ, L.; LECLERCQ, G.  $\text{CO}_2$  Reforming of Methane on  $\text{LaA}'\text{Ru}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  ( $\text{A}' = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Ca}$ ) Perovskites as Catalysts Precursors in Presence and Absence of  $\text{O}_2$ . **Fuel Chemical**, v. 49, n. 1, p. 134, 2004.

POPA, M.; KAKIHANA, M. Synthesis of lanthanum cobaltite ( $\text{LaCoO}_3$ ) by the polymerizable complex route. **Solid State Ionics**, v. 151, p. 251- 257, 2002.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Syngas in perspective. **Catalysis Today**, n. 71, p. 243-247, 2002.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Fuels and energy for the future: the role of catalysis. **Catalysis Reviews**, v. 46, n. 3-4, p. 247-270, 2004.

S. NAKAMURA, M. TANAKA, H. KATO, Y. TOKURA, J. Mössbauer study on the ordered double perovskite  $A_2\text{FeReO}_6$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) **Journal of Physical Society of Japan**. v. 72, p. 424-428, 2003.

SALES, L. L. M. **Síntese e caracterização de óxidos de cério e cobalto obtidos por gel-combustão e Pechini aplicados às reações de oxidação de n-hexano**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) PPGCEM Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SATTERFIELD, C. N. Heterogeneous Catalysis in Practice

SHAMSI, A. Partial oxidation and dry reforming of methane over Ca/Ni/K(Na) catalyst. **Catalysis Letters**, v. 109, n. 3, 2006.

SIEMONS, M.; WEIRICH, Th.; MAYER, J.; SIMON, U. Preparation of Nanosized Perovskite-type Oxides via Polyol Method. **Journal of Inorganic and General Chemistry**, v. 630, 2083-2089, 2004.

SILVA, M. E. **Análise Termoquímica de Reformador de Etanol: Produção de Hidrogênio para Acionamento de uma Célula a Combustível, do tipo PEM 1kW**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2005.

SILVA, P. R. N. Emprego de Óxidos tipo Perovskita nas oxidações do Propano e CO. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 35-41, 2004.

SIS, L.B.; WIRTZ, G.P.; SORENSON, S.C. Structure and Properties of reduced  $\text{LaCoO}_3$  **Journal Applied Physics**, v. 44, p. 5553-5559, 1973.

SOUZA, A. C.; GENA, F. P.; ARANTES, V. L. Caracterização microestrutural e mecânica de alumina-zircônia para aplicações em hidrotreatamento e refino de petróleo. ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, XIII., ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS GRADUAÇÃO, IX., ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA JÚNIOR, III., São José dos

Campos, 2009.

TAKEHIRA, K.; SHISHIDO, T.; Wang, P.; KOSAKA, T.; TAKAKI, K. **Physical Chemistry**, v.5 p. 3801, 2003.

TAKENAKA, S.; KATO, E.; TOMIKUBO, Y.; OTSUKA, K. J. Structural change of Ni species during the methane decomposition and the subsequent gasification of deposited carbon with CO<sub>2</sub> over supported Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 219, p. 176-185, 2003.

TAKENAKA, S.; TOMIKUBO, Y.; KATO, E.; OTSUKA, K. Sequential production of H<sub>2</sub> and CO over supported Ni catalysts. **Fuel**, v. 83, p. 47-57, 2004.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G. TPD and IR spectroscopic studies of CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorption on LaCrO<sub>3</sub>. **Advanced in Catalysis**, v. 37, p. 353-366, 1989.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G. In: **Properties and Applications of perovskites-Types Oxides**, Marcel Dekker, New York, 1993.

TONIOLO, F. S. **Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para a Geração de Gás de Síntese**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química), COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

TONIOLO, F. S. **Óxidos Mistos do Tipo Perovskitas para a Geração de Gás de Síntese**. 2010. Tese de doutorado (Programa de Engenharia Química) – Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

USMAN, O.; KAWI, S.; HIDAJAT, K. Syngas production by oxy-CO<sub>2</sub> reforming of methane over PdNi catalyst. Disponível em <http://www.pdfio.com/k-2023888.html>.

VALDERRAMA, G.; KIENNEMANN, A.; GOLDWASSER, M.R. Dry reforming of CH<sub>4</sub> over solid solutions of LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. **Catalysis Today**, v.133–135, 142–148, 2008.

VOLPE, M. A. Partial oxidation of methane over  $\text{VO}_x/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 210, p. 355-361, 2001.

WANG, J. A.; VALENZUELA, M. A.; SALMONES, J.; VÁZQUEZ, A.; GARCIA-RUIZ, A.; BOKHIMI, X. Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol–gel methods. *Catalysis Today*, v. 68, p. 21-30, 2001.

WANG, J.X.; LIU, Y.; CHENG, T.X.; LI, W.X.; BI Y.L.; ZHEN, K. Methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Co-doped Ni-based magnetoplumbite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 250 p. 13-23, 2003.

WANG, Y.; REN, J.; WANG, Y.; ZHANG, F.; LIU, X.; GUO, Y.; LU, G. Nanocasted Synthesis of Mesoporous  $\text{LaCoO}_3$  Perovskite with Extremely High Surface Area and Excellent Activity in Methane Combustion. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 39, p. 15293-15298, 2008.

WANG, Y.H. et al. Performance of Ni/MgO-AN Catalyst in High Pressure  $\text{CO}_2$  Reforming of Methane. **Topics in Catalysis**, v. 32, n. 3-4, p. 109-115, 2005.

ZHANG, J.; WANG, H.; DALAI, A. K. Development of stable bimetallic catalyst for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v. 249, p. 300-310, 2007.

ZHANG, W. D.; LIU, B. S.; ZHAN, Y. P.; TIAN, Y. L. Syngas production via  $\text{CO}_2$  reform of methane over  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ -supported Ni Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 7498-7504, 2009.

Erdohelyi, A.; Csere'nyi, J.; Solymosi, F. Activation of  $\text{CH}_4$  and Its Reaction with  $\text{CO}_2$  over Supported Rh Catalysts. *J. Catal.* **1993**, 141, 287.

Erdohelyi, A.; Csere'nyi, J.; Papp, E.; Solymosi, F. Catalytic reaction of methane with carbon dioxide over supported palladium. *Appl. Catal., A* **1994**, 108.



## REFLEXÕES SOBRE O EFEITO-ESTUFA

Luiz Carlos Baldicero Molion, PhD

Instituto de Ciências Atmosféricas , Universidade Federal de Alagoas