



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



Reforma de biogás para produção de hidrogênio usando catalisadores tipo perovskitas a base de lantânio e níquel, dopados com cério.

Thiago Padovani Xavier

**Uberlândia - MG
2011**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



Reforma de biogás para produção de hidrogênio usando catalisadores tipo perovskitas a base de lantânio e níquel, dopados com cério.

Thiago Padovani Xavier

Orientadora: Profa. Dra. Carla Eponina Hori

Co-orientador: Dr. Fábio Bellot Noronha

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia – MG
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

X3r Xavier, Thiago Padovani, 1980-
Reforma de biogás para produção de hidrogênio usando catalisadores tipo perovskitas a base de lantânio e níquel, dopados com cério / Thiago Padovani Xavier. - 2011.
87 f. : il.

Orientadora: Carla Eponina Hori.
Co-orientador: Fábio Bellot Noronha.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Hidrogênio - Teses. 3. Lantânio - Teses. 4. Níquel - Teses. 5. Catalisadores - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Noronha, Fábio Bellot. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 22 / 08 / 2011.

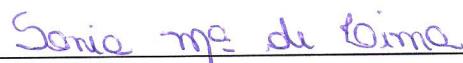
BANCA EXAMINADORA:



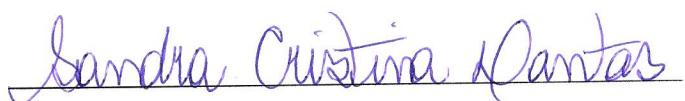
Profa. Dra. Carla Eponina Hori
Orientadora (PPGEQ/UFU)



Dr. Fábio Bellot Noronha
Co-Orientador (INT)



Profa. Dra. Sania Maria de Lima
(EQ/UNIFESP)



Profa. Dra. Sandra Cristina Dantas
(DEQ/UFRRJ)



Profa. Dra. Érika Ohta Watanabe
(FEQUI/UFU)

*À minha esposa Taisa,
aos meus pais João Batista Jr. e Darci
e aos meus irmãos Rodrigo e João Batista Neto.*

*A vida é como andar de bicicleta.
Para se manter em equilíbrio, é preciso se manter em movimento.*
(Albert Einstein)

Agradecimentos

À minha esposa Taisa pelo amor e presença na minha vida.

Aos meus sogros, Sr. Roberto e Sra. Kayo, pelo companheirismo e amizade;

À minha cunhada querida Taritinha, por me aturar nesses dois últimos anos.

À minha orientadora Profa. Dra. Carla Eponina Hori pelo incentivo e pelo excelente aprendizado que me proporcionou durante estes dois últimos anos.

Ao meu orientador Dr. Fábio Bellot Noronha por contribuir com meu aperfeiçoamento e com o engrandecimento deste trabalho.

Ao amigo Rodrigo Cesar, técnico da Oficina Mecânica, pela disposição e ajudas imprescindíveis.

Aos meus colegas Betânia, Cida, Franciele, Nattácia, Curt e Gustavo, pelo companheirismo principalmente nas etapas iniciais desta caminhada.

Aos companheiros do laboratório Karen, Rafael, Ricardo Pires, Marcos Napolitano, Danilo e Adriano pela ajuda em todos os momentos e pelo convívio sempre tão alegre e agradável.

Aos então colegas de orientação Sandra Dantas, Fabiano Silva, Cintia Ferreira, Priscila e José Alberto pela convivência tranquila e bom ambiente de trabalho.

Aos Doutores Crisostomo Rabelo e Adriana Maria (INT) pelos testes catalíticos.

Ao Fabiano (CTGAS-ER) pelos experimentos de TPR.

Ao Professor Raimundo do Instituto de Física – UFU pela imprescindível ajuda com os dados cristalográficos.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido durante o desenvolvimento do estudo.

À Faculdade de Engenharia Química e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Ao Silvino e à Cecília, da secretaria do PPGEQ/UFU, pela presteza.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração desta Dissertação.

Sumário

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas	iv
Resumo.....	v
Abstract	vi
CAPÍTULO 1	1
Introdução.....	1
CAPÍTULO 2	5
Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 – Hidrogênio.....	5
2.2 – Biogás	6
2.3 – Reações de conversão do metano	8
2.3.1 – Reforma seca do metano	10
2.3.1.1 – Mecanismo da reação de reforma seca do metano (RSM).....	11
2.4 - Perovskitas	13
2.4.1 – Métodos de síntese de perovskitas.....	16
2.5 – Catalisadores para reação de reforma seca do metano	18
2.6 – Mecanismos de desativação dos catalisadores	23
CAPÍTULO 3	25
Materiais e Métodos.....	25
3.1 – Reagentes utilizados	25
3.2 – Síntese dos Catalisadores	25
3.2.1 – Método Sol-gel ou Citrato.....	25
3.2.2 – Método de Combustão	26
3.3 – Caracterização	26
3.3.1 – Difração de raios X (DRX)	27
3.3.1.1 – Procedimento para redução/passivação.....	27
3.3.2 – Área específica (método B.E.T.)	27
3.3.3 – Redução à Temperatura Programada (RTP)	28
3.3.4 – Análise termogravimétrica (ATG).....	29
3.4 – Reações de reforma seca do metano (RSM) e reforma do biogás (RB)	29
CAPÍTULO 4	30
Resultados e Discussões.....	30

4.1 – Caracterização dos catalisadores	30
4.1.1 – Difração de raios X (DRX)	30
4.1.2 – Área específica (método B.E.T.)	39
4.1.3 – Redução à Temperatura Programada (RTP)	39
4.2 – Testes Catalíticos.....	42
4.3 – Análise termogravimétrica (ATG).....	54
CAPÍTULO 5	58
Conclusões e Sugestões.....	58
5.1 – Conclusões	58
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros	59
CAPÍTULO 6	60
Referências Bibliográficas	60
CAPÍTULO 7	68
Apêndice 1.....	68
7.1 – Metodologia dos cálculos.....	68
Apêndice 2.....	71
7.2 – Difratogramas de raios X dos padrões ICSD (<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>) utilizados para comparação e identificação de fases.....	71
Apêndice 3.....	74
7.3 – Dados de seletividade (S_{CO} e S_{H_2}) nas reações de reforma sema do metano e reforma do biogás.....	74

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Emissões totais de metano provenientes do tratamento de resíduos no Brasil, (CETESB, 2006b).....	8
Figura 2.2 - Esquema do mecanismo de reação de reforma do metano com CO ₂ em catalisadores Pt/ZrO ₂ proposto por Stagg e Resasco (1998).....	13
Figura 2.3 - Estrutura ideal de uma perovskita cúbica ABO ₃ : (a) cátion B; (b) cátion A no centro da cela unitária (ALVAREZ, 1999).....	14
Figura 2.4 - Seqüência de reações envolvidas no método sol-gel ou citrato (PECHINI, 1967).....	17
Figura 2.5 – Efeito da substituição de La por Ca vs. Tempo. T _R = 1073 K, WHSV = 241/h g, CH ₄ /CO ₂ = 1, (PCH ₄ + PCO ₂)/P _T = 0,2, m = 200 mg, Red. = 973 K/8 h (GOLDWASSER <i>et al.</i> 2003).....	19
Figura 2.6 – Conversão, (a) CH ₄ e (b) CO ₂ , como uma função do tempo de reação para perovskitas de La _{1-x} Ce _x NiO ₃ a 1023 K. Vazão = 120 mL min ⁻¹ ; massa do catalisador= 0,10 g (LIMA <i>et al.</i> , 2006).....	22
Figura 2.7 – Conversão de CH ₄ e CO ₂ quantidade de produtos para LaNiO ₃ na reforma seca do metano. Catalisador: 0,02 g, GHSV = 3.10 ⁵ L/kg h, reagentes = CH ₄ /CO ₂ 1:1. (PEREÑÍGUEZ <i>et al.</i> , 2010).....	23
Figura 4.1 - Difratogramas dos catalisadores sintetizados por sol-gel: LaNiO ₃ (a), La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ (b) e La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃ (c) calcinados a 1173 K. (■) LaNiO ₃ , (Δ) CeO ₂ e (●) NiO.....	30
Figura 4.2 - Difratogramas dos catalisadores sintetizados por combustão: LaNiO ₃ (a), La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ (b) e La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃ (c) calcinados a 1173 K. (■) LaNiO ₃ , (Δ) CeO ₂ e (●) NiO.....	31
Figura 4.3 – (1) Representação tridimensional da célula unitária do LaNiO ₃ (La - azul, Ni - verde e O - vermelho). (2) Representação dos parâmetros de rede. (GARCÍA-MUÑOZ; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 1992).....	33
Figura 4.4 – Difratogramas dos catalisadores sintetizados por sol-gel após redução a 973 K e passivação a 274 K: LaNiO ₃ (a), La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ (b) e La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃ (c) (■) La ₂ O ₃ , (Δ) CeO ₂ e (●) Ni ⁰	36
Figura 4.5 – Difratogramas dos catalisadores sintetizados por combustão após redução a 973 K e passivação a 274 K: LaNiO ₃ (a), La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ (b) e La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃ (c). (■) La ₂ O ₃ , (Δ) CeO ₂ , (◆) La(OH) ₃ e (●) Ni ⁰	36

Figura 4.6 – Perfis de RTP dos catalisadores sintetizados por sol-gel e calcinados a 1173 K: (a) LaNiO ₃ , (b) La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ e (c) La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃	40
Figura 4.7 – Perfis de RTP dos catalisadores sintetizados por combustão e calcinados a 1173K: (a) LaNiO ₃ , (b) La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ e (c) La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃	41
Figura 4.8 – Conversão de CH ₄ e CO ₂ em função do tempo a 1073 K para os catalisadores sintetizados por sol-gel: LaNiO ₃ , La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ e La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃ . Ativação = 973 K/1h, vazão = 100 mL/min e CH ₄ :CO ₂ = 1.....	43
Figura 4.9 – Conversão de CH ₄ e CO ₂ em função do tempo a 1073 K para os catalisadores sintetizados por sol-gel: LaNiO ₃ , La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ e La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃ . Ativação = 973 K/1h, vazão = 100 mL/min e CH ₄ :CO ₂ = 2.....	44
Figura 4.10 – Conversão de CH ₄ e CO ₂ em função do tempo a 1073 K para os catalisadores sintetizados por combustão: LaNiO ₃ , La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ e La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃ . Ativação = 973 K/1h, vazão = 100 mL/min e CH ₄ :CO ₂ = 1.....	45
Figura 4.11 – Conversão de CH ₄ e CO ₂ em função do tempo a 1073 K para os catalisadores sintetizados por combustão: LaNiO ₃ , La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ e La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃ . Ativação = 973 K/1h, vazão = 100 mL/min e CH ₄ :CO ₂ = 2.....	46
Figura 4.12 – Razão molar H ₂ /CO em função do tempo: (a) - reforma seca do metano (razão CH ₄ :CO ₂ = 1) e (b) - reforma do biogás (razão CH ₄ :CO ₂ = 2), para os catalisadores sintetizados por sol-gel: LaNiO ₃ , La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ e La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃	48
Figura 4.13 – Razão molar H ₂ /CO em função do tempo: (a) - reforma seca do metano (razão CH ₄ :CO ₂ = 1) e (b) - reforma do biogás (razão CH ₄ :CO ₂ = 2), para os catalisadores sintetizados por combustão: LaNiO ₃ , La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ e La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃	49
Figura 4.14 – Conversão de CH ₄ e CO ₂ em função do tempo a 1073 K para os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel: LaNiO ₃ e La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃ . Ativação = 973 K/1h, vazão = 100 mL/min, alimentação - CH ₄ :CO ₂ = 2 e diluição 1:1 (catalisador : SiC).....	51
Figura 4.15 – Conversão de CH ₄ e CO ₂ em função do tempo a 1073 K para os catalisadores sintetizados pelo método de combustão: LaNiO ₃ e La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃ . Ativação = 973 K/1h, vazão = 100 mL/min, alimentação - CH ₄ :CO ₂ = 2 e diluição 1:1 (catalisador : SiC).....	52
Figura 4.16 – Razão molar H ₂ /CO, em função do tempo, da reforma do biogás (razão CH ₄ :CO ₂ = 2): (a) catalisadores sintetizados pelo método sol-gel e (b) catalisadores sintetizados pelo método de combustão.....	53
Figura 4.17 – Análise termogravimétrica dos catalisadores com diluição 1:9 (catalisador/inerte SiC) após 24 h de reação de reforma seca do metano (s) e reforma do biogás (b). Sintetizados pelo método sol-gel: (a) LaNiO ₃ , (b) La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ e (c) La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃ . Sintetizados pelo método de combustão: (d) LaNiO ₃ , (e) La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ e (f) La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃	54

Figura 4.18 – Análise termogravimétrica dos catalisadores com diluição 1:1 (catalisador/inerte SiC) após de reação de reforma do biogás. Sintetizados pelo método sol-gel: (a) $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ e (b) LaNiO_3 . Sintetizados pelo método de combustão: (c) $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ (após 5 h) e (d) LaNiO_3 55

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Poder calorífico de diferentes combustíveis (SANTOS e SANTOS, 2005).....	5
Tabela 2.2 - Composição percentual média do Biogás.....	7
Tabela 2.3 - Comparação da razão H ₂ /CO para Reações de produção de gás de síntese em Rh/MgO a 600–900°C (QIN <i>et al.</i> , 1996).....	10
Tabela 2.4 – Conversão de CH ₄ e CO ₂ , razão H ₂ /CO, área BET e deposição de carbono (%m) após 8 h de reação. Condições reacionais: CH ₄ :CO ₂ = 50/50 mL/min, fluxo total: 100 mL/min, GHSV= 6,0x10 ⁵ mL g ⁻¹ h ⁻¹ , massa do catalisador: 10 mg, T = 973 K, catalisador reduzido sob hidrogênio a 973 K antes da reação (GALEGO <i>et al.</i> , 2009).....	23
Tabela 4.1 – Principais picos e seus respectivos planos de reflexão dos raios X da fase tipo perovskita, para as amostras calcinadas.....	32
Tabela 4.2 – Parâmetros de rede ($a = b \neq c$), volume da célula unitária (V) e densidade do cristalito ($d_{cristal}$).....	33
Tabela 4.3 – Tamanho de cristalito da fase principal com estrutura tipo perovskita (LaNiO ₃), deformação de rede e cristalinidade dos catalisadores calcinados.....	34
Tabela 4.4 – Tamanho médio de cristalito do NiO nas amostras calcinadas e do Ni ⁰ presente nas amostras após tratamento térmico em atmosfera redutora (H ₂).....	37
Tabela 4.5 – Efeito do tamanho médio de cristalito da fase CeO ₂ presente nas amostras dopadas com cério antes e após redução/passivação.....	38
Tabela 4.6 – Efeito da área superficial específica (S _{BET}) e área superficial calculada (S _{calc}).....	39
Tabela 4.7 – Consumo de H ₂ durante a RTP, consumo teórico e grau de redução (G.R.).....	41
Tabela 4.8 – Dados da conversão de CH ₄ , TOF _{CH₄} e razão H ₂ /CO, após 24 h das reações de reforma seca do metano (RSM) e reforma do biogás (RB), 1:9 (catalisador/inerte SiC).....	50
Tabela 4.9 – Dados da conversão de CH ₄ , TOF _{CH₄} e razão H ₂ /CO, para os catalisadores na reação de reforma do biogás (RB) com diluição 1:1 (catalisador/inerte SiC).....	54
Tabela 4.10 – Perda de massa dos catalisadores La _{1-x} Ce _x NiO ₃ , após 24 h das reações de reforma seca do metano (RSM) e reforma do biogás (RB), 1:9 (catalisador/inerte SiC).....	56
Tabela 4.11 – Perda de massa dos catalisadores La _{1-x} Ce _x NiO ₃ , após a reação de reforma do biogás (RB), diluição 1:1 (catalisador/inerte SiC).....	56

Resumo

No presente trabalho, foi avaliado o comportamento de óxidos do tipo perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0; 0,05$ e $0,10$), atuando como catalisadores, frente às reações de reforma seca do metano (RSM) e reforma de biogás (RB). Os catalisadores foram sintetizados pelo método sol-gel (ou citrato) e pelo método de combustão com uréia. Posteriormente, foram avaliados estruturalmente e quanto ao seu desempenho catalítico. Os precursores catalíticos foram caracterizados por difração de raios X, medidas de área específica BET, redução a temperatura programada e análise termogravimétrica. Todos os catalisadores apresentaram baixos valores de área específica ($< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A fase principal LaNiO_3 , presente em todas as amostras calcinadas, foi convertida em La_2O_3 , Ni^0 e La(OH)_3 após redução, sendo observada a fase CeO_2 nas amostras dopadas com cério. A presença da fase La(OH)_3 foi mais evidente nas amostras sintetizadas pelo método de combustão. Os tamanhos médios de cristalito, referentes à fase principal LaNiO_3 , se mantiveram entre 13 – 17 nm. A amostra $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ sintetizada pelo método de combustão apresentou o menor tamanho médio de cristalito enquanto que as amostras $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ sintetizadas pelo método sol-gel tem o maior valor. O método sol-gel produziu tamanhos médios de cristalito do NiO (20 – 25 nm) menores do que os produzidos pelo método de combustão (31 – 38 nm). Porém, para todas as amostras, é observada uma diminuição nos tamanhos médios de cristalito de Ni^0 após a redução/passivação. Nas amostras sintetizadas pelo método de combustão os tamanhos médios de cristalito do Ni^0 foram semelhantes (20, 19 e 21 nm), enquanto que nas amostras sintetizadas por sol-gel os valores cresceram com a adição de Ce (13 – 21 nm). Todas as amostras com diluição de 1:9 (catalisador/inerte SiC) foram ativas, estáveis e resistentes à desativação pela deposição de coque após as 24 h das reações RSM e RB, porém com razão molar $\text{H}_2/\text{CO} < 1$. O catalisador $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ sintetizado pelo método sol-gel, com diluição 1:1 (catalisador/inerte SiC) apresentou a maior resistência à formação de carbono (1,06 mg Carbono / gcat h). Os catalisadores sintetizados pelo método de combustão, quando diluídos 1:9 (catalisador/inerte SiC), apresentaram valores de TOF_{CH_4} entre 13 – 16 h^{-1} na RSM e entre 15 - 19 h^{-1} na RB com razões molares H_2/CO próximas de 1. Os catalisadores sintetizados pelo método de combustão com diluição de 1:1 (catalisador/inerte SiC) se mostraram mais ativos (TOF_{CH_4} 8 – 13 h^{-1}) na RB do que os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel (TOF_{CH_4} 3 – 4 h^{-1}). Os valores menores que o estequiométrico para $\text{H}_2/\text{CO} < 1$ indicam o favorecimento da reação reversa de deslocamento gás-água nos testes catalíticos, fato suportado pela maior conversão de CO_2 em todas as reações utilizando catalisadores com diluição 1:9. Na condição de RB houve um aumento da razão molar H_2/CO , especialmente quando formam utilizados os catalisadores com diluição 1:1 (catalisador/inerte SiC), indicando que reação reversa de deslocamento gás-água é menos favorecida quando a razão de alimentação é de $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 2$ e utilizando uma maior quantidade de catalisador.

Palavras-Chave: Perovskita, níquel, lantânio, cério, caracterização de catalisadores, reforma do metano e reforma de biogás.

Abstract

In the present study, the behavior of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0; 0.05$ and 0.10) perovskite-type oxides catalysts was investigated, acting as catalysts, in reactions of dry reforming of methane (DRM) and biogas reforming (BR). The catalysts were synthesized by sol-gel method (or citrate) and by combustion with urea. Later, they were structurally evaluated and studied on the catalytic performance. The synthesized perovskite-type oxides were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption temperature programmed reduction and thermal gravimetric analysis. The catalysts showed low values of specific area ($< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). The LaNiO_3 phase present in all the calcined samples was converted into La_2O_3 , Ni^0 and $\text{La}(\text{OH})_3$ after reduction, keeping the phase CeO_2 in the doped samples with cerium. It was observed more evident $\text{La}(\text{OH})_3$ phase in the samples synthesized by combustion method. The average crystallite sizes, on the main stage LaNiO_3 , remained between 13 to 17 nm. $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$ synthesized by combustion had the lowest average crystallite size whereas $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$ and $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$ synthesized by sol-gel method has the highest value. The sol-gel method produced NiO grains (20-25 nm) smaller than those produced by the combustion method (31 - 38 nm). But for all samples is observed a decrease in average Ni^0 grain sizes after reduction. In the samples synthesized by combustion method the mean Ni^0 crystallite size were similar (20, 19 and 21 nm), whereas the values increased with Ce addition (13 – 21 nm) in the samples synthesized by sol-gel method. All samples with 1:9 dilution (catalyst/ inert SiC) were active, stable and resistant to deactivation by coke deposition after 24 h of DRM and BR reactions, but with molar ratio $\text{H}_2/\text{CO} < 1$. The $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$ catalyst synthesized by sol-gel method, with 1:1 dilution (catalyst/ inert SiC) showed the greatest resistance to the carbon formation (1,06 mg Carbon / $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h}$). The catalysts synthesized by the combustion method, when 1:9 diluted, showed TOF_{CH_4} values between 13 - 16 in the DRM and between 15 - 19 in BR, with molar ratio H_2/CO next 1. The catalysts synthesized by combustion method, with 1:1 dilution (catalyst/inert SiC) were more active ($TOF_{CH_4} 8 - 13 \text{ h}^{-1}$) in BR reaction than the catalysts synthesized by sol-gel method ($TOF_{CH_4} 3 - 4 \text{ h}^{-1}$). The lower values for the stoichiometric $\text{H}_2/\text{CO} < 1$ indicate favoring the reverse reaction of water-gas shift in catalytic tests, supported by the fact that higher CO_2 conversion in all reactions usin catalysts with 1:9 dilution. There was a molar ratio H_2/CO increase in the RB, especially when used as the catalyst with 1:1 dilution (catalyst/inert SiC), indicating that reverse water-gas shift reaction is less favored when feed $\text{CH}_4: \text{CO}_2 = 2$ and using a larger amount of catalyst.

Keywords: Perovskite, nickel, lanthanum, cerium, catalysts characterization, methane reforming, biogas reforming.

CAPÍTULO 1

Introdução

O desenvolvimento de combustíveis limpos e a busca por fontes energéticas alternativas são um dos maiores desafios a serem enfrentados neste novo século. O aumento da demanda energética mundial, aliada à crescente pressão pelo controle de emissões de poluentes responsáveis por mudanças climáticas globais, torna necessária a busca por soluções compatíveis com a meta de desenvolvimento sustentável. O desenvolvimento sustentável pressupõe satisfazer as necessidades atuais da humanidade sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazer suas próprias necessidades. Ou seja, a meta é manter a capacidade do planeta de sustentar sua evolução, buscando uma harmonia entre sociedade, economia e meio ambiente (SOUZA, 2009).

Nota-se claramente a evolução dos combustíveis na história humana. Por um grande período, da aurora das civilizações até a era industrial, predominou o uso de combustíveis sólidos como a madeira e, posteriormente, o carvão. Há pouco mais de um século, o aproveitamento do petróleo inaugurou o uso de combustíveis líquidos. Atualmente, nota-se um empenho pela utilização do gás natural e, futuramente, o hidrogênio. Essa evolução na utilização dos combustíveis é citada por muitos autores como a descarbonização da economia, pois os combustíveis utilizados atualmente têm cadeias carbônicas cada vez menores. Este é um fato importante que tem sido percebido nos últimos duzentos anos, ou seja, que o mundo tem perseguido uma progressiva descarbonização da matriz energética (SILVA *et al.*, 2003).

O modelo atual de produção de energia no mundo, baseado no processamento de combustíveis fósseis, além de esgotar os recursos naturais e causar sérios danos ao meio ambiente, tem levado às crises políticas e socioeconômicas. As jazidas de petróleo estão concentradas em poucas regiões do mundo, o que torna os países importadores dependentes e também gera uma grande instabilidade dos preços do barril de petróleo (SOUZA, 2009).

Nesse contexto, o hidrogênio tem sido apontado como um potencial vetor energético para o futuro, devido a vários fatores. Em primeiro lugar, devido à sua disponibilidade, pois o hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, constituindo 75% da sua massa. Além disso, não é tóxico e nem poluente. No nosso planeta, o hidrogênio está presente em 70% da superfície terrestre, seja na forma de água ou de compostos orgânicos. Em segundo lugar, por causa da flexibilidade de sua produção, pois pode ser obtido a partir de diferentes fontes;

como os combustíveis fósseis e as fontes renováveis (biomassa, energias eólica e solar, etc) (SOUZA, 2009).

Dessa maneira, o hidrogênio, deverá ser o elo para um modelo totalmente novo de infraestrutura energética. A criação de redes descentralizadas de produção de hidrogênio, interligando os usuários finais, possibilitará a fixação de estabelecimentos humanos mais diversos e mais sustentáveis em seu relacionamento com os recursos locais do ambiente (RIFIKIN, 2003).

Entre as fontes renováveis, tem-se dado grande destaque à biomassa, que pode ser usada diretamente para a produção de hidrogênio a partir de processos como a gaseificação ou reforma. Quando se fala em biomassa, pode-se referir a produtos agrícolas e seus derivados ou a rejeitos orgânicos, constituídos de material em decomposição, como o lixo em aterros sanitários, lodos biológicos, etc (SOUZA, 2009).

O tratamento de rejeitos orgânicos, constituídos de material em decomposição, pode ser realizado em reatores anaeróbicos no qual grande parte da matéria orgânica biodegradável é convertida principalmente em biogás (CH_4 e CO_2) (CAMPOS *et al.*, 2006). Este biogás normalmente contém quantidades iguais de CH_4 e CO_2 que se processado corretamente, pode proporcionar uma fonte renovável de hidrogênio, essencialmente, a partir de resíduos (ARESTA *et al.*, 2001).

O Brasil possui uma população estimada em 193.252.604 habitantes (IBGE, 2008), sendo que 81,2% dessa população habita em áreas urbanizadas e produz diariamente cerca de 60 mil toneladas de resíduos sólidos (IBGE, 2000). Tais resíduos, por apresentarem elevados teores de matéria orgânica e devido ao clima tropical e subtropical típico do país, oferecem condições favoráveis à produção de biogás (CAMPOS *et al.*, 2006). O uso desse biogás para a geração de energia contribuiria para a redução das emissões de metano, já que esse gás é considerado um dos principais causadores do efeito estufa.

Segundo o inventário nacional de emissões de metano gerado pelos resíduos no Brasil (CETESB, 2006b), cerca de 803 mil toneladas de metano foram geradas em 1994, com 84% desse total sendo resultante dos resíduos sólidos municipais.

Os aterros são, atualmente, a maior fonte desse biogás onde os resíduos sólidos municipais são compostos anaerobicamente. Tradicionalmente, o biogás é queimado em motores de combustão interna para a produção de eletricidade e calor. Mas a sua potencial utilização em células a combustível pode aumentar a eficiência da geração de eletricidade, especialmente em aplicações em escala reduzida diminuindo, também as emissões de NO_x , SO_x , CO e compostos voláteis para a atmosfera (SORDI *et al.*, 2006).

A conversão do biogás em hidrogênio ocorre através da reforma seca do metano com CO₂, também chamada de reforma seca do metano. Este processo é de especial interesse, pois permite tirar vantagem do CO₂ presente na composição do biogás como oxidante na reforma do biogás (CH₄ e CO₂) (BRADFORD e VANNICE, 1999). Porém, a reação de reforma seca é endotérmica e, como tal, requer grandes quantidades de energia para que possa ocorrer, já que é termodinamicamente favorável acima de 913 K (EDWARDS *et al.*, 1995).

Atualmente, o desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para o processo de geração de hidrogênio através da reforma do biogás. Estes catalisadores devem apresentar alta atividade e estabilidade para suportar as severas condições da reação de reforma, que favorecem a formação de carbono, podendo causar a desativação do catalisador (TRIMM, 1999). Os catalisadores também podem passar por transformações estruturais e sinterização, causados pela submissão desses materiais a altas temperaturas (1073 K) (RIVAS *et al.*, 2008).

Materiais com estrutura tipo perovskita, de fórmula geral ABO₃ (A = metais alcalinos, alcalinos terrosos ou terras raras; B = metal de transição) vêm sendo bastante estudados como catalisadores para a reforma seca do metano. Estes óxidos tipo perovskitas são estruturas bem definidas e que produzem partículas muito pequenas, na ordem de nanômetros, com alta dispersão metálica, quando submetidas ao processo de redução, e que podem apresentar alta estabilidade térmica e hidrotérmica (RIVAS *et al.*, 2008). Estas estruturas oferecem a possibilidade de variar as dimensões da célula unitária pela substituição do íon na posição A, fazendo com que a covalência da ligação B-O na estrutura ABO₃ seja alterada (LIMA *et al.*, 2006). Os óxidos tipo perovskita são caracterizados por possuírem uma estrutura capaz de aceitar uma grande faixa de defeitos ocasionados pela substituição parcial nas posições A e/ou B (LIMA *et al.*, 2006). Esses defeitos são responsáveis pela melhora na atividade catalítica e, também, pela maior mobilidade de oxigênio no interior da rede cristalina, graças a não estequiometria causada, principalmente, pela substituição na posição A (PEÑA e FIERRO, 2001).

Perovskitas à base de níquel têm sido estudadas como catalisadores promissores na reação de reforma seca de metano, por apresentarem considerável resistência à desativação pela formação de coque (LIMA *et al.*, 2006). Em particular, o uso de Ce (íon tetravalente) em substituição parcial ao La (íon trivalente) na rede cristalina da perovskita pode ser particularmente interessante (LIMA *et al.*, 2006). Sabe-se que o óxido de cério pode mudar rapidamente de Ce⁺⁴ para Ce⁺³ e vice-versa, atuando como fonte de oxigênio durante o processo reacional (SHMITZ *et al.*, 1993).

Na literatura não há trabalhos em que é abordada a utilização de catalisadores com estrutura tipo perovskita ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$), sintetizados pelo método de combustão, para a produção de hidrogênio a partir da reforma de biogás, nem mesmo foi encontrado algum estudo do desempenho desses óxidos na reação de reforma seca do metano. Embora já existam trabalhos na literatura em que foram estudados catalisadores a base de lantâno, níquel e dopados com cério, na reação de reforma seca do metano, não há informações a respeito do desempenho destes óxidos mistos quando utilizados nas condições típicas da reação de reforma do biogás, que possui uma composição mais rica em metano e que favorece a formação de carbono.

Assim, este trabalho se propôs a estudar óxidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0$; $0,05$ e $0,1$), comparando dois métodos de síntese: sol-gel e combustão. Os catalisadores foram caracterizados e testados na reação de reforma de biogás ($\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 2$) para a produção de hidrogênio, comparando com o desempenho desses óxidos frente a reforma de CH_4 com igual quantidade de CO_2 ($\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1$). Os catalisadores foram avaliados quanto à atividade, seletividade para a formação de H_2 e resistência à desativação pela deposição de coque.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – Hidrogênio

O hidrogênio é usado na indústria química e petroquímica há mais de 100 anos. Estima-se que sua produção global varie entre 600 e 700 bilhões de m³, sendo o crescimento anual de 10 %. A sua aplicação nas células a combustível representa um pequeno nicho no mercado deste combustível, nicho esse com um elevado potencial de crescimento (MARQUES *et al.*, 2004).

De todos os gases, o hidrogênio é o mais leve e mais simples, apresentando uma densidade de 0,0824 kg/m³ a 1 atm e 298 K (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2003). Sendo detentor da maior energia por unidade de peso comparativamente com qualquer combustível (Tabela 2.1), uma vez que ele é o elemento mais leve. É por esta razão que este gás tem sido usado intensamente nos programas espaciais onde o peso é crucial. Especificamente a quantidade de energia libertada durante a reação de combustão do hidrogênio é cerca de 2,5 vezes maior do que o poder calorífico de um hidrocarboneto (gasolina, óleo diesel, metano, propano, etc...) (SANTOS e SANTOS, 2005). Em caso de fuga, este gás sobe rapidamente acumulando-se na parte superior de qualquer recinto fechado. Se o hidrogênio for descomprimido de 175 bar para 1 bar, a temperatura aumenta 5 K (de 293 para 298 K), insuficiente para ocorrer a auto-ignição (833 K) (MARQUES *et al.*, 2004).

Tabela 2.1 - Poder calorífico de diferentes combustíveis (SANTOS e SANTOS, 2005).

<i>Combustível</i>	<i>Valor do Poder Calorífico Superior (a 298 K e 1 atm)</i>	<i>Valor do Poder Calorífico Inferior (a 298 K e 1 atm)</i>
Hidrogênio	141,86 KJ/g	119,93 KJ/g
Metano	55,53 KJ/g	50,02 KJ/g
Propano	50,36 KJ/g	45,6 KJ/g
Gasolina	47,5 KJ/g	44,5 KJ/g
Óleo diesel	44,8 KJ/g	42,5 KJ/g
Metanol	19,96 KJ/g	18,05 KJ/g

Na indústria química é um dos compostos mais importantes e também pode vir a se tornar um importante vetor energético. A maioria do hidrogênio produzido (95%) é aplicado para fins não energéticos (MARQUES *et al.*, 2004), sendo apenas 5% do hidrogênio produzido aplicado diretamente em energia. É amplamente utilizado na produção de ferro e

aço, nas indústrias de refino de petróleo, para a dessulfurização do combustível de forma que os novos limites máximos autorizados para compostos sulfúricos na gasolina e no diesel sejam cumpridos, no hidrocraqueamento e na produção de outros compostos, tais como peróxido de hidrogênio (MARQUES *et al.*, 2004). Outros exemplos do uso de hidrogênio incluem a produção de amônia e metanol, na indústria alimentícia, na hidrogenação de óleos para a fabricação de margarinas e hidrogenação de ácidos ou aldeídos para a produção de alcoóis (BALASUBRAMANIAN *et al.*, 1999) sendo também aplicado na indústria do vidro e de componentes eletrônicos (MARQUES *et al.*, 2004).

Como vetor energético, o hidrogênio pode substituir os atuais combustíveis fósseis produzindo energia limpa, através das chamadas células a combustível. Desta forma, a produção de hidrogênio apresenta-se como um processo de grande relevância, tanto do ponto de vista econômico quanto no âmbito social, relacionado à qualidade de vida da população (MALUF, 2001).

Como o hidrogênio não é uma fonte primária de energia, ele deve ser obtido a partir de outras fontes. Vários combustíveis têm sido investigados para a sua geração, usando tecnologias de reforma. Combustíveis adequados incluem hidrocarbonetos gasosos (HC), como o metano, gás liquefeito de petróleo (GLP) e combustíveis líquidos tais como alcoóis, gasolina e diesel (CHEEKATAMARLA; FINNERTY, 2006). Neste contexto a seleção da fonte de hidrogênio (combustível) para uma determinada aplicação depende do processo, fatores econômicos e políticos.

Atualmente apenas 2% do hidrogênio produzido no mundo provém da eletrólise, sendo inferior a 1% o proveniente da eletrólise da água. A produção comercial do hidrogênio através deste processo pode atingir uma eficiência entre 70 e 75% dependendo do eletrolisador usado e da escala. Dado que a quantidade de energia necessária à produção de hidrogênio é elevada (4,5 a 5 kWh/m³ H₂), o seu custo também é elevado, sendo a eletricidade responsável por dois terços do mesmo. Por isso, a produção do hidrogênio por esta via ainda não é economicamente favorável (MARQUES *et al.*, 2004).

2.2 – Biogás

O biogás é um gás inflamável, produto da ação digestiva de bactérias metanogênicas, composto principalmente, por gás carbônico (CO₂) e metano (CH₄), que são os principais gases causadores do efeito estufa, apresentando também traços de monóxido de carbono (CO), oxigênio (O₂), nitrogênio (N₂), hidrogênio (H₂) e gás sulfídrico (H₂S) (Tabela 2.2). Ele se forma através da decomposição de matéria orgânica (biomassa oriunda de resíduos

doméstico municipal, origem vegetal, animais ou agrícolas) em condições anaeróbias (CAMPOS *et al.*, 2006) sendo considerado um biocombustível, por se tratar de uma fonte de energia renovável.

Tabela 2.2 - Composição percentual média do Biogás.

COMPONENTES (%)	Biomassa Fermentável			
	CEREAIS ^a	ESGOTOS ^a	ESTERCO ^a	ATERRO ^b
Metano (CH ₄)	58,8	54,9	53,8	45-58
Dióxido de Carbono (CO ₂)	34,2	38,6	39,5	35-45
Nitrogênio (N ₂)	1,3	1,0	1,0	1-20
Hidrogênio (H ₂)	5,5	5,3	5,5	1-5
Oxigênio (O ₂)	0,1	0,1	0,1	1-5
Monóxido de Carbono (CO)	0,1	0,1	0,1	---
Vapor de água (H ₂ O)	---	---	---	1-5
Gás Sulfídrico (H ₂ S)	---	---	---	---
Outros gases	---	---	---	1-3

^a(SILVEIRA, GOUVÉA, 2004); ^b(QIAN *et al.* 2002)

O Brasil possui grande potencial para o aproveitamento energético do biogás, oriundo do tratamento de esgoto e de dejetos animais, além dos depósitos de resíduos sólidos em aterros sanitários. Em aterros sanitários, a formação do biogás ocorre pela decomposição da matéria orgânica presente no lixo aterrado. Em estações de tratamento de esgoto ou em propriedades rurais, a formação do biogás ocorre pela decomposição da matéria orgânica presente no efluente. Efluentes com um alto grau de conteúdo orgânico têm um grande potencial de emissões de CH₄, em especial, o esgoto doméstico e comercial, os efluentes da indústria de alimentos e bebidas e os da indústria de papel e celulose. As demais indústrias também contribuem para essas emissões, porém, em menor grau. Para o tratamento dos efluentes líquidos (esgoto e dejetos animais) são utilizados equipamentos denominados biodigestores anaeróbios.

Pelas características dos resíduos sólidos no Brasil, o biogás gerado na maioria dos aterros sanitários apresenta elevada concentração volumétrica de metano, acima de 55%, e de dióxido de carbono, acima de 30%. De acordo com a CETESB (2006), as emissões de metano provenientes do tratamento de resíduos urbanos no Brasil totalizaram 803 Gg em 1994 (Figura 2.1). Considerando sua densidade de 0,7174 kg/m³, as emissões de metano representam pouco mais de 1,12 bilhões de metros cúbicos por ano. E se o metano representar 55% do volume de biogás, têm-se pouco mais de 2 bilhões de metros cúbicos anuais de biogás para geração de energia.

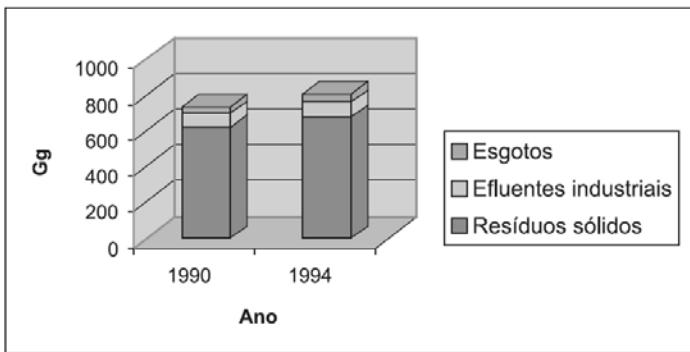


Figura 2.1 - Emissões totais de metano provenientes do tratamento de resíduos no Brasil, (CETESB, 2006).

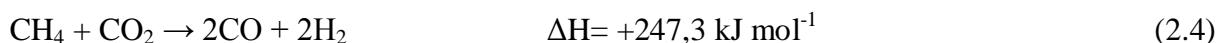
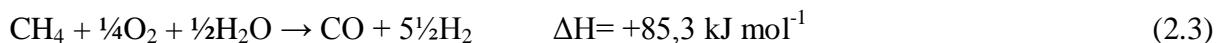
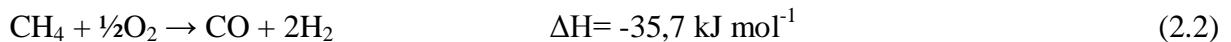
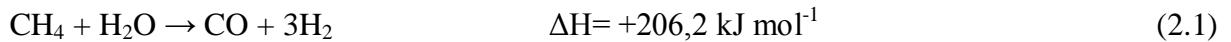
Segundo a agência de notícias Agência Estado (2003), além da oportunidade de gerar energia, para diversificar a matriz energética com uma alternativa descentralizada, a utilização do biogás de aterros contribui para diminuir as consequências das mudanças climáticas, já que 1 g do gás metano, produzido pelos resíduos sólidos, é 21 vezes mais nocivo que 1 g de gás carbônico (CO_2) na formação do efeito estufa num período de 100 anos. Com isso, projetos de aproveitamento desse recurso são passíveis de comercialização de créditos no Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), previsto no Protocolo de Quioto (1998). O Protocolo de Quioto (1998) prevê a redução das emissões combinadas de gases de efeito estufa, de países industrializados, em pelo menos 5 % em relação aos níveis de 1990 até o período compreendido entre 2008 e 2012.

Para a diminuição da emissão de gases responsáveis pela poluição da atmosfera a partir dos gases ricos em metano (GRM), a reforma seca do metano constitui uma tecnologia alternativa interessante.

2.3 – Reações de conversão do metano

A produção de hidrogênio via reforma de hidrocarbonetos leves tais como gás natural, metano, etano, propano, etc. é uma tecnologia madura (ESCRITORI *et al.*, 2009). Estima-se que atualmente a capacidade diária de produção de gás de síntese (mistura H_2 e CO) é de aproximadamente 120.000.000 m^3 , uma energia equivalente a mais de 210.000 barris de petróleo por dia (SONG; GUO, 2005).

As rotas possíveis para a produção de H_2 são: reforma a vapor de metano (RVM) (2.1), oxidação parcial de metano (OPM) com oxigênio ou ar (2.2), reforma seca de metano (RSM) (2.4) (TSANG *et al.*, 1995) e, recentemente, a reforma autotérmica (RAM) ou oxidativa do metano (2.3) (DANTAS, 2007).



A reforma a vapor do metano (equação 2.1), é o processo industrial mais utilizado para a produção de hidrogênio, envolvendo a reação química entre vapor de água e metano. Esta reação endotérmica requer temperaturas acima de 1073 K e pressões de até 30 atm, gerando enormes gastos energéticos para se obter um vapor superaquecido a fim de reduzir a formação de carbono na superfície do catalisador e sua consequente desativação. O catalisador industrial normalmente utilizado é constituído de níquel suportado em material inerte, geralmente α -alumina, com ou sem adição de promotores (MALUF, 2001).

A oxidação parcial do metano (reação 2.2) é uma reação levemente exotérmica. Isto pode resultar em um grande aumento da temperatura de reação, podendo levar à formação de pontos quentes (*hot spots*), com a consequente sinterização do catalisador (CORBO; MIGLIARDINI, 2007). Vários catalisadores têm se mostrado ativos para esta reação, entre eles catalisadores de metais nobres suportados, como Rh, Ru, Pd, Pt, catalisadores de níquel e cobalto suportados (WANG; RUCKENSTEIN, 2001).

A reforma autotérmica ou oxidativa do metano (equação 2.3) é um processo que acopla a reação de oxidação parcial com uma reação endotérmica, a reforma a vapor, se tornando uma rota vantajosa para a produção de gás de síntese, por razões técnicas e econômicas. Esta reação requer menor fornecimento de energia devido ao fato da energia gerada, na forma de calor, pela reação exotérmica de oxidação parcial ser consumida pela reação endotérmica de reforma. O acoplamento destas reações pode melhorar o controle de temperatura no reator e reduzir a formação de pontos quentes (*hot spots*) provenientes da reação de oxidação parcial, evitando a desativação do catalisador por sinterização ou deposição de carbono (DANTAS, 2007). Além disto, a reforma autotérmica do metano permite a produção de um gás de síntese com uma ampla faixa da razão H_2/CO devido à possibilidade de controle das concentrações relativas de H_2O e O_2 na carga (SOUZA *et al.*, 2006).

A reação de reforma seca do metano (equação 2.4) foi estudada pela primeira vez por Fischer e Tropsch em 1928. Cálculos indicaram que esta reação, que consome os dois principais gases causadores do efeito estufa (CH_4 e CO_2), é termodinamicamente favorável acima de 913 K (EDWARDS *et al.*, 1995). Na RSM é produzida uma razão $\text{H}_2/\text{CO} = 1$

(Tabela 2.3) o que pode significar uma vantagem quando se quer obter produtos de maior valor agregado. Porém, esta reação apresenta a desvantagem de ser uma reação endotérmica e propiciar a formação de depósitos carbonáceos.

2.3.1 – Reforma seca do metano

A conversão de metano e dióxido de carbono (reforma seca) em produtos de alto valor agregado tem sido uma importante área de pesquisa no desenvolvimento de catalisadores nos últimos anos. A reação de reforma do metano com dióxido de carbono para produção de hidrogênio é uma rota atrativa para produção de energia e produtos químicos, oferecendo importantes vantagens sobre outros processos. Uma vantagem potencial da reforma do metano com CO₂ (reforma seca), que tem impacto positivo sobre o setor industrial, é a baixa razão H₂/CO que é produzida (1:1 ou menor) (Tabela 2.3). Uma razão H₂/CO mais baixa, quando comparada com a reforma a vapor e a oxidação parcial, é necessária para produção de compostos oxigenados (LIMA *et al.*, 2007).

Tabela 2.3 - Comparaçāo da razāo H₂/CO para reações de produçāo de gás de sínese em Rh/MgO a 873-1173 K (QIN *et al.*, 1996).

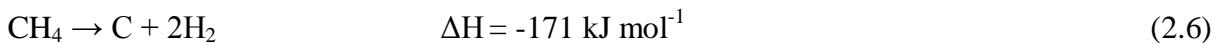
Temperatura (K)	OPM	RVM+RSM ^a	OPM+RVM ^b	RVM	RSM
873	2,0	3,9	2,3	9,3	0,8
923	1,9	2,8	2,3	5,3	1,0
973	1,8	2,3	2,1	4,3	1,0
1023	2,2	2,0	2,3	3,8	1,1
1073	2,2	2,0	2,2	3,6	1,1
1123	2,2	1,9	2,3	3,4	1,1
1173	2,1	1,7	2,3	3,3	1,1

^a RVM+RSM – combinação das reformas a vapor e seca; ^b OPM+RVM - combinação da oxidação parcial e reforma a vapor.

No entanto, a reforma do metano com dióxido de carbono apresenta dois problemas sérios, que devem ser superados para a utilização da mesma comercialmente: é uma reação altamente endotérmica (equação 2.4), que consome muita energia, e os catalisadores usados nesta reação estão sujeitos à desativação devido à deposição de carbono sobre a superfície dos mesmos (LIMA *et al.*, 2007).

2.3.1.1 – Mecanismo da reação de reforma seca do metano (RSM)

A reação de reforma do metano com CO₂ pode estar acompanhada, em certas condições de operação, de outras reações paralelas, termodinamicamente possíveis. Dentre elas, pode-se citar as reações de formação de carbono, representadas pelas equações 2.5 e 2.6.



Erdöhelyi *et al.* (1997) propuseram um mecanismo baseado na adsorção do metano e dióxido de carbono sobre catalisadores de Ir em um reator de leito fixo e fluxo contínuo a 696-773 K e a 1123 K. Enquanto o metano se decompõe na superfície do metal (M) formando espécies CH_x e H₂, o dióxido de carbono se decompõe por adsorção dissociativa em CO e oxigênio adsorvido. Em seguida o oxigênio adsorvido reage com CH_x para formar H₂ e CO.

As reações dadas pelas equações (2.7), (2.8) e (2.9) representam a ativação do metano.



Pode-se notar, pela seqüência de reações que representam a ativação do metano, que são produzidas espécies do tipo (CH_x)_{ads}, resultando na presença indesejável de carbono. Se o carbono formado permanecer na superfície do catalisador, provoca o bloqueio dos sítios ativos (M), impedindo a contínua dissociação do metano. A reatividade destes depósitos de carbono e suas transformações dependem de vários fatores e são sensíveis ao tipo de metal, à temperatura de reação e à duração dos períodos térmicos (EDWARDS *et al.*, 1995). Considerações similares também devem ser feitas com relação à ativação do CO₂, através do seguinte mecanismo:



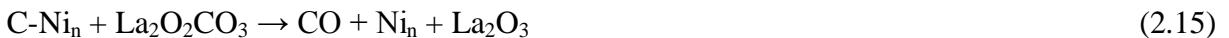
Apesar das espécies de metano e dióxido de carbono sofrerem dissociação separadamente, verificou-se que a dissociação do metano é facilitada pelo oxigênio adsorvido, resultante da dissociação do dióxido de carbono. Por outro lado, a dissociação deste é favorecida pela presença do hidrogênio adsorvido resultante da dissociação do metano e, possivelmente, de outros resíduos (CH_x)_{ads} (ERDÖHELYI *et al.*, 1997).

Desta forma, as reações que devem ser consideradas para a reforma seca do metano são (QIN *et al.*, 1996):

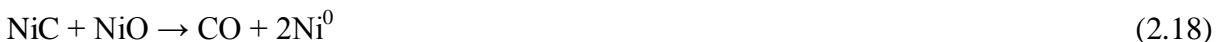


Portanto, é necessário que se tenha uma sincronia da ativação do CH₄ e do CO₂. Caso isso não ocorra, haverá formação indesejada de depósitos de carbono e acúmulo no sítio ativo do catalisador o que, além de impedir a adsorção dos reagentes, diminuirá o rendimento da reação (QIN *et al.*, 1996).

Slagtern *et al.* (1997), ao estudarem catalisadores de níquel suportados em óxido de lantânia (Ni/La₂O₃), mostraram que uma fase intermediária La₂O₂CO₃, formada pela interação entre o suporte (La₂O₃) com CO₂, pode prevenir que a fase metálica (Ni⁰) seja bloqueada pela formação de coque durante a reação de reforma do metano com CO₂. De acordo com os autores, este oxi-carbonato de lantânia reagiria com as espécies de carbono oriundas da ativação do metano, sobre as partículas de níquel, para formar CO, conforme a equação 2.15:



Assim, eles propuseram um mecanismo baseado na decomposição do oxi-carbonato de lantânia em CO, ocorrendo sobre o níquel metálico (Ni⁰), em concorrência com a quebra do metano.



Mais tarde, Noronha *et al.* (2001) reportaram que o uso de promotores, tais como o óxido cério, melhoraram a atividade e a estabilidade dos catalisadores estudados a base de platina. A partir dos dados coletados, foi possível associar o comportamento catalítico ao mecanismo em duas etapas (Figura 2.2) proposto por Stagg e Resasco (1998) para a reforma do metano com CO₂. O metano é decomposto sobre o metal (1º passo), resultando na formação de hidrogênio e carbono. Então, esse carbono reage com oxigênio (2º passo) para

produzir CO. O oxigênio é continuamente reposto pela dissociação de CO₂ e na presença de um óxido tal como a céria (CeO₂), que causa um aumento na taxa de transferência de oxigênio, fazendo com que o 2º passo fosse acelerado. Os autores relacionaram, a baixa formação de coque observada com a habilidade do catalisador dopado com Ce em remover o carbono do sítio ativo, minimizando a desativação do catalisador pela deposição de carbono.

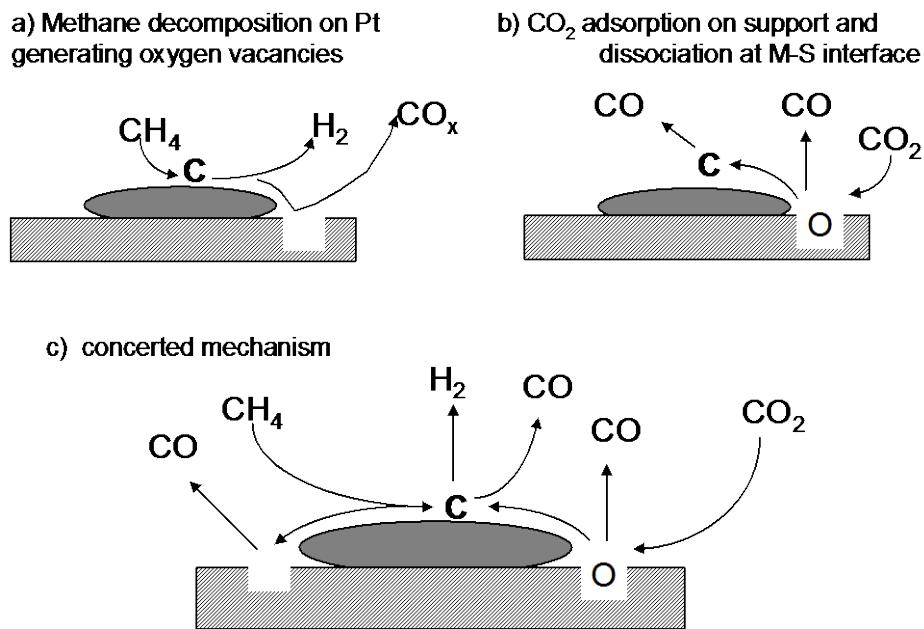


Figura 2.2 - Esquema do mecanismo de reação de reforma do metano com CO₂ em catalisadores Pt/ZrO₂ proposto por Stagg e Resasco (1998).

2.4 - Perovskitas

O uso de óxidos tipo perovskita como catalisadores foi estudado pela primeira vez por Meadowcroft (1970), na redução eletroquímica de oxigênio. Pouco depois, Voorhoeve *et al.* (1972) reportaram a alta atividade de óxidos com estrutura tipo perovskita na combustão catalítica, aplicada ao controle de emissão de poluentes em escapamentos automotivos.

Óxidos mistos com estrutura tipo perovskitas (Figura 2.3), que derivam o seu nome do mineral titanato de cálcio (CaTiO₃) conhecido como perovskita, são sólidos com uma estrutura cristalina bem definida representada pela fórmula química ABO₃. Em geral, são materiais cerâmicos que combinam elementos metálicos com não metálicos, freqüentemente oxigênio, possuindo um arranjo atômico particular. Estes sólidos são altamente resistentes a altas temperaturas, estáveis mecânicamente e quimicamente em condições de reação e apresentam interessantes propriedades físicas como, por exemplo, ferroelectricidade, ferromagnetismo e supercondutividade (CHIANG *et al.* 1997), incrementando a atividade e a estabilidade do

sistema catalítico (GOLDWASSER *et al.* 2003). Além disso, a formação de coque pode ser suprimida pela adição de metais alcalinos terrosos com basicidade elevada (HORIUCHI *et al.*, 1996).

Os óxidos tipo perovskitas são caracterizados por possuírem uma única estrutura capaz de aceitar uma grande faixa de defeitos (TEJUCA *et al.*, 1989) e por exibirem propriedades do estado sólido que são relativamente fáceis de controlar e modificar mediante trocas na composição química, dando lugar a interessantes propriedades catalíticas (GOLDWASSER *et al.*, 2000).

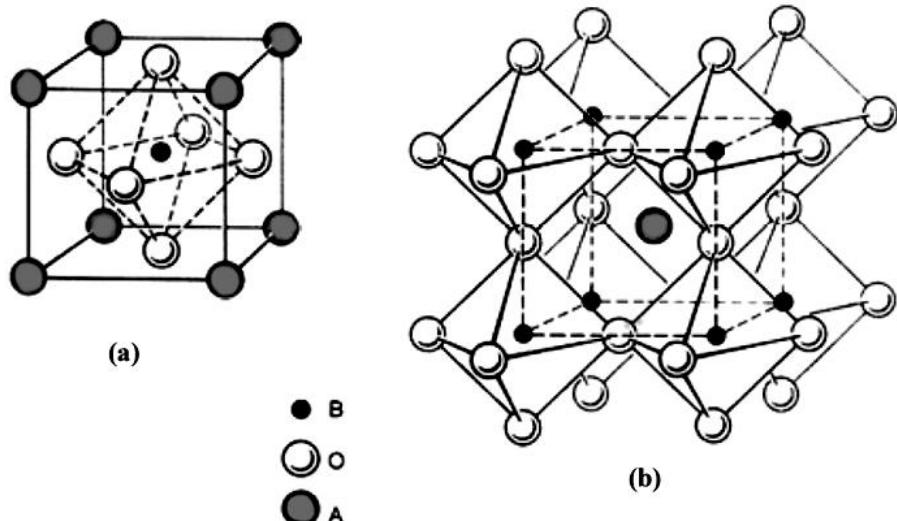


Figura 2.3 - Estrutura ideal de uma perovskita cúbica ABO_3 : (a) cátion B; (b) cátion A no centro da cela unitária (ALVAREZ, 1999).

A principal responsável pela estabilidade das estruturas do tipo perovskita ABO_3 é a energia eletrostática, por meio da constante de Madelung que é um somatório de constantes parciais de Madelung e que representam a contribuição individual dos íons na energia total da rede (HOPPE, 1966). Sendo assim, essa energia eletrostática somente é atingida se os cátions ocuparem as posições de octaedros unidos pelos vértices, ou seja, que existam blocos estruturais estáveis em sítios octaédricos. Isto implica que o cátion B deve ter uma pré-disposição ao arranjo octaédrico, assim como o cátion A deve ocupar os interstícios criados pelos octaedros e que tenha o tamanho adequado. Quando o cátion A for muito grande, o comprimento da ligação B – O não pode ser estabilizado, gerando arranjos concorrentes ou até mesmo "destruindo" a estrutura (WOODWARD, 1997).

Nas estruturas do tipo perovskita ABO_3 , os cátions com grandes raios iônicos encontram-se dodecacoordenados e ocupam os sítios A da estrutura perovskita. Já os cátions que possuem raios iônicos menores preenchem os sítios B e acham-se hexacoordenados,

sendo que o ânion oxigênio é representado por O. O elemento do sítio A e os oxigênios formam um empacotamento cúbico fechado, no qual B está inserido nos espaços octaédricos. Os octaedros têm seus eixos orientados ao longo das arestas da célula unitária e estão unidos pelos vértices formando um arranjo tridimensional. Substituições parciais dos sítios A e B são possíveis e podem produzir uma grande variedade de compostos com diferentes composições (GOLDWASSER *et al.*, 2005).

Na estrutura ideal de uma perovskita, a distância entre o átomo B e O está calculada como $a/2$, enquanto que a distância entre os átomos A e O é igual a $2(a/2)$, sendo o parâmetro “a” o comprimento da célula unitária. Sendo que os cátions B estão coordenados por seis ânions O, enquanto que os cátions A estão coordenados por 12 anions O. Como os anions O possuem número de coordenação (NC) igual a 2 e desde que a distância da ligação A-O seja 40% maior que a distância da ligação B-O, o ânion O será coordenado por dois cátions B (MOREIRA; DIAS, 2007). Portanto, a estrutura ideal dos raios iônicos de A (r_A), B (r_B) e O (r_O), para perovskitas cúbicas, guardam uma relação igual a (UBIC; SUBOTH, 2009):

$$(r_A + r_O) = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.20)$$

No entanto, podem ser encontradas estruturas tipo perovskita ligeiramente distorcidas, por defeitos estruturais presentes dentro das mesmas, que podem manter a fórmula geral ABO_3 , cumprindo a relação de raios iônicos citada anteriormente. Como uma medida do desvio da idealidade nas estruturas tipo perovskitas, GOLDSCHMIDT (1926) introduziu um fator de tolerância t definido como:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.21)$$

Segundo essa expressão, para uma perovskita cúbica ideal, t é igual a unidade, enquanto que para valores menores que a unidade, a estrutura se distorce adotando outras simetrias, como por exemplo: tetragonal, ortorrômbica, monoclinica, triclinica ou polimórfica. Estruturas tipo perovskitas são estáveis na faixa $0,75 < t < 1,0$ (HAYASHI *et al.*, 1999), sendo que, com $t = 1,0$ tem-se a estrutura com estabilidade ideal. Já que o princípio da eletroneutralidade deve ser satisfeito dentro da estrutura, a somatória dos estados de oxidação dos cátions metálicos deve ser igual a dos ânions. Sendo assim, pode-se estabelecer a seguinte classificação dos sistemas de óxidos do tipo ABO_3 , baseada no cumprimento do princípio da

neutralidade: $[1 + 5] = A^I B^V O_3$ ($A \leq B$); $[2 + 4] = A^{II} B^{IV} O_3$; $[3 + 3] = A^{III} B^{III} O_3$ (TEJUCA *et al.*, 1989).

Essa classificação engloba uma ampla gama de compostos. No entanto, um grande número de possibilidades surge quando consideramos estruturas que resultam na substituição parcial de algum dos cátions por outro de raio iônico similar: $A_{1-x}A_x'B_{1-y}B_y'O_3$, com $x < 1$ e $y < 1$. Essa flexibilidade permite a síntese de perovskitas com um número maior de componentes metálicos, tanto na posição A quanto na B: $(AA')(BB')O_3$, $A_2BB'O_3$, $A_3B_2B'O_3$, $A(B_xB_yB_z)O_3$.

A atividade catalítica desses compostos tipo perovskitas, de fórmula geral ABO_3 (A = metais alcalinos, alcalinos terrosos ou terras raras; B = metal de transição), pode ser atribuídas a diversos defeitos estruturais presentes nesses materiais, causados pela substituição dos cátios em ambos os sítios A e/ou B, sem que haja uma mudança na estrutura perovskita, podendo apenas ocorrer uma mudança na simetria da célula unitária (rede de Bravais), assumindo então a fórmula estrutural do tipo $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_3$. Esses defeitos são ocasionados geralmente pela presença de vacâncias iônicas dentro da estrutura. Outra característica bastante importante dos óxidos tipo perovskita é a sua elevada cristalinidade. A redução cuidadosa desses óxidos pode produzir um metal altamente disperso sobre o substrato da perovskitas, fazendo o catalisador mais ativo e mais resistente à sinterização. Isso porque os sítios ativos gerados durante a redução desse material altamente cristalino e organizado serão uniformemente distribuídos no suporte. Além disso, a flexibilidade da composição dessas estruturas permite a preparação de catalisadores bimetálicos com diferentes composições e estados de oxidação que conferem a esses sólidos defeitos estruturais altamente recomendáveis para materiais catalíticos.

2.4.1 – Métodos de síntese de perovskitas

A síntese pelo método sol-gel ou citrato (método Pechini modificado) consiste numa reação de esterificação entre ácidos α -hidroxicarboxílicos (como ácido cítrico), que pode formar quelatos com metais, e um polihidroxi álcool (como etilenoglicol), seguida da polimerização a temperaturas mais elevadas formando uma resina intermediária (PECHINI, 1967), conforme Figura 2.4.

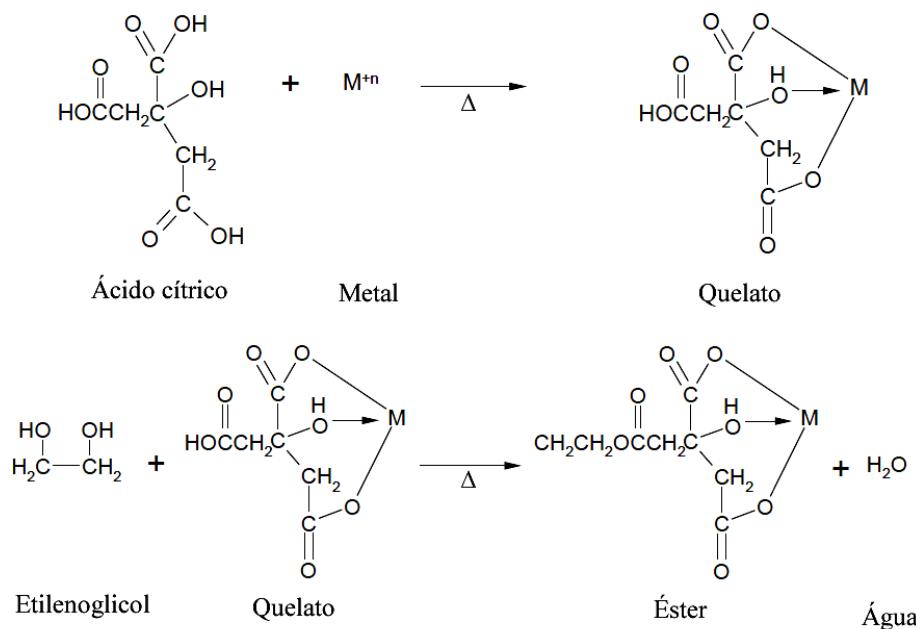


Figura 2.4 - Seqüência de reações envolvidas no método sol-gel ou citrato (PECHINI, 1967).

Essas reações ocorrem em temperaturas entre 90 e 120°C, com a evaporação do excesso de água favorecendo a formação da resina polimérica, que pode ser usada para preparar tanto filmes finos quanto pós (CIACO *et al.*, 2004).

A idéia geral deste processo se baseia na distribuição uniforme dos cátions pela estrutura polimérica, assumindo que ocorre pouca segregação dos mesmos devido ao aumento da viscosidade. Este aumento da viscosidade proporciona uma diminuição da mobilidade dos cátions e aprisionamento destes na cadeia polimérica (MAURERA *et al.*, 2004).

A síntese pelo método de combustão é uma rota muito atrativa para produção de complexas composições de materiais cerâmicos e luminescentes. Envolve reações exotérmicas de óxido-redução entre nitratos metálicos e um combustível orgânico como glicina [$C_2H_5NO_2$] ou uréia [$CO(NH_2)_2$] (ANURADHA *et al.*, 2001). O calor liberado pela queima do combustível deve ser suficiente para a formação dos produtos desejados. É um processo extremamente eficiente, produzindo materiais com dopantes uniformemente distribuídos. A reação é iniciada numa mufla ou em chapa de aquecimento, assim que a mistura precursora (água, nitratos metálicos e um combustível) desidrata e rompe em chama. A reação é exotérmica e muito vigorosa, às vezes explosiva, e gera um pó ultrafino de dimensões nanométricas (ANURADHA *et al.*, 2001).

Durante a reação, o aquecimento leva a produção de gases como CO_2 , N_2 , NO_2 e H_2O . Os parâmetros que influenciam a reação incluem: tipo de combustível usado, razão combustível/oxidante, temperatura de ignição e a água contida na mistura precursora. Em

geral, um bom combustível não deve reagir violentamente, deve produzir gases não tóxicos e deve agir como um complexante para os cátions metálicos. Complexos aumentam a solubilidade dos cátions, prevenindo a cristalização conforme a água evapora da solução precursora (ANURADHA *et al.*, 2001).

O ajuste da quantidade de combustível mínimo necessário para o bom desenvolvimento da síntese deve considerar alguns fatores como: entalpia de formação do produto, evaporação dos compostos orgânicos, perdas de calor para o ambiente. Com o intuito de atender estas e outras considerações, tais como, perda de calor para o ambiente, Jain *et al.* (1981) sugeriram um método que consiste em estabelecer um balanço das valências dos elementos presentes como oxidantes e redutores, para que se obtenha uma proporção entre eles igual a 1 ($\text{NO}_3^-/\text{NH}_2 = 1$) obedecendo a química dos propelentes (JAIN *et al.*, 1981). Segundo esses pesquisadores “uma mistura será estequiométrica quando os valores das respectivas valências forem iguais”. O cálculo da composição estequiométrica que corresponde à energia liberada máxima e suficiente para a completa formação dos produtos da reação, deve obedecer à seguinte expressão (JAIN *et al.*, 1981):

$$\Sigma \text{ valências oxidantes} + \Sigma \text{ valências redutoras} = 0 \quad (2.22)$$

2.5 – Catalisadores para reação de reforma seca do metano

Esforços têm sido direcionados para o desenvolvimento de catalisadores que apresentem alta atividade e resistência à formação de depósitos de carbono, requisitos necessários para a reforma seca de metano com CO_2 .

Um metal atrativo e que tem sido extensivamente usado em reações de reforma é o níquel, pois, catalisadores de níquel apresentam alta atividade e custo relativamente baixo. No entanto, para inibir a formação de coque, estes catalisadores têm sido modificados com óxidos de metais alcalinos ou de terras raras (LIU *et al.*, 2001), ou suportados sobre óxidos do tipo perovskitas (TAKEHIRA *et al.* 2002).

Goldwasser *et al.* (2003) sintetizaram uma série de óxidos com estrutura tipo perovskita $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Sm, Nd}$) utilizando o método citrato modificado. Após terem reportado (PIETRI *et al.*, 2001) que a melhor combinação entre Ru e Ni era $\text{LaRu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, os autores estudaram a influência do íon cálcio como substituinte parcial na posição A da estrutura tipo perovskita ABO_3 e a utilização desses óxidos mistos na reação de reforma seca do metano. Os autores concluíram que a melhor condição reacional foi: redução a 973 K por 8h e reação ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ diluído com N_2 , vazão de 80 mL/min) a 1073 K por 24

h e que todos os catalisadores (200 mg) apresentaram conversões altas e boa seletividade para CO. Porém, os sólidos com melhor atividade catalítica foram: $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Ru}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, com maior seletividade para CO (Figura 2.5). Os autores concluíram também que a mudança da natureza e composição do cátion da posição A da estrutura perovskita, modifica fortemente a estabilidade e seletividade dos catalisadores.

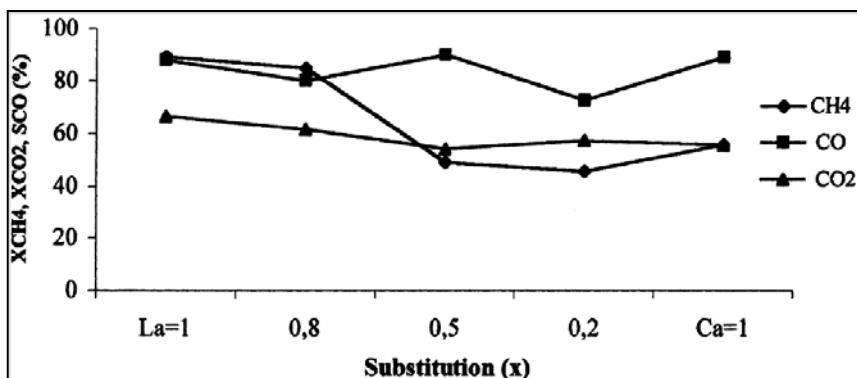


Figura 2.5 – Efeito da substituição de La por Ca vs. Tempo. $T_R = 1073\text{ K}$, WHSV = 241/h g, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $(P\text{CH}_4 + P\text{CO}_2)/P_T = 0,2$, $m = 200\text{ mg}$, Red. = 973 K/8 h (GOLDWASSER *et al.* 2003).

Valderrama *et al.* (2005) observaram que ao aumentar o grau da substituição parcial ($x \geq 0,2$) de La^{3+} por Sr^{2+} em estruturas tipo perovskitas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ o estado de oxidação do Ni diminuiu (variando entre 2,0 e 2,6), favorecendo sua redução e consequente produção de sólidos com estrutura tipo espinélio ($\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{NiO}_4$). Os autores atribuíram esse fato observado a um aumento nas lacunas estruturais que facilitam a mobilidade de oxigênio da rede cristalina em direção à superfície do sólido. Os catalisadores foram sintetizados pelo método de combustão com glicina e calcinados em ar nas temperaturas de 973, 1073 e 1173 K. Eles observaram, a partir de medidas de raios-x *in situ*, que o processo redox na estrutura tipo perovskita LaNiO_3 , calcinada a 1073 K, ocorre através da formação de espécies intermediárias ($\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ em 693 K e NiO em 883 K) e total redução da estrutura a níquel metálico (Ni^0) e La_2O_3 em 963 K. Enquanto que para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{NiO}_3$ é formado NiO a 723 K com redução completa da estrutura tipo perovskita em Ni, La_2O_3 e SrO a 973 K. Nos testes catalíticos, a reação de reforma seca foi conduzida a 973K por pulsos de CH_4 e CO_2 , com razão de 1:1, antecedida de pulsos de H_2 para a realização de redução a temperatura programada (RTP) na mesma temperatura. Os autores concluíram que a alta atividade que os precursores sólidos (~50 mg) apresentaram na reforma seca do metano é devido a presença de

Ni^0 durante o curso da reação e também devido a formação de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ que permite a oxidação do metano e regeneração do La_2O_3 , além de suprimir depósitos de carbono.

É sabido da literatura (PUTNA *et al.*, 1999) que o cério é um importante componente na catálise automotiva para controle de emissões, principalmente por causa da sua capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio. Essa capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) é crucial para o controle da razão entre oxidantes e redutores na exaustão. Sendo assim, essa característica do cério torna-se interessante para sua utilização em catálise heterogênea como um supressor da desativação de catalisadores ocasionada pela formação de coque.

Esta propriedade permite ao catalisador operar mais eficientemente, uma vez que ele se torna menos sensível a variações de concentração que ocorrem na exaustão durante as condições normais de operação do automóvel. Tipicamente, um catalisador em uso tem sua eficiência de conversão sob condições transitórias reduzida, em parte porque as partículas de CeO_2 perdem sua capacidade de armazenar e liberar reversivelmente o oxigênio. Uma explicação para esta perda na atividade é a alta temperatura de sinterização das partículas de CeO_2 que tornam o CeO_2 mássico inativo para as reações de redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} . Outra explicação para esta perda na atividade é que o contato entre o CeO_2 e o metal é perdido devido à sinterização metálica. Devido a essa tendência à desativação em altas temperaturas, existe a necessidade de utilização de materiais que tenham uma maior estabilidade térmica no que diz respeito ao armazenamento de oxigênio, ou seja, que sejam resistentes em temperaturas superiores a 900°C por longos períodos de tempo (HORI *et al.* 1998).

LIMA *et al.* (2006) preparam perovskitas do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,00, 0,05, 0,40$ e $0,70$) pelo método de decomposição do citrato amorfo. Na ausência de cério verificou-se formação de uma estrutura cristalina tipo perovskita LaNiO_3 . Quando La foi parcialmente substituído por Ce ($x = 0,05$), foi detectado por DRX, além da fase perovskita, a formação de outras fases cristalinas CeO_2 , NiO e La_2NiO_4 . A substituição parcial de Ce por La causou um aumento na atividade catalítica na reação de forma seca do metano e inibição da formação de coque na superfície do catalisador. Porém, os autores observaram que a substituição está limitada a $x = 0,05$, visto a limitada solubilidade do Ce na estrutura $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$. O fato de que o catalisador $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ foi o mais ativo pode também ser explicado pela ação conjunta da estrutura perovskita, presente em grande quantidades, e da incorporação de Ce na estrutura melhorando a estabilidade, levando ao aumento da atividade catalítica e inibição da formação de carbono. A Figura 2.6 apresenta as conversões de CH_4 e CO_2 , para perovskitas de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ a 1023 K obtidas no trabalho.

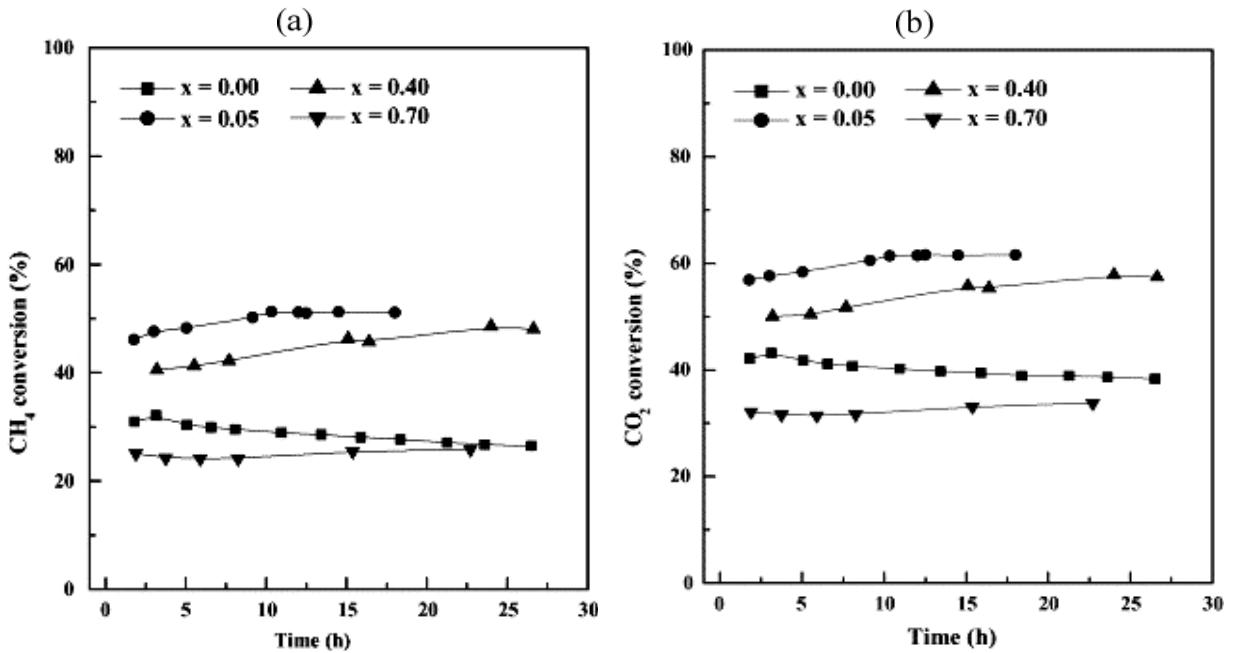


Figura 2.6 – Conversão, (a) CH₄ e (b) CO₂, como uma função do tempo de reação para perovskitas de La_{1-x}Ce_xNiO₃ a 1023 K. Vazão = 120 mL min⁻¹; massa do catalisador= 0,10 g (LIMA *et al.*, 2006).

Rivas *et al.* (2008) estudaram a performance de óxidos mistos tipo perovskitas LaNi_{1-x}Rh_xO₃ (60 mg), sintetizados pelos métodos citrato modificado e co-precipitação, atuando na reação de reforma seca do metano (CH₄/CO₂= 1, diluente = 80% de N₂ e vazão = 140 ml/min). Os autores atribuíram a estabilidade dos materiais (823 K por 24 h), durante a reação de forma seca do metano, à formação da fase La₂O₂CO₃ fazendo com que aumentasse a remoção de depósitos carbonáceos e também à presença de carbono filamentoso que não desativou diretamente o catalisador.

Gallego *et al.* (2009) sintetizaram perovskitas LaNiO_{3-δ}, La_{1-x}Ce_xNiO_{3-δ} e La_{1-x}Pr_xNiO_{3-δ} pelo método de auto-combustão usando glicina (H₂NCH₂CO₂H) como combustível e então as avaliaram como precursores catalíticos na reforma seca do metano. Foi observado (Tabela 2.5) que sob as condições de reação (CH₄:CO₂= 1 e T = 973 K), o catalisador LaNiO_{3-δ} apresentou alta atividade, porém uma grande quantidade de resíduos carbonáceos foram formados durante a reação. Já os catalisadores La_{1-x}Ce_xNiO_{3-δ} e La_{1-x}Pr_xNiO_{3-δ}, mostraram uma redução na quantidade de coque formado. A perovskita La_{0,9}Pr_{0,1}NiO_{3-δ} apresentou a maior estabilidade e atividade catalítica sendo observada conversão de 49% de CH₄ e 55% de CO₂, com razão H₂/CO de 0,81. A alta resistência à desativação da fase perovskita La_{0,9}Pr_{0,1}NiO_{3-δ} pode ser atribuída a capacidade redox do óxido de praseodímeo,

Pr_2O_3 , bem como ao menor tamanho médio de partícula do Ni^0 obtido pela redução (6 nm), comparado com o tamanho médio de partícula Ni^0 obtido pelo catalisador LaNiO_3 (15 nm).

Tabela 2.4 – Conversão de CH_4 e CO_2 , razão H_2/CO , área BET e deposição de carbono (%m) após 8 h de reação. Condições reacionais: $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 50/50$ mL/min, fluxo total: 100 mL/min, GHSV = $6,0 \times 10^5$ mL g⁻¹ h⁻¹, massa do catalisador: 10 mg, T = 973 K, catalisador reduzido sob hidrogênio a 973 K antes da reação (GALEGO *et al.*, 2009).

Precursor catalítico	Conversão após 5 h de reação (%)		Razão molar H_2/CO	Deposição de carbono (%m) ^a	BET (m ² /g)
	CH_4	CO_2			
$\text{LaNiO}_{3-\delta}$	49	51	0,46	63,0	7,8
$\text{La}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{NiO}_{3-\delta}$	39	40	0,50	54,0	8,0
$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_{3-\delta}$	41	41	0,38	51,1	13,3
$\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{NiO}_{3-\delta}$	40	37	0,38	16,0	24,0
$\text{La}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{NiO}_{3-\delta}$	50	45	0,41	51,0	10,2
$\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NiO}_{3-\delta}$	49	55	0,81	ε	10,4
$\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,4}\text{NiO}_{3-\delta}$	50	42	0,48	52,0	10,8

ε = Dentro do erro da técnica instrumental.

^a Valores corrigidos pela subtração da massa de CO_2 na fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Porcentagem de carbono foi determinada por TGA.

Pereñíguez *et al.* (2010) estudaram o catalisador $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ a partir da decomposição redutiva da perovskitas LaNiO_3 , sintetizada pelo método de *spray pyrolysis*. Observaram que o catalisador foi ativo em várias reações do metano com oxigênio, água e CO_2 , mostrando notável estabilidade especialmente sob as condições da reação de reforma seca do metano (RSM). Na RSM, os autores observaram que a ativação do catalisador se dá a 973 K e que a 1073 K o sistema alcançada a maior atividade catalítica, com conversões de CH_4 em torno de 85% e de CO_2 próximo de 90% (Figura 2.7). Eles atribuíram a estabilidade observada para este catalisador, na reação RSM, à alta resistência a re-oxidação de suas partículas de níquel.

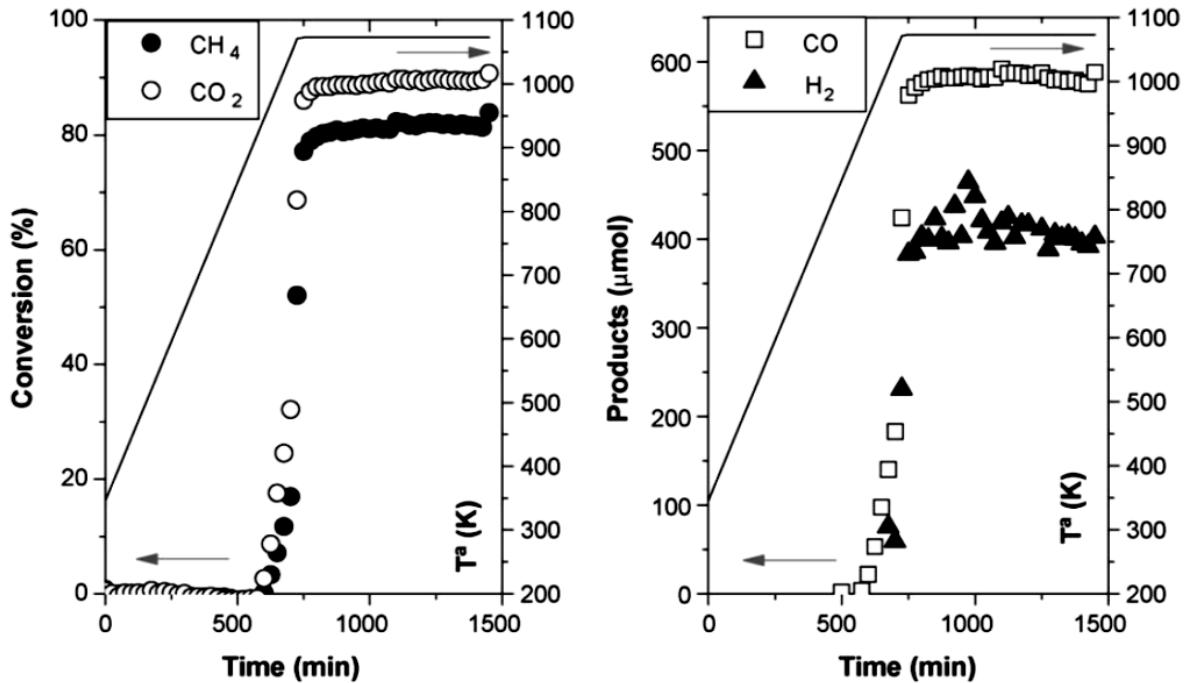


Figura 2.7 – Conversão de CH_4 e CO_2 quantidade de produtos para LaNiO_3 na reforma seca do metano. Catalisador: 0,02 g, GHSV = 3.10^5 L/kg h, reagentes = CH_4/CO_2 1:1. (PEREÑÍGUEZ *et al.*, 2010).

2.6 – Mecanismos de desativação dos catalisadores

A prevenção da degradação catalítica é um desafio substancial no projeto e operação em larga escala de processos catalíticos. Existem muitos caminhos para a deterioração do catalisador. Os catalisadores podem sofrer modificações na sua estrutura durante a reação devido à formação de carbono, à sua sinterização ou ao envenenamento por compostos a base de enxofre.

As reações de reforma do metano ocorrem sob inúmeras condições adversas, tais como: elevadas temperaturas, mudanças na atmosfera de reação (oxidante/redutora) e grande potencial de formação de coque devido à presença de compostos a base de carbono. Assim, os materiais utilizados como catalisadores são expostos a processos de desativação.

A sinterização é a formação de partículas de maiores dimensões, por aglomeração de partículas menores, com correspondente perda de área superficial específica, o que normalmente acarreta em uma diminuição da atividade e seletividade do catalisador (CARDOSO, 1987).

O suporte também desempenha um papel importante nas reações catalíticas, pois além de proporcionar uma maior exposição da fase ativa, em consequência de sua maior área superficial, mantém o material ativo disperso e pode dissipar o calor, promovendo uma maior

estabilidade térmica e, consequentemente, evitando processos de sinterização. O suporte ainda pode aumentar a acessibilidade dos reagentes aos centros catalíticos, aumentando, assim, à atividade do catalisador.

Quando a reação de reforma ocorre sob condições estequiométricas, o principal problema é a formação de depósitos de carbono sobre o catalisador, que levam à obstrução dos poros e consequentemente à destruição do catalisador (TRIMM, 1999). Coque é uma descrição de vários tipos de depósitos carbonáceos formados no reator. Estes depósitos podem ter origem pirolítica ou catalítica (BOROWIECKI *et al.*, 1998).

A formação de carbono na superfície de catalisadores de níquel é bem conhecida e seu mecanismo consiste em dois passos: o primeiro é a formação de átomos de carbono por um composto intermediário tipo carbeto e o segundo é a formação da fase grafítica. Na dissociação dos hidrocarbonetos ocorre a produção de carbono monoatômico conhecido como C_α que é altamente reativo e facilmente gaseificado e, por isso, é um intermediário de reação. No entanto, se o C_α existe em excesso, a polimerização é favorecida formando a fase grafítica, ou C_β , que é bem menos reativa que a fase carbeto, o que levará ao seu acúmulo e à dissolução do níquel (TRIMM, 1999).

Em geral, a deposição de carbono pode ser reduzida se o níquel for suportado sobre óxidos de metais com alta basicidade, pois o aumento na basicidade do material do suporte promove a quimissorção do CO_2 . Este aumento na concentração de CO_2 adsorvido retarda a formação de carbono via a reação reversa de desproporcionamento de CO. Por outro lado, a deposição de carbono também depende da estrutura do catalisador. Para desenvolver um catalisador com alto desempenho é necessário esclarecer o mecanismo de reação e identificar os passos determinantes da formação de carbono (LUO *et al.*, 2000).

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

3.1 – Reagentes utilizados

- Reagentes utilizados para preparação dos catalisadores:
 - Nitrato de lantânio hexahidratado – La(NO₃)₃.6H₂O (Vetec) – 99%
 - Nitrato de níquel hexahidratado – Ni(NO₃)₂.6H₂O (Vetec) – 97%
 - Nitrato amoniacal de cério – (NH₄)₂Ce(NO₃)₂ (Aldrich) – 99%
 - Uréia P.A – NH₂CONH₂ (Aldrich) – 99%
 - Ácido Cítrico P.A (Dinâmica) – 99,5%
 - Etilenoglicol P.A (Dinâmica) – 99,5%
- Reagentes para o teste catalítico:
 - Hidrogênio (99,999%)
 - Dióxido de carbono (99,999%)
 - Metano (99,999%)
 - Hélio (99,999%)
- Gases para caracterização e pré-tratamento dos catalisadores
 - Hélio ultrapuro (99,999%) da White Martins;
 - Hidrogênio ultrapuro (99,999%) da White Martins;
 - Mistura gasosa contendo 2% de H₂ em Argônio da White Martins;
 - Nitrogênio ultrapuro (99,999%) da White Martins;
 - Ar sintético da IBG Gases Especiais.

3.2 – Síntese dos Catalisadores

Neste trabalho, os óxidos precursores tipo perovskitas La_{1-x}Ce_xNiO₃ (x = 0; 0,05 e 0,10) foram sintetizados pelo método sol-gel ou citrato modificado (PECHINI, 1967) e pelo método de combustão (FUMO *et al.*, 1997). REFERENCIAR APENDICE 1.

3.2.1 – Método Sol-gel ou Citrato

Quantidades estequiométricas de La(NO₃)₃.6H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O e (NH₄)₂Ce(NO₃)₂ foram dissolvidas em água deionizada para obter soluções de 1,0 mol/L. Em seguida, a solução contendo os sais precursores foi homogeneizada a 333 K durante 30 minutos. Após

esse tempo, foi adicionada uma solução contendo ácido cítrico e etilenoglicol na proporção molar de 1 : 1 : 1 (ác. cítrico : etilenoglicol : soma nº mols dos nitratos) para que houvesse a completa complexação. Após 4 horas de agitação vigorosa a temperaturas entre 333 K e 353 K, a água do material viscoso obtido foi lentamente evaporada em estufa a 393 K, por 12 horas (PECHINI, 1967). O material resultante foi desaglomerado, peneirado e submetido a aquecimento em mufla (0,5 K/min) até 723 K por 4 horas sob fluxo de ar, e calcinado em mufla a 1173 K por 10 horas com taxa de aquecimento de 1,0 K/min (LIMA *et al.*, 2006).

3.2.2 – Método de Combustão

Os sais precursores $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ foram dissolvidos em água deionizada para obter soluções de 1,0 mol/L. As soluções foram misturadas, sob leve agitação, à solução aquosa de uréia, em quantidade suficiente para obtenção da proporção de redutores e oxidantes igual a 1 ($\text{NO}_3^-/\text{NH}_2 = 1$) obedecendo a química dos propelentes (JAIN *et al.*, 1981). A solução resultante foi evaporada lentamente em uma cápsula de porcelana até a obtenção de um gel vítreo verde. O gel foi mantido sob aquecimento até que ocorresse a ignição com consequente formação de um material esponjoso (FUMO *et al.*, 1997). Assim como na preparação pelo método sol-gel, o material resultante foi desaglomerado, peneirado e submetido a aquecimento em mufla (0,5 K/min) até 723 K por 4 horas sob fluxo de ar, e calcinado em mufla a 1173 K por 10 horas com taxa de aquecimento de 1,0 K/min (LIMA *et al.*, 2006).

3.3 – Caracterização

Através da caracterização dos catalisadores é possível determinar as propriedades físicas e químicas dos sólidos sintetizados, identificando estruturas e morfologias presentes, podendo-se assim adquirir informações relevantes que possam ajudar na compreensão do comportamento catalítico.

Neste trabalho, os catalisadores foram caracterizados antes e após os testes catalíticos. Antes dos testes catalíticos foram usadas as seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), área específica (método B.E.T.) e redução à temperatura programada (RTP). Após os testes catalíticos, a técnica de análise termogravimétrica (ATG) foi utilizada para a avaliação da deposição de carbono.

3.3.1 – Difração de raios X (DRX)

Neste trabalho, a técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas, determinar o tamanho dos cristalitos e os parâmetros da rede cristalina referente às fases observadas obtidas pelos métodos sol-gel e de combustão com uréia. Os difratogramas foram adquiridos num intervalo de 2θ entre 5° a 85° com passo de $0,02^\circ$ e tempo de varredura de $1,2^\circ/\text{min}$. As medidas foram realizadas em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando radiação $\text{K}\alpha$ do cobre com comprimento de onda (λ) de $1,5406 \text{ \AA}$ e filtro de níquel a 30 kV e 30 mA . As fases perovskitas encontradas através do DRX foram analisadas qualitativamente, fazendo-se uso de fichas JCPDS contidas no programa computacional de fases PMGR do pacote de programas da SHIMADZU XRD-6000. Arquivos CIF (Crystallographic Information File) foram adquiridos através das bases de dados cristalográficos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e COD (Crystallography Open Database) para identificação das outras fases observadas nos difratogramas, sendo que a visualização tridimensional das estruturas, geração do difratograma de raios X e a visualização de planos hkl dos cristais foram realizadas através do software cristalotográfico Mercury[®] versão 2.4 distribuída gratuitamente na internet pelo Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

3.3.1.1 – Procedimento para redução/passivação

As amostras calcinadas foram submetidas a um tratamento térmico sob atmosfera redutora de H_2 a 973 K , por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10 K/minuto e, em seguida, passivados a 274 K sob fluxo de uma mistura contendo 5% de O_2 . Então, novamente a técnica de DRX foi utilizada para identificação das fases presentes nas amostras reduzidas/passivadas e a quantificação do diâmetro de cristalito da fase metálica (Ni^0) e sua consequente dispersão como fase ativa para as reações.

3.3.2 – Área específica (método B.E.T.)

Medidas de adsorção de N_2 foram usadas para a determinação da área específica da amostra. O cálculo da área baseia-se no método elaborado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.). A partir do volume de N_2 adsorvido é possível calcular, empregando-se a equação de B.E.T., representada na Equação 3.1, o volume de nitrogênio (V_M) necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma camada monomolecular. Na equação 3.1, V é o volume de N_2 adsorvido à pressão relativa P/P_0 , V_M o volume de N_2 necessário para formar

uma camada monomolecular sobre a superfície adsorvente, P a pressão parcial do N₂, P_0 a pressão de saturação do N₂ líquido e C uma constante relacionada exponencialmente aos calores de adsorção e liquefação do gás.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C.V_M} + \left[\frac{(C - 1)}{C.V_M} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.1)$$

Conhecendo-se o valor de V_M , a área superficial específica da amostra pode ser calculada pela equação 3.2, na qual V_M é o volume de N₂ necessário para formar uma camada monomolecular sobre a superfície adsorvente, S a área específica da amostra, α a área de projeção da molécula de N₂ para a monocamada (16 Å²), N_A o número de Avogadro, V o volume molar do N₂ e M a massa da amostra.

$$S = \frac{V_M \cdot \alpha \cdot N_A}{V \cdot M} \quad (3.2)$$

Neste trabalho, as medidas de adsorção de nitrogênio e determinação da área específica pelo método BET (S_{BET}) das amostras calcinadas (1,0 g) foram realizadas utilizando um equipamento Quantsorb Jr. da marca Quantachrome, dotado com um detector de condutividade térmica, que realiza as medidas em sistema dinâmico e aberto. Antes da realização das medidas, as amostras foram degaseificadas sob fluxo de gás inerte (He) à temperatura de 403 K, por 12 horas. As isotermas de adsorção foram medidas a 77 K, usando nitrogênio e hélio como gás de arraste. As áreas específicas foram avaliadas usando o método BET variando a pressão relativa (P/P_0) de 0,10 a 0,30 (SING *et al.*, 1984).

3.3.3 – Redução à Temperatura Programada (RTP)

As análises de redução à temperatura programada (RTP) foram realizadas em um equipamento da Micromeritics, modelo AutoChem II 2920, equipado com detector de condutividade térmica (DCT). A amostra (100 mg) foi pré-tratada a 423 K sob fluxo hélio a 30 mL/min, por 30 min, para retirada de traços de água. Os perfis de redução foram obtidos pela redução da amostra sob fluxo de uma mistura 10,1% H₂/N₂ a 50 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min da temperatura ambiente até 1273 K.

3.3.4 – Análise termogravimétrica (ATG)

Para quantificar a formação de carbono no catalisador, após os testes de estabilidade tanto da reação de reforma seca ($\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1$) como da reação de reforma do biogás ($\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 2$), foi utilizada a análise termogravimétrica em atmosfera oxidante. Para a obtenção das curvas termogravimétricas utilizou-se uma termobalança acoplada a um analisador térmico diferencial modelo DTG-60H da Shimadzu. A análise foi realizada usando cerca de 6,0 mg de amostra, com taxa de aquecimento de 10 K/min desde temperatura ambiente até 1273 K, sob fluxo de ar sintético a uma vazão de 30 mL/min.

3.4 – Reações de reforma seca do metano (RSM) e reforma do biogás (RB)

As reações de reforma seca do metano foram conduzidas em um reator tubular de leito fixo de quartzo a pressão atmosférica, utilizando 5 mg de catalisador diluído com 45 mg de inerte SiC (diluição 1:9) e 25 mg de catalisador diluído com 25 mg de inerte SiC (diluição 1:1). A diluição foi necessária para o total recobrimento do leito catalítico. Os catalisadores foram reduzidos sob H_2 puro (30 mL/min) a 973 K, por 1 h, e então, purgados sob N_2 , na mesma temperatura da redução, por 30 min. Todas as reações foram realizadas a 1073 K, com razão de alimentação entre CH_4 e CO_2 igual a 1 (reforma seca) e igual a 2 (reforma biogás), com vazão total de 100 mL/min. Os produtos das reações foram analisados por cromatógrafo em fase gasosa com detector DCT, Micro GC Agilent 6890, equipado com uma coluna capilar Carboxen - 1010 PLOT.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

4.1 – Caracterização dos catalisadores

4.1.1 – Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos dos catalisadores de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0; 0,05$ e $0,10$) sintetizados pelo método sol-gel estão apresentados na Figura 4.1 e os difratogramas obtidos dos catalisadores pelo método de combustão ($x = 0; 0,05$ e $0,10$) são apresentados na Figura 4.2.

Os principais picos de difração, de maior intensidade, para as reflexões em torno de $2\theta = 23,33^\circ$ [012], $33,08^\circ$ [110], $47,50^\circ$ [024] e $58,89^\circ$ [214] (Tabela 4.1) podem ser perfeitamente indexados à estrutura cristalina romboédrica com base hexagonal do LaNiO_3 (grupo espacial R -3 c H), de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS: 34-1028 (WANG *et al.*, 2006). Este resultado indica que a estrutura tipo perovskita (LaNiO_3) foi a principal fase obtida em todos os catalisadores após a calcinação, independente do método de síntese e da composição.

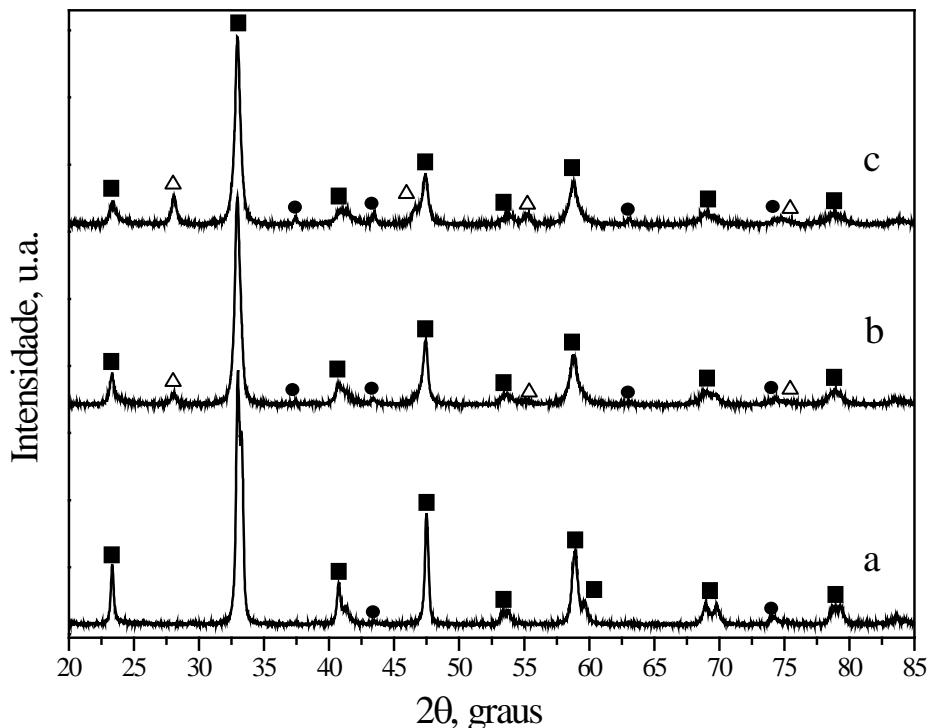


Figura 4.1 - Difratogramas dos catalisadores sintetizados pelo método sol-gel: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ calcinados a 1173 K. (■) LaNiO_3 , (Δ) CeO_2 e (●) NiO .

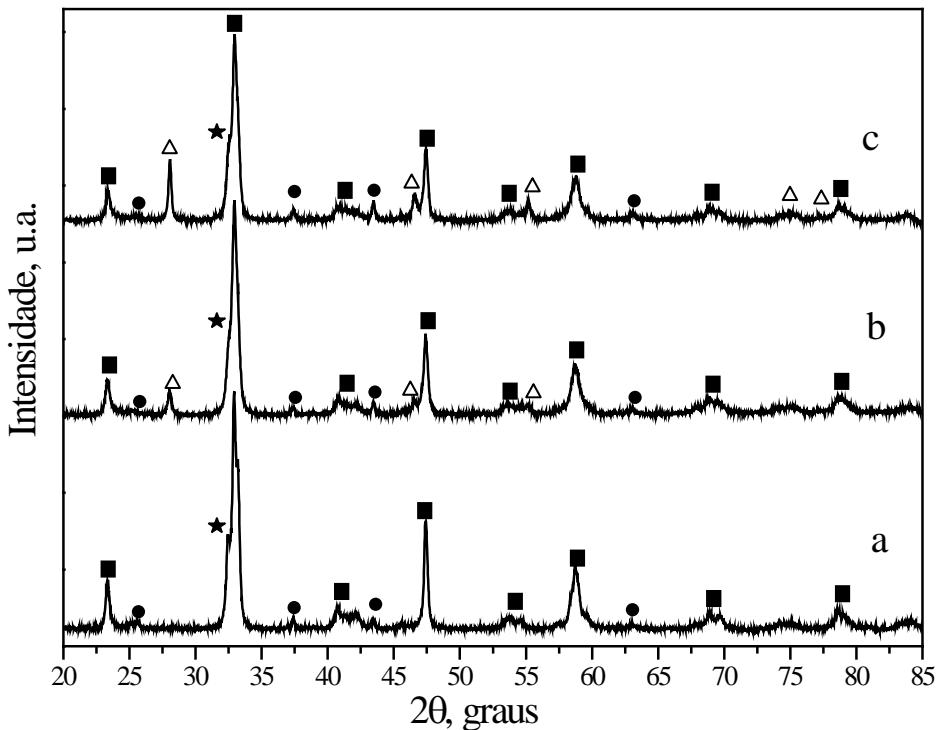


Figura 4.2 - Difratogramas dos catalisadores sintetizados pelo método de combustão: (a) LaNiO₃, (b) La_{0.95}Ce_{0.05}NiO₃ e (c) La_{0.90}Ce_{0.10}NiO₃ calcinados a 1173 K. (■) LaNiO₃, (*) La₂NiO₄, (Δ) CeO₂ e (●) NiO.

As reflexões em $2\theta = 37,40^\circ$ [111], $43,49^\circ$ [200] e $63,10^\circ$ [220], foram identificados como sendo referentes à fase NiO, para todas as amostras, observadas nos difratogramas das Figuras 4.1 e 4.2. Segundo a literatura (BATIOT-DUPEYRAT *et al.*, 2003), pequenos cristais de NiO podem ser formados juntamente com a estrutura do óxido do tipo perovksita LaNiO₃ quando submetido a temperaturas de 1173 K, que é a condição da calcinação utilizada neste trabalho. Porém, é possível notar que nas amostras preparadas pelo método de combustão, a intensidade dos picos referentes à fase NiO é mais alta. Isto pode estar relacionado a uma maior segregação desta fase nessas amostras preparadas pelo método de combustão. Foi observado também, nas amostras sintetizadas pelo método de combustão, a presença da fase La₂NiO₄ em $2\theta = 32,48^\circ$ [113]. Possivelmente esta fase é formada devido à uma maior desproporção de níquel, na forma de NiO segregado, causada pelo método de síntese por combustão.

Nas amostras contendo óxido de cério, foram observados picos característicos da fase segregada de CeO₂ em $2\theta = 28,05^\circ$ [111], $46,60^\circ$ [220] e $55,20^\circ$ [311] para todas as amostras, sintetizadas tanto por sol-gel quanto por combustão (Figuras 4.1 e 4.2). Essa reflexão [111] é indexada à estrutura cúbica tipo fluorita da céria (grupo espacial F m -3 m), estando de acordo

com o padrão de difração PDF-ICDD 34-0394 (REDDY; KHAN, 2005). Porém, observa-se que houve um deslocamento do pico de difração para menores valores de 2θ , já que esperava-se reflexão referente ao plano [111] em $2\theta = 28,5^\circ$ (SADI *et al.*, 2003). Esse deslocamento negativo ($0,45^\circ$) em 2θ pode estar relacionado à dois fatores: expansão da rede do óxido de cério e formação significativa de vacâncias de oxigênio (SADI *et al.*, 2003). Este resultado indica que as condições usadas nos dois métodos de síntese podem ter promovido a inserção de uma fração de cério na rede cristalina da estrutura tipo perovskita ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$).

Pelas Figuras 4.1 e 4.2, é possível notar a exisitêcia de um pico em torno de $2\theta = 33,20^\circ$ [104] nos difratogramas das amostras sem cério (LaNiO_3), tanto para as amostras sintetizadas pelo métdo sol-gel quanto para as sintetizadas pelo método de combustão. Esta reflexão não é observada nas amostras dopadas com cério, sendo mais um indicativo de que houve a incorporação de Ce na rede cristalina da estrutura tipo perovskita ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$).

Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária, apresentados na Tabela 4.2, foram calculados pelas médias do software UNITCELL (HOLLAND e REDFERN, 1997), usando os dados listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Principais picos e seus respectivos planos de reflexão dos raios X da fase tipo perovskita, para as amostras calcinadas.

<i>Catalisador</i>	<i>Método de síntese</i>	<i>2θ / Índices de Miller</i>
LaNiO_3	Sol-gel	$23,33^\circ$ [012]; $33,08^\circ$ [110]; $47,50^\circ$ [024] e $58,89^\circ$ [214]
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$	Sol-gel	$23,32^\circ$ [012]; $32,96^\circ$ [110]; $47,40^\circ$ [024] e $58,80^\circ$ [214]
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$	Sol-gel	$23,38^\circ$ [012]; $32,97^\circ$ [110]; $47,37^\circ$ [024] e $58,70^\circ$ [214]
LaNiO_3	Combustão	$23,36^\circ$ [012]; $33,00^\circ$ [110]; $47,45^\circ$ [024] e $58,80^\circ$ [214]
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$	Combustão	$23,35^\circ$ [012]; $32,94^\circ$ [110]; $47,41^\circ$ [024] e $58,75^\circ$ [214]
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$	Combustão	$23,38^\circ$ [012]; $32,96^\circ$ [110]; $47,43^\circ$ [024] e $58,75^\circ$ [214]

Os parâmetros de rede calculados (Tabela 4.2) estão em conformidade com os reportados por GARCÍA-MUÑOZ; RODRIGUEZ-CARVAJAL (1992) para o LaNiO_3 . Os valores publicados por estes pesquisadores foram: $a = b = 5,457 \text{ \AA}$, $c = 13,146 \text{ \AA}$ e $V = 339,07 \text{ \AA}^3$.

Tabela 4.2 – Parâmetros de rede ($a = b \neq c$), volume da célula unitária (V) e densidade do cristalito ($d_{cristal}$).

Amostra calcinada	Método síntese	Parâmetros de Rede*		$V(\text{\AA}^3) \pm 0,04$
		$a(\text{\AA}) \pm 0,001$	$c(\text{\AA}) \pm 0,003$	
LaNiO ₃	Sol-gel	5,458	13,220	342,11
La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃	Sol-gel	5,473	13,233	343,30
La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃	Sol-gel	5,496	13,267	347,09
LaNiO ₃	Combustão	5,479	13,232	344,08
La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃	Combustão	5,488	13,213	344,60
La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃	Combustão	5,492	13,215	345,23

* $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. Representação tridimensional na Figura 4.3.

Nota-se pela Tabela 4.2, que há um aumento no parâmetro a da rede, para todas as amostras, quando é feita a substituição parcial de lantânio por cério na posição A da estrutura tipo perovskita ($A_{1-x}A_x'BO_3$), independente do método de síntese. Foi observado que o parâmetro a do LaNiO₃ sintetizado pelo método sol-gel é menor que o parâmetro a da amostra com igual composição, porém sintetizada pelo método de combustão. Tal comportamento também é observado para o parâmetro c nas amostras sintetizadas por sol-gel, resultando em um volume de célula unitária crescente com a dopagem com cério e mantendo o volume dos grãos entre 342,11 e 347,09 Å³. Já para as amostras sintetizadas pelo método de combustão, o parâmetro c apresentou uma ligeira diminuição ao realizar a dopagem com cério, sendo que o volume da célula unitária se manteve praticamente constante e com valores para os volumes dos grãos entre 344,08 e 345,23 Å³. A Figura 4.3 ilustra a célula unitária da fase principal com estrutura tipo perovskita (LaNiO₃).

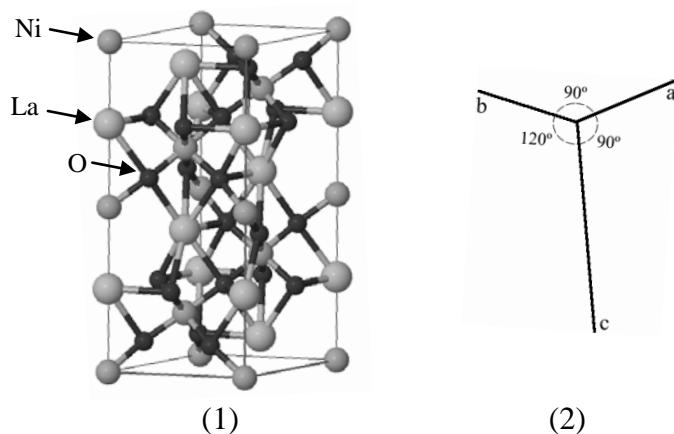


Figura 4.3 – (1) Representação tridimensional da célula unitária do LaNiO₃ (La - azul, Ni - verde e O - vermelho). (2) Representação dos parâmetros de rede. (GARCÍA-MUÑOZ; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 1992).

Os tamanhos médios dos cristalitos da fase principal com estrutura tipo perovskita (LaNiO_3) nas amostras calcinadas foram determinados a partir de dados obtidos dos difratogramas (Figuras 4.1 e 4.2) usando a equação de Scherrer (eq. 4.2) (CIAMBELLI, 2000). Os resultados estão apresentados na Tabela 4.3.

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4.2)$$

na qual, θ é o angulo de difração, k é a constante de proporcionalidade (0,90), λ o comprimento de onda dos raios X (fonte CuK α) igual a 0,15406 nm e β a medida da largura do pico de difração, de maior intensidade, no ponto onde a intensidade cai pela metade de seu valor máximo, chamada de FWHM (*full width at half maximum*) ou simplesmente de largura a meia altura (*half width*). A largura a meia altura foi medida (em radianos), a partir das Figuras 4.1 e 4.2, pelo ajuste dos picos com uma função lorenciana (*fit lorentzian*).

Tabela 4.3 – Tamanho de cristalito da fase principal com estrutura tipo perovskita (LaNiO_3), deformação de rede e cristalinidade dos catalisadores calcinados.

<i>Amostra Calcinada</i>	<i>Método síntese</i>	<i>Tamanho de Cristalito (nm)^a</i>	<i>Deformação de rede ε (%)</i>	<i>Cristalinidade Relativa (%)^b</i>
LaNiO_3	Sol-gel	15	4	77
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$	Sol-gel	17	4	68
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$	Sol-gel	17	4	69
LaNiO_3	Combustão	14	4	59
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$	Combustão	14	4	60
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$	Combustão	13	5	46

^aReferente à fase principal perovskita LaNiO_3 . ^bCristalinidade Relativa calculada pelo software *XRD:Crystallinity* do pacote de programas do SHIMADZU XRD-6000.

O cálculo do tamanho do cristalito de um determinado material permite avaliar os efeitos provocados pela inserção de cátions na estrutura. A partir destes resultados, é possível observar que a metodologia de preparação e a dopagem com cério não afetaram significativamente o tamanho médio de cristalito das estruturas tipo perovskitas (Tabela 4.3), estando os valores em concordância com o apresentado no trabalho de Rivas *et al.* (2008), para óxidos tipo perovskitas de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ (15 - 22 nm) sintetizados por co-precipitação e pelo método sol-gel. Isto mostra que o método de preparação não modificou significativamente o tamanho médio dos cristalitos referente à fase principal (LaNiO_3).

A partir dos difratogramas das Figuras 4.1 e 4.2 também foi possível quantificar o tamanho do cristalito para o NiO, nas amostras calcinadas, em $2\theta = 43,4^\circ$ [200]. Usando os

difratogramas das Figuras 4.4 e 4.5 foi possível determinar o tamanho médio dos grãos de Ni⁰ em $2\theta = 44,7^\circ$ [111], nas amostras reduzidas/passivadas. Foi utilizada a equação de Scherrer (equação 4.2) nos cálculos e os resultados são apresentados na Tabela 4.4.

A distorção da rede ε foi calculada pela equação 4.3 a seguir (WANG *et al.*, 2006):

$$(\beta)^2 \cdot \cos^2 \theta = \left(\frac{4}{\pi^2} \right) \cdot \left(\frac{\lambda}{D_{hkl}} \right)^2 + 32 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sin^2 \theta \quad (4.3)$$

na qual, θ é o angulo de difração, k é a constante de proporcionalidade igual a 0,90, λ igual a 0,15406 nm, D_{hkl} o tamanho dos cristalitos calculado pela equação de Scherrer e β a largura a meia altura, medida (em radianos) a partir das Figuras 4.1 e 4.2. Os valores mostram uma deformação constante entre 4 e 5% para todos os óxidos, conforme mostrado na Tabela 4.3. Estes dados mostram que a distorção da rede não varia nem com o método de síntese nem com a adição de CeO₂. Wang *et al.* (2006) reportaram valores próximos a 3,8% para cristais de LaNiO₃ sintetizados pelo método de combustão com glicina.

Pela Tabela 4.3, também é possível observar que a cristalinidade relativa se manteve em torno de 70% para as amostras sintetizadas pelo método sol-gel e que para as amostras preparadas pelo método de combustão a cristalinidade relativa esteve em torno de 60 %. A medida da cristalinidade é realizada comparando o alargamento dos picos de difração das amostras (Figuras 4.1 e 4.2) em relação ao alargamento dos picos de um padrão, sílica (SiO₂). As amostras preparadas pelo método sol-gel apresentaram um número maior de regiões cristalina dispersas no interior do material amorfó restante (~ 30 %). Já as amostras sintetizadas pelo método de combustão apresentaram uma redução aproximada de 10% no número de regiões cristalinas dispersas no interior do material amorfó (~ 40 %). Nas regiões cristalinas, onde as cadeias iônicas se encontram densamente compactadas em um arranjo ordenado e paralelo, existe normalmente uma grande quantidade de ligações secundárias entre os segmentos de cadeias adjacentes. Essas ligações secundárias estão muito menos presentes nas regiões amorfas em virtude do desalinhamento das cadeias (CALLISTER, 2000). Logo, uma quantidade maior de regiões amorfas pode ser responsável pela formação de lacunas iônicas no interior da rede cristalina.

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram os difratogramas obtidos das amostras após redução/passivação. Pode-se observar a destruição da fase tipo perovskita com a formação de níquel metálico (Ni⁰), La(OH)₃ e La₂O₃ em todas as amostras, após a redução. A fase La(OH)₃ (PDF 36-1481), foi identificada nas amostras sintetizadas pelo método sol-gel pela reflexão

em $2\theta = 15,75^\circ$ [100], estando mais pronunciada na amostra com 10% de cério (Figura 4.4). Nas amostras sintetizadas pelo método de combustão a presença de espécies $\text{La}(\text{OH})_3$ foi mais pronunciada na amostra sem cério (Figura 4.5), sendo esta fase identificada pelas reflexões em $2\theta = 15,75^\circ$ [100], $27,5^\circ$ [2 $\bar{1}$ 0], $28,2^\circ$ [101] e $48,8^\circ$ [3 $\bar{2}$ 1]. As reflexões referentes à fase Ni^0 (JCDF 0031043) foram identificadas em $2\theta = 44,7^\circ$ [111] e $53,9^\circ$ [200], estando também presente a fase CeO_2 em $2\theta = 28,06^\circ$ [111], $32,02^\circ$ [200] e $46,68^\circ$ [220] para as amostras dopadas com cério.

A fase La_2O_3 , trigonal (grupo espacial P -3 m 1), pode ser identificada através das reflexões em $2\theta = 26,20^\circ$ [100], $29,14^\circ$ [002], $30,04^\circ$ [101], $39,54^\circ$ [102], $46,19^\circ$ [2 $\bar{1}$ 0], $52,27^\circ$ [103], $55,66^\circ$ [2 $\bar{1}$ 2] e $72,17^\circ$ [203], estando de acordo com padrão de difração JCPDS 83-1344 (ADEBERT; TRAVERSE, 1979). As reflexões referentes às fases Ni^0 , $\text{La}(\text{OH})_3$ e La_2O_3 também foram observadas em recente trabalho da literatura em que os autores preparam LaNiO_3 pelo método de co-precipitação (LIMA *et al.*, 2010).

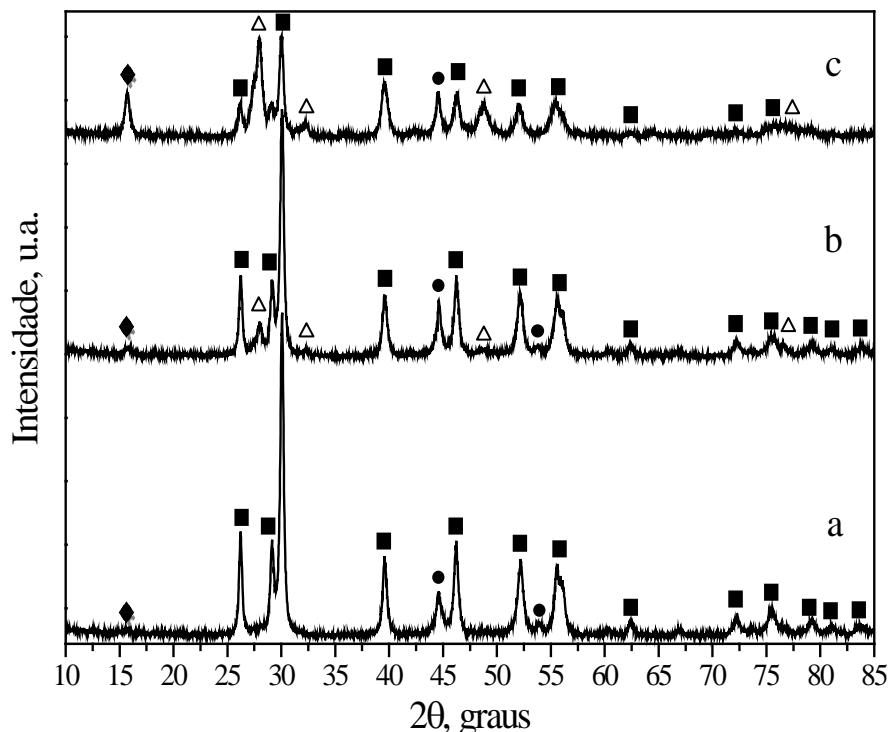


Figura 4.4 – Difratogramas dos catalisadores sintetizados pelo método sol-gel após redução a 973 K e passivação a 274 K: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$ e (c) $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$. (■) La_2O_3 , (Δ) CeO_2 , (◆) $\text{La}(\text{OH})_3$ e (●) Ni^0 .

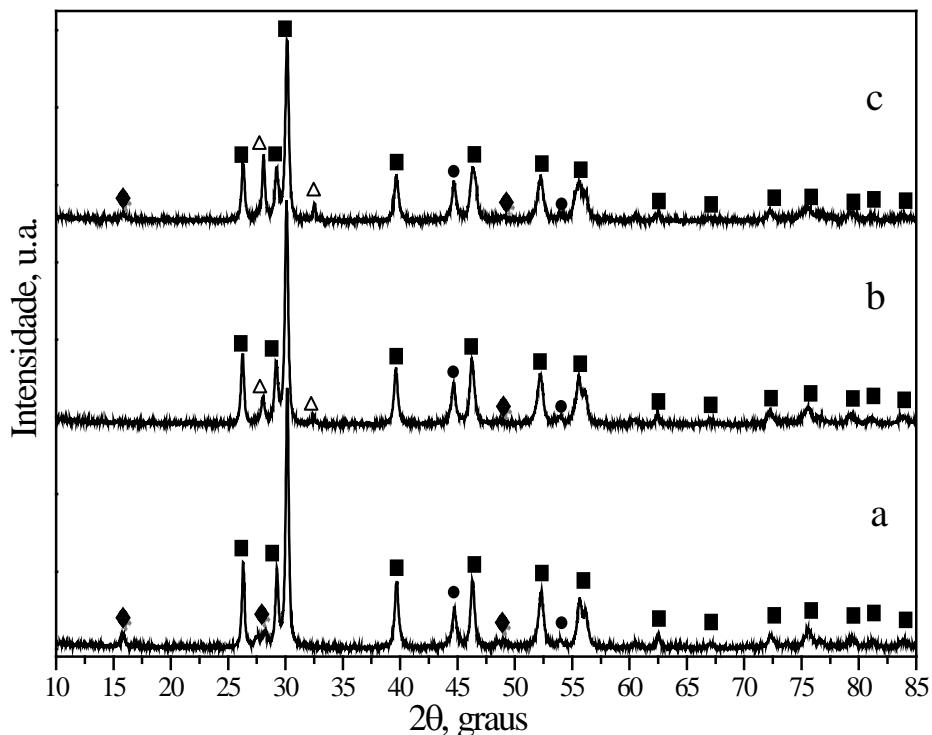


Figura 4.5 – Difratogramas dos catalisadores sintetizados pelo método de combustão após redução a 973 K e passivação a 274 K: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$ e (c) $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$. (■) La_2O_3 , (Δ) CeO_2 , (◆) $\text{La}(\text{OH})_3$ e (●) Ni^0 .

O método sol-gel produziu cristalitos de NiO menores do que os produzidos pelo método de combustão (Tabela 4.4), porém, para todas as amostras é observado uma diminuição nos tamanhos médios dos cristalitos de níquel após a redução/passivação (Ni^0), indicando que não houve sinterização das partículas do metal durante o tratamento térmico com H_2 . Os tamanhos de cristalito do Ni^0 foram praticamente iguais nas amostras preparadas por ambos os métodos de síntese e dopadas com Ce. Nas amostras sem cério (LaNiO_3) houve excessão, sendo que o método de síntese pelo método sol-gel obteve cristalitos de Ni^0 menores que os obtidos com o método de combustão.

Tabela 4.4 – Tamanho médio de cristalito do NiO nas amostras calcinadas e do Ni^0 presente nas amostras após tratamento térmico em atmosfera redutora (H_2).

Amostra	Método síntese	Tamanho médio de Cristalito (nm)	
		NiO	Ni^0
LaNiO_3	Sol-gel	23	13
$\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$	Sol-gel	20	18
$\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$	Sol-gel	25	21
LaNiO_3	Combustão	38	20
$\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$	Combustão	31	19
$\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$	Combustão	37	21

Nas amostras contendo cério, são observados picos característicos da fase CeO_2 , indicando a segregação deste óxido da fase perovskita. O tamanho médio de cristalito do CeO_2 foi determinado usando a reflexão $2\theta = 28,06^\circ$ [111] para as amostras calcinadas e para as amostras após procedimento de redução/passivação. É possível observar, pela Tabela 4.5, que após a calcinação formaram-se grãos de tamanho médio próximos de 19 nm para as amostras $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$, sintetizadas pelo método sol-gel. Já para as amostras sintetizadas pelo método de combustão houve aumento no tamanho médio de cristalito, referente ao dióxido de cério, de 25 nm ($\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$) para 34 nm ($\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$).

Tabela 4.5 – Efeito do tamanho médio de cristalito da fase CeO_2 presente nas amostras dopadas com cério antes e após redução/passivação.

Amostra Calcinada	Método síntese	<i>Tamanho médio de Cristalito do CeO₂ (nm)[*]</i>		<i>hkl</i>
		Antes	Após	
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$	Sol-gel	19	13	
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$	Sol-gel	19	9	
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$	Combustão	25	25	[111]
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$	Combustão	34	30	

*Reflexão em $2\theta = 28,06^\circ$.

No geral, uma diminuição no tamanho de cristalito do CeO_2 é observada para todas as amostras após o procedimento de redução/passivação, sendo mais acentuado para a amostra $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ preparada por sol-gel. Esta diminuição nos tamanhos médios dos cristalitos pode estar associada à não sinterização das partículas de óxido de cério durante o tratamento térmico com H_2 (redução/passivação). Houve exceção da amostra $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$, preparada pelo método de combustão, que manteve inalterado seu tamanho de cristalito, comprovado pelo não alargamento do pico de difração (Figura 4.5). Foi observado também que a posição do pico em 2θ , para a reflexão [111] da céria, não foi alterada significativamente quando as amostras foram submetidas ao procedimento de redução/passivação. A diminuição do cristalito da céria, sem que houvesse deslocamento no pico de difração (das amostras calcinadas para as amostras reduzidas/passivadas), pode ser explicada pelo fato de que essa fase apresenta considerável estabilidade textural e térmica (REDDY; KHAN, 2005), sendo melhor atribuída à estrutura não estequiométrica do tipo CeO_{2-x} já formada durante a calcinação a 1173 K (REDDY; KHAN, 2005). Esse fato foi caracterizado pelo deslocamento do pico de difração do plano [111] para menores valores de 2θ devido à expansão na rede cristalina (SADI *et al.*, 2003).

4.1.2 – Área específica (método B.E.T.)

Os valores de área específica (S_{BET}) obtidos para os amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$, sintetizadas pelos métodos sol-gel e combustão, foram menores do que $10 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 4.6) não havendo variação significativa. Este resultado mostrou que o método de síntese e a presença do óxido de cério não são suficientes para que haja variação da área específica, estando de acordo com valores esperados para este tipo de material após tratamento térmico a altas temperaturas ($> 1073 \text{ K}$), conforme reportado na literatura (RIVAS *et al.*, 2008).

Tabela 4.6 – Efeito da área superficial específica (S_{BET}) e área superficial calculada (S_{calc}).

<i>Amostra Calcinada</i>	<i>Método síntese</i>	$S_{BET} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$
LaNiO_3	Sol-gel	6
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$	Sol-gel	6
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$	Sol-gel	5
LaNiO_3	Combustão	5
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$	Combustão	6
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$	Combustão	6

4.1.3 – Redução à Temperatura Programada (RTP)

A Figura 4.5 mostra o perfil de redução das amostras sintetizadas pelo método sol-gel. Para a amostra LaNiO_3 preparada pelo método sol-gel, pode-se observar dois picos de redução em 650 K e 789 K e um ombro a 673 K. Estes picos e o ombro correspondem a sucessivas reduções do níquel na estrutura tipo perovskita (LIMA *et al.*, 2010). O pico de redução a 650 K pode ser atribuído à redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} da fase perovskita. Já o ombro em 673 K pode ser relacionado à redução da fase NiO segregada de Ni^{2+} para Ni^0 (LIMA *et al.*, 2010). Este resultado está de acordo com a medida de DRX que identificou a presença desta fase. O pico a 789 K corresponde a redução do Ni^{2+} , proveniente da fase perovskita, para Ni^0 .

No caso das amostras $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ sintetizadas por sol-gel, nota-se um perfil de redução semelhante ao observado para LaNiO_3 (Figura 4.6). Para a amostra $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$, o pico a 663 K pode ser relacionado à redução da fase NiO segregada (Ni^{2+} para Ni^0) e o pico de menor intensidade em 641 K pode ser atribuído a redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} da fase perovskita (LIMA *et al.*, 2010). Na amostra $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ não foram observados picos bem definidos referentes às reduções de Ni^{3+} para Ni^{2+} (fase perovskita) e de Ni^{2+} para Ni^0 (fase NiO segregada) ficando estes picos sobrepostos em 679 K.

Os picos a 789, 778 e 771 K podem ser atribuídos à redução de Ni^{2+} para Ni^0 com a formação de La_2O_3 (LIMA *et al.*, 2010) em todas as amostras sintetizadas pelo método sol-gel

(Figura 4.6), conforme foi observado no difratograma de raios X após redução/passivação (Figura 4.4). Durante o processo de ativação ocorre a completa redução do LaNiO_3 em La_2O_3 e níquel metálico.

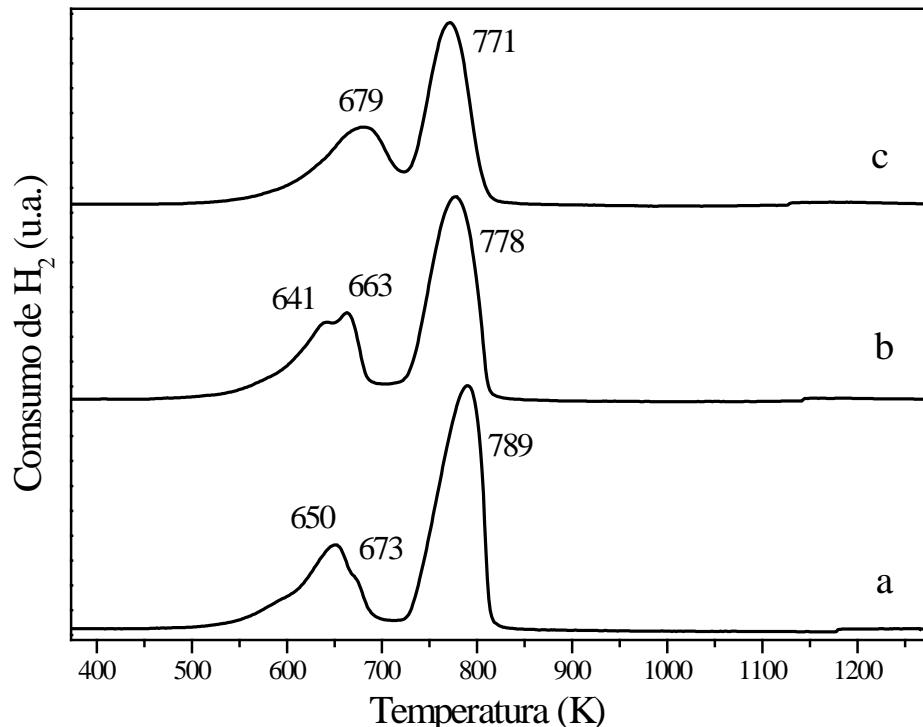


Figura 4.6 – Perfis de RTP dos catalisadores sintetizados por sol-gel e calcinados a 1173 K:
(a) LaNiO_3 , (b) $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$ e (c) $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$.

De acordo com a curva RTP dos catalisadores sintetizados pelo método de combustão (Figura 4.7), pode-se observar três picos de redução bem definidos, sendo os perfis de redução bastante semelhantes aos observados para as amostras sintetizadas pelo método sol-gel. Com exceção do perfil de redução da amostras não dopada que apresentou um ombro a 806 K referente à redução de Ni^{2+} para Ni^0 da fase La_2NiO_4 presente nestas amostras, como foi evidenciado pelos difratogramas (Figura 4.2).

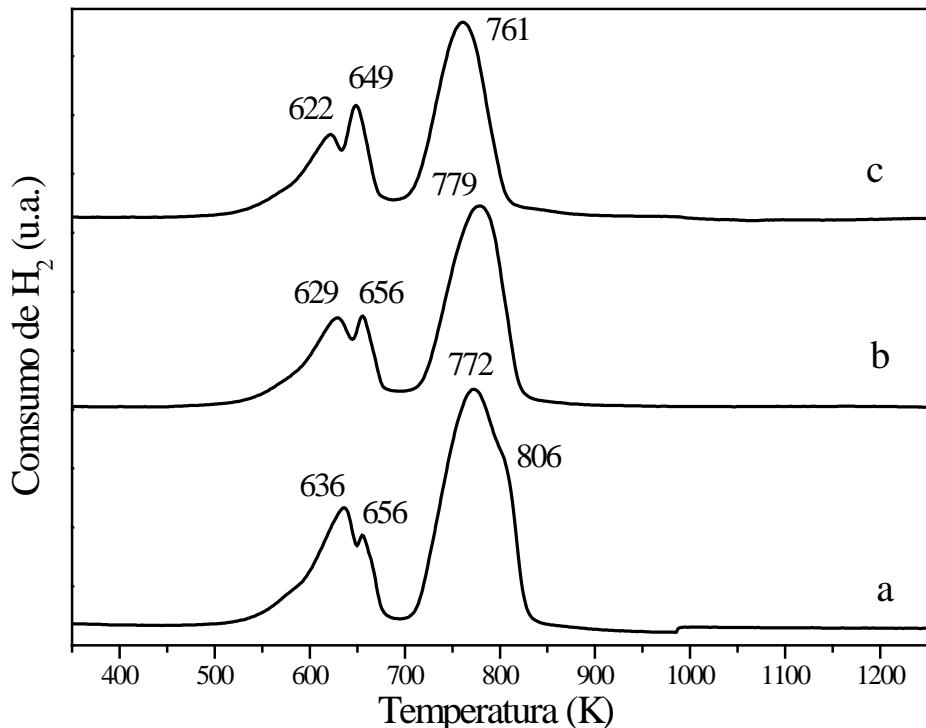


Figura 4.7 – Perfis de RTP dos catalisadores sintetizados por combustão e calcinados a 1173K: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$ e (c) $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$.

Os picos correspondentes às sucessivas reduções do níquel na estrutura tipo perovskita para as amostras LaNiO_3 , $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$, sintetizadas pelo método de combustão, estão em torno de 622 - 636 K (redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} da fase perovskita), 649 - 656 K (redução da fase NiO segregada de Ni^{2+} para Ni^0) e 761 - 779 K (Ni^{2+} para Ni^0 da fase perovskita com a formação de La_2O_3). Para a amostra $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$, é possível notar que houve um deslocamento de todos os picos de redução para menores temperaturas.

A Tabela 4.7 mostra os resultados do consumo de H_2 observado e consumo teórico esperado para todas as amostras.

Tabela 4.7 – Consumo de H_2 durante a RTP, consumo teórico e grau de redução (G.R.).

Amostra	Método síntese	H_2 consumido ^a ($\mu\text{mol} / \text{gcat}$)	Consumo teórico ^b ($\mu\text{mol} / \text{gcat}$)	G.R ^c (%)
LaNiO_3	Sol-gel	5424,3	6106,9	89
$\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$	Sol-gel	5276,9	6004,5	88
$\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$	Sol-gel	4678,1	5902,7	79
LaNiO_3	Combustão	6366,5	6106,9	100
$\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$	Combustão	4975,7	6004,5	83
$\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$	Combustão	4831,9	5902,7	82

^aMassa da amostra (RTP): 100 mg; ^bRelativo ao Níquel; ^c(H_2 consumido/consumo teórico).

Analizando os dados de consumo de hidrogênio apresentados na Tabela 4.7, pode-se observar que o consumo de hidrogênio por grama de catalisador não se alterou significativamente entre os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel ou combustão. O valor do grau de redução ficou em torno de 79 a 89 % para todas as amostras, com exceção da amostra LaNiO₃ sintetizada pelo método de combustão, que apresentou G.R > 100 % devido à redução de Ni²⁺ para Ni⁰ da fase La₂NiO₄.

4.2 – Testes Catalíticos

Os resultados das reações de reforma do CH₄ com CO₂, a 1073 K, utilizando composições de alimentação de CH₄:CO₂ = 1 e 2, são apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente. As Figuras 4.8 e 4.9 trazem a evolução nas conversões de CH₄ e CO₂ observadas para as amostras LaNiO₃, La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃ e La_{0,90}Ce_{0,10}NiO₃ sintetizadas pelo método sol-gel em função do tempo da reação.

Os valores de conversão de metano ficaram abaixo de 40%, para os catalisadores sintetizados por sol-gel, tanto com a razão de alimentação CH₄:CO₂ = 1 quanto com CH₄:CO₂ = 2. Isto permite uma comparação entre as amostras, pois esses valores estão distantes do limite termodinâmico para essa temperatura de reação (100% de conversão a 1023 K) (ÁVILA-NETO *et al.*, 2009). A conversão final do metano segue a ordem: LaNiO₃ > La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃ > La_{0,90}Ce_{0,10}NiO₃. Estes resultados estão de acordo com os valores de tamanho de cristalito do níquel metálico (Tabela 4.4), que seguiram a mesma ordem.

A partir dos valores da conversão de metano (X_{CH_4}) foi calculado o número de moléculas que reagem por sítios ativos em relação ao tempo, TOF(s⁻¹) (equação 4.5) para todos os catalisadores, após 24 h das reações (Tabela 4.8).

$$TOF_{CH_4} = \frac{X_{CH_4} n_{CH_4} N_A}{N_{S,Ni}} \cdot \frac{1}{1 -} \quad (4.5)$$

$$\eta = \frac{y_{CO}^2 \cdot y_{H_2}^2}{y_{CH_4} \cdot y_{CO_2}} \cdot \frac{1}{K_{eq}} \quad (4.6)$$

Na qual, X_{CH_4} é a conversão de metano, n_{CH_4} o número de mols de metano na alimentação, N_A é a constante de Avogadro, $N_{S,Ni}$ o número de átomos de níquel superficiais, K_{eq} a constante de equilíbrio para a reação de reforma (ÁVILA-NETO *et al.*, 2009) e y_x as frações molares referentes aos componentes CH₄, CO₂, CO e H₂.

Tabela 4.8 – Dados de conversão do CH₄, TOF_{CH₄} e razão molar H₂/CO, após 24 h das reações de reforma seca do metano (RSM) e reforma do biogás (RB), diluição 1:9 (catalisador/inerte SiC).

Amostra	Método síntese	X_{CH_4} (%)		TOF _{CH₄} (h^{-1})		H ₂ /CO	
		RSM	RB	RSM	RB	RSM	RB
LaNiO ₃	Sol-gel	28	35	5	9	0,36	0,69
La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃	Sol-gel	25	32	7	13	0,31	0,70
La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃	Sol-gel	8	18	3	9	0,18	0,44
LaNiO ₃	Combustão	45	38	16	19	0,60	0,75
La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃	Combustão	49	35	15	14	0,61	0,72
La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃	Combustão	44	38	13	15	0,58	0,69

É possível observar pela Tabela 4.8, que para as amostras sintetizadas pelo método de combustão a conversão de metano foi maior nas duas condições de alimentação das reações (RSM e RB), indicando que a atividade nestes catalisadores foi ligeiramente maior, fato suportado pelo maior número de moléculas reagindo por níquel metálico em relação ao tempo (TOF_{CH₄}), indicando que estes catalisadores foram mais ativos nas reações de reforma seca do metano e reforma do biogás. Possivelmente, uma maior presença de espécies de La(OH)₃ nesses catalisadores sintetizados pelo método de combustão, detectados pela análise de raios X (Figura 4.5) após redução/passivação, tenham contribuído para essa diferenciação na atividade. Esse comportamento catalítico está de acordo com o mecanismo em duas etapas (Figura 2.2) proposto por Stagg e Resasco (1998).

É possível notar que os perfis de conversão (CH₄ e CO₂) exibem um período de indução, para os catalisadores sintetizados por sol-gel (Figuras 4.8 e 4.9) independente da razão de alimentação, e se tornam aproximadamente constantes ao longo das 24 horas de reação. Tal período de indução é reportado na literatura (TAKANABE *et al.*, 2005) como sendo um processo de oxidação superficial das partículas de níquel metálico no início da reação causado pela presença de CO₂. À medida que o H₂ e CO são produzidos, o NiO volta a ser reduzido e passa, então, a apresentar uma atividade catalítica aproximadamente constante.

De acordo com WEI; IGLESLIA (2004a; 2004b), a quebra da primeira ligação C-H durante a dissociação do metano é a etapa controladora das reações de conversão do metano. Além disto, a quebra desta ligação é favorecida em átomos superficiais insaturados característicos de pequenas partículas metálicas. Portanto, os baixos tamanhos médios de cristalitos observados para o níquel metálico (Tabela 4.4) favorecem a ativação da ligação C-H e, consequentemente, a atividade específica da reação de reforma do metano com CO₂. A

tendência observada para a conversão do metano (Figuras 4.8 e 4.9), em relação aos tamanhos médios de cristalitos de níquel metálico [Ni^0 – 13nm (LaNiO_3) < 18nm ($\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$) < 21 nm ($\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$)], está de acordo com esta proposta.

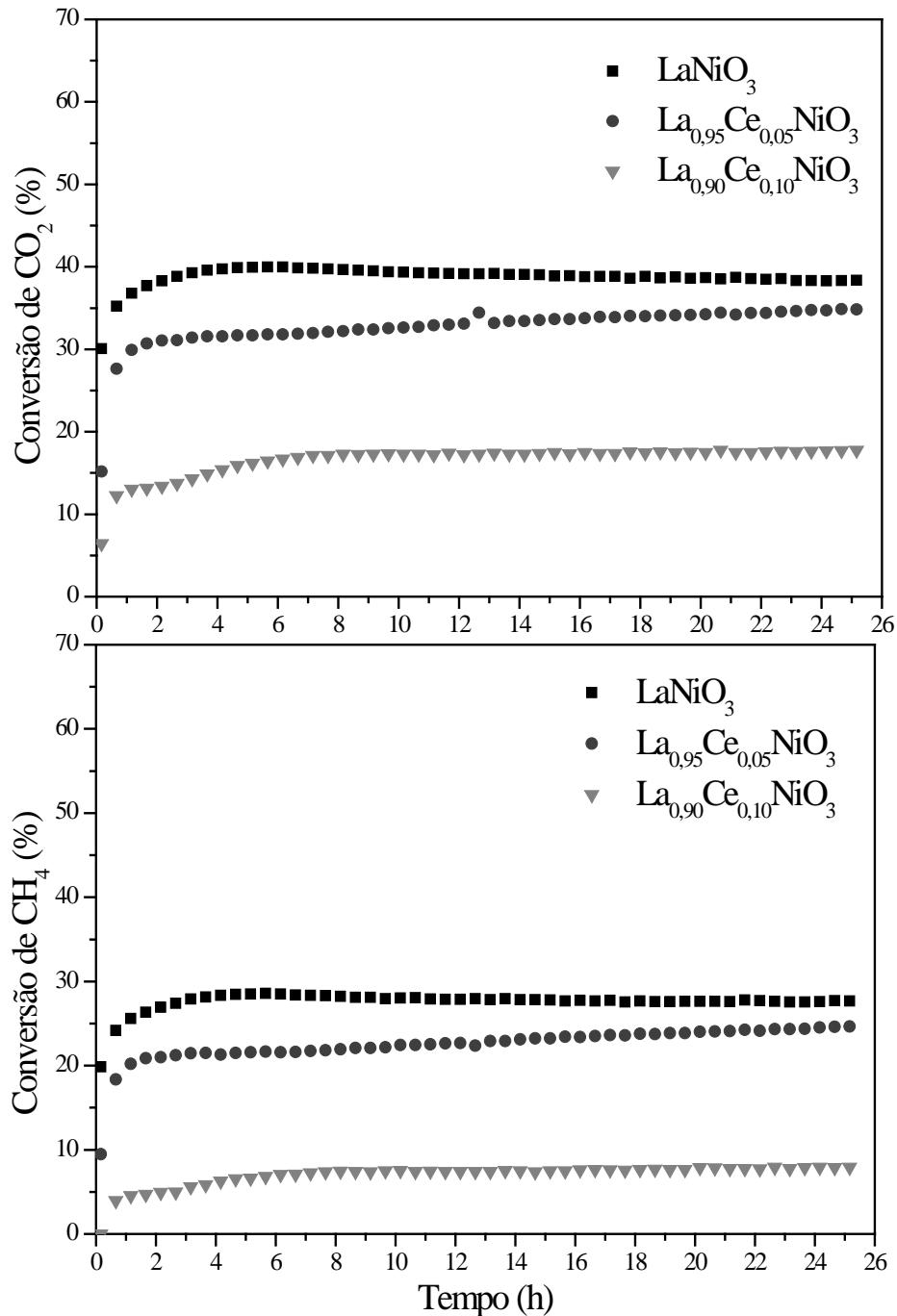


Figura 4.8 – Conversão de CH_4 e CO_2 em função do tempo a 1073 K para os catalisadores sintetizados por sol-gel: LaNiO_3 , $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$. Ativação = 973 K/1h, vazão = 100 mL/min e $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1$ e diluição 1:9 (catalisador/inerte SiC).

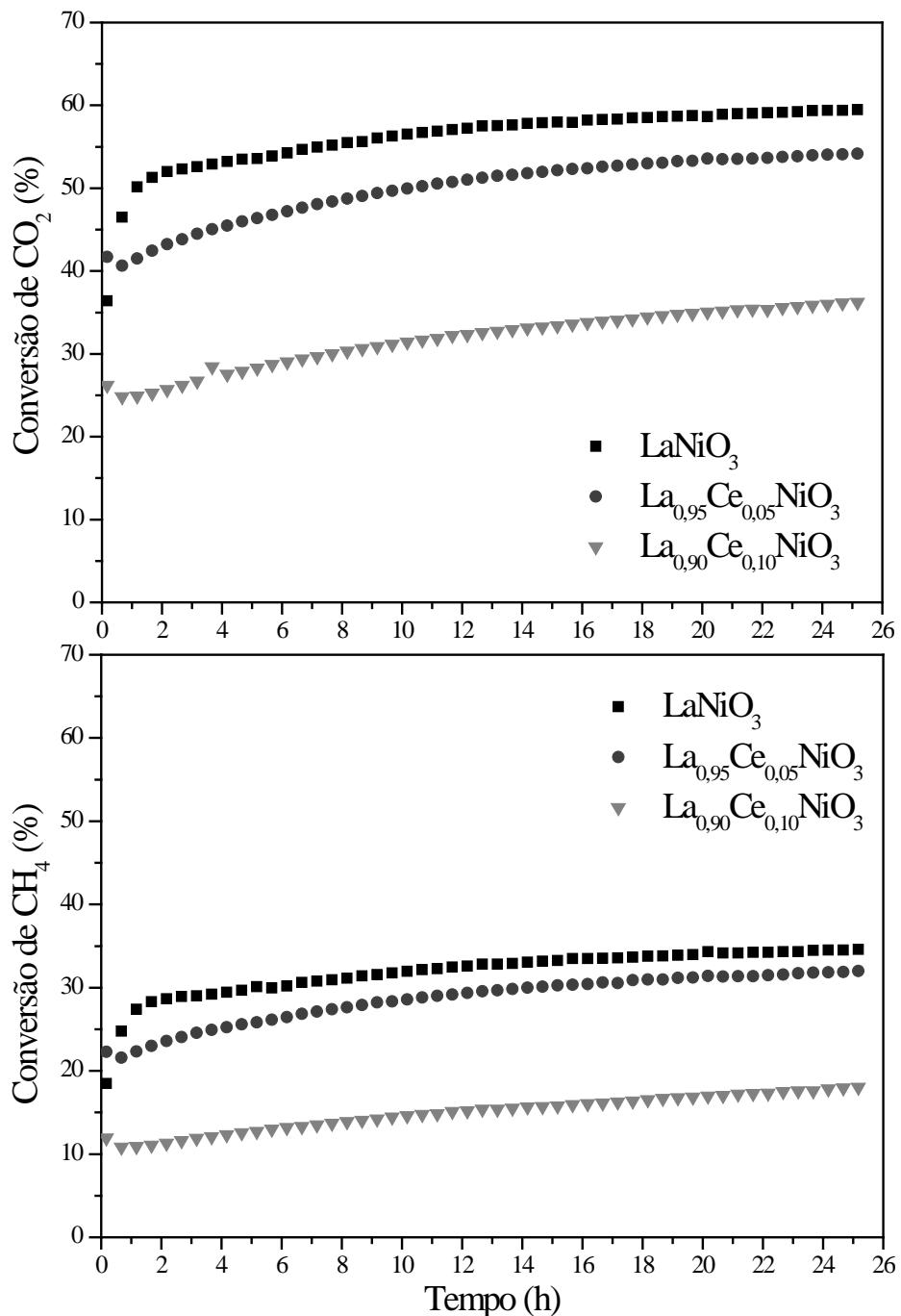


Figura 4.9 – Conversão de CH_4 e CO_2 em função do tempo a 1073 K para os catalisadores sintetizados por sol-gel: LaNiO_3 , $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$. Ativação = 973 K/1h, vazão = 100 mL/min e $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 2$ e diluição 1:9 (catalisador/inerte SiC).

Os catalisadores sintetizados pelo método de combustão apresentaram valores de conversão inicial de metano (Figuras 4.10 e 4.11) bastante semelhante (abaixo de 50%), o que também está de acordo com os valores semelhantes dos tamanhos médios de cristalito do Ni^0 (19 – 21 nm).

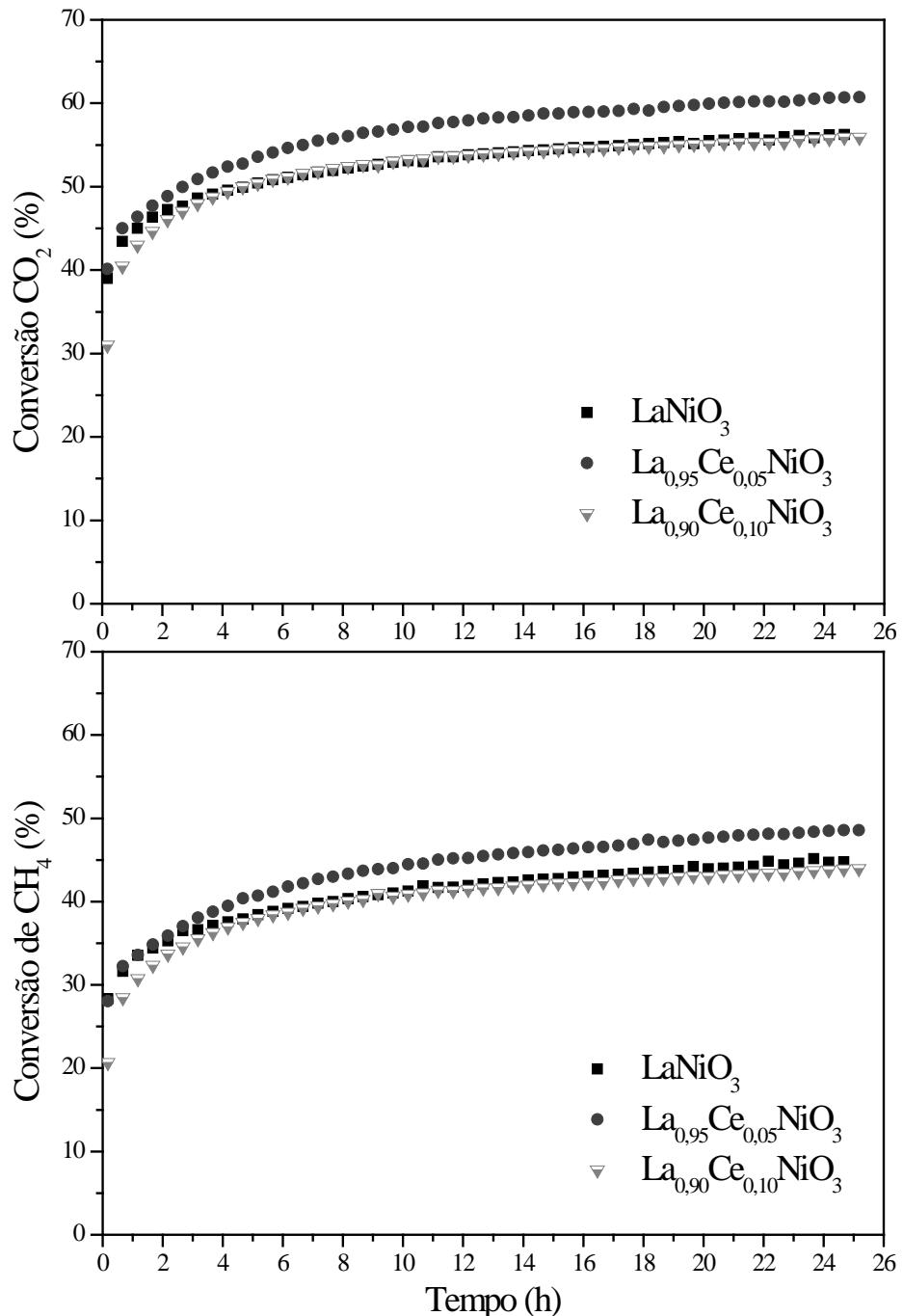


Figura 4.10 – Conversão de CH₄ e CO₂ em função do tempo a 1073 K para os catalisadores sintetizados por combustão: LaNiO₃, La_{0.95}Ce_{0.05}NiO₃ e La_{0.90}Ce_{0.10}NiO₃. Ativação = 973 K/1h, vazão = 100 mL/min e CH₄:CO₂ = 1 e diluição 1:9 (catalisador/inerte SiC).

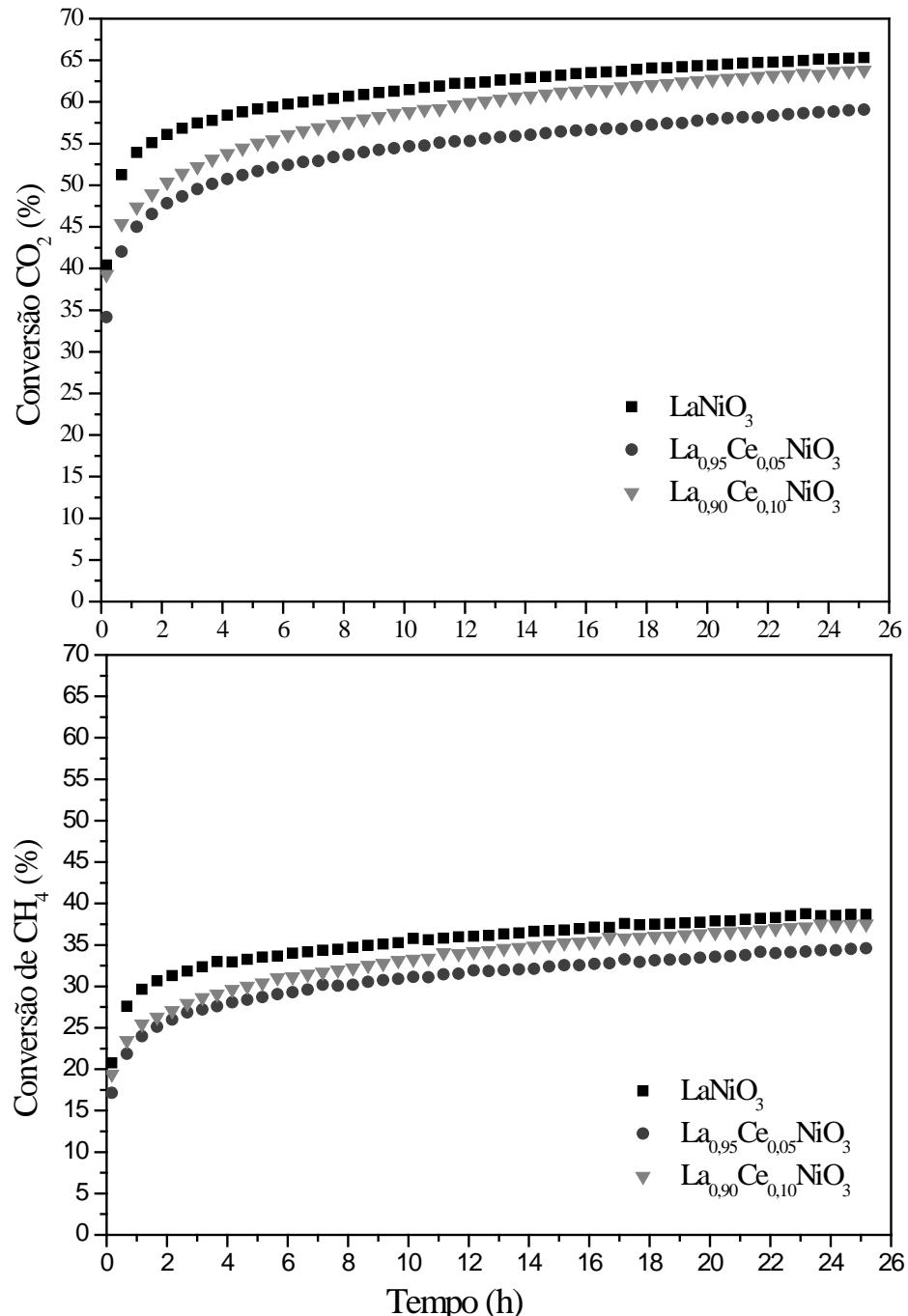


Figura 4.11 – Conversão de CH_4 e CO_2 em função do tempo a 1073 K para os catalisadores sintetizados por combustão: LaNiO_3 , $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$. Ativação = 973 K/1h, vazão = 100 mL/min e $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 2$ e diluição 1:9 (catalisador/inerte SiC).

Na condição de alimentação de $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1$, os catalisadores LaNiO_3 , $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$, sintetizados pelo método de combustão (Figura 4.10), apresentaram atividades semelhantes nesta condição de reação. Esses resultados podem ser suportados pelo que foi observado para tamanho de cristalito de Ni^0 (Tabela 4.4), já que estes catalisadores apresentaram tamanhos médios do cristalito de níquel metálico (Ni^0) bem

próximos (20nm - LaNiO₃, 19nm - La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃, 21nm - La_{0,90}Ce_{0,10}NiO₃). Já na condição de biogás a seguinte ordem de atividade foi observada: LaNiO₃ > La_{0,90}Ce_{0,10}NiO₃ > La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃.

De maneira geral, o uso de uma razão CH₄:CO₂ = 2 causou um ligeiro aumento na conversão de CO₂ acompanhado de uma ligeira diminuição na conversão de CH₄, o que era esperado de acordo com a termodinâmica desta reação. O período de indução nesta condição é bem menor do que aquele observado sob uma menor razão CH₄:CO₂. Este resultado indica que a oxidação inicial das partículas de níquel metálico é menor na condição de CH₄:CO₂ = 2. Isso pode ser explicado pelo fato da concentração do CO₂ na carga (agente oxidante) ser menor nesta condição de reação, provocando, portanto, uma menor oxidação da fase metálica no início da reação.

Conforme já observado em todas as reações (CH₄:CO₂ = 1 e 2), nota-se também que a conversão do CO₂ é maior do que a conversão de CH₄ para todos os catalisadores, sejam eles sintetizados pelo método sol-gel ou por combustão. Isso, provavelmente, é devido ao fato de que o CO₂ pode ser consumido pela reação reversa de deslocamento gás-água (MARK e MAIER, 1996), que está ocorrendo simultaneamente com a reação da reforma seca do metano (Eq. 4.4).

Na reação de deslocamento gás-água, ou reação de *shift* (*WGSR – Water Gas Shift Reaction*), há a reação entre monóxido de carbono e água para produzir dióxido de carbono e hidrogênio (equação 4.4) (GHENCIU, 2002). A reação reversa (*RWGS*) é favorecida pela alta temperatura em que as reações de reforma seca do metano e reforma do biogás são conduzidas.



Sendo assim, o hidrogênio produzido pela reação de reforma é consumido fazendo com que CO seja produzido em proporção maior, levando a uma razão H₂/CO < 1. Esse efeito está mostrado nas Figuras 4.12 e 4.13 para todas as amostras nas duas condições de reação. Pode-se observar ainda que na condição de reforma do biogás (CH₄:CO₂ = 2) a razão H₂/CO é mais alta para todas as amostras sintetizadas tanto pelo método sol-gel quanto pelo método de combustão. Isto mostra que nesta condição de reforma de biogás a reação reversa de deslocamento gás-água é menos favorecida devido à menor concentração de CO₂ na alimentação. Outro fato que confirma esse menor favorecimento da reação reversa de deslocamento gás-água, na condição de reforma do biogás, é uma diminuição observada na seletividade de formação de CO, com um ligeiro aumento na seletividade de formação de H₂.

O comportamento observado em relação às seletividades para formação de CO e H₂ estão apresentados no Apêndice 3.

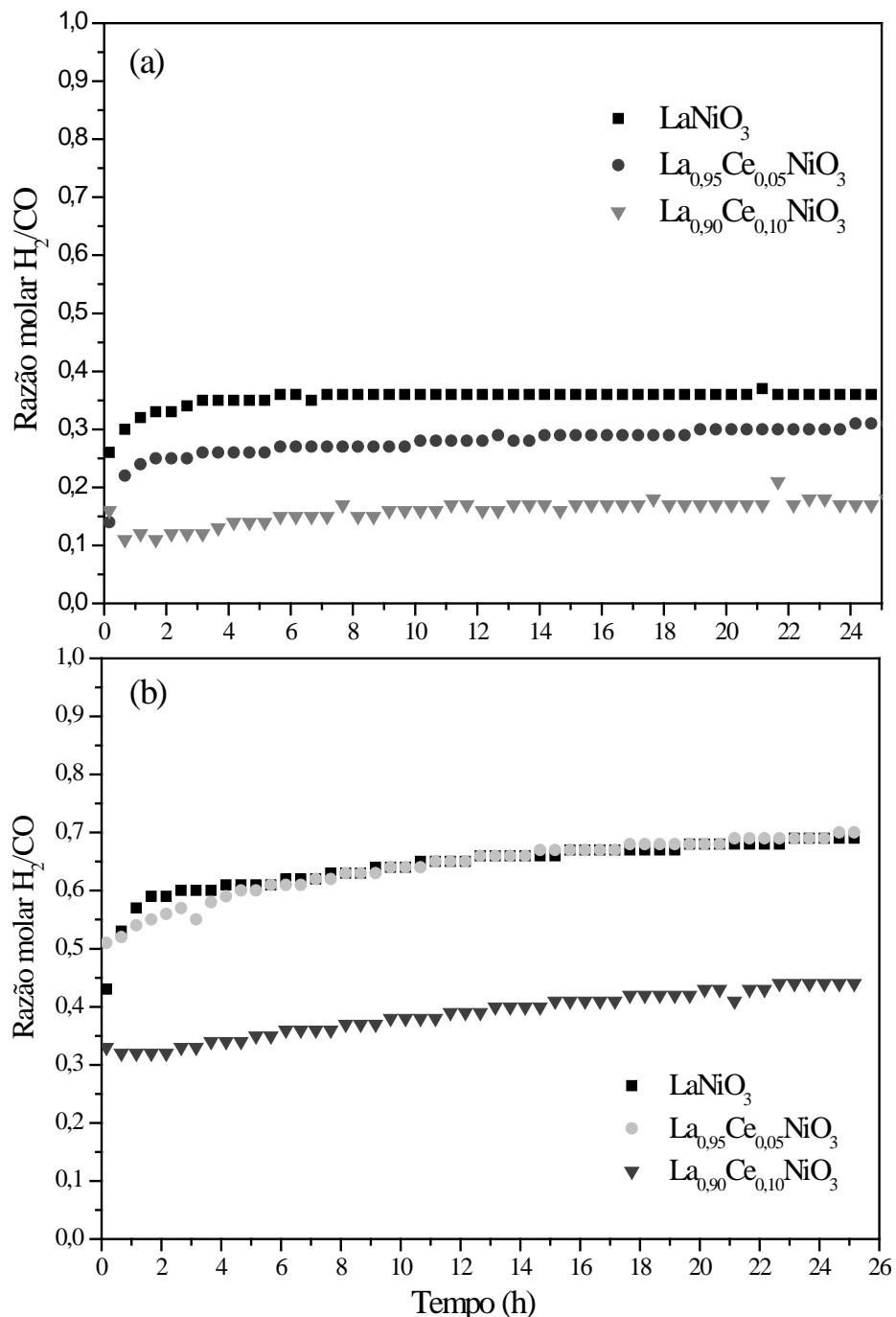


Figura 4.12 – Razão molar H₂/CO em função do tempo: (a) reforma seca do metano (razão CH₄:CO₂ = 1) e (b) reforma do biogás (razão CH₄:CO₂ = 2), para os catalisadores sintetizados por sol-gel: LaNiO₃, La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃ e La_{0,90}Ce_{0,10}NiO₃ com diluição 1:9 (catalisador/inerte SiC).

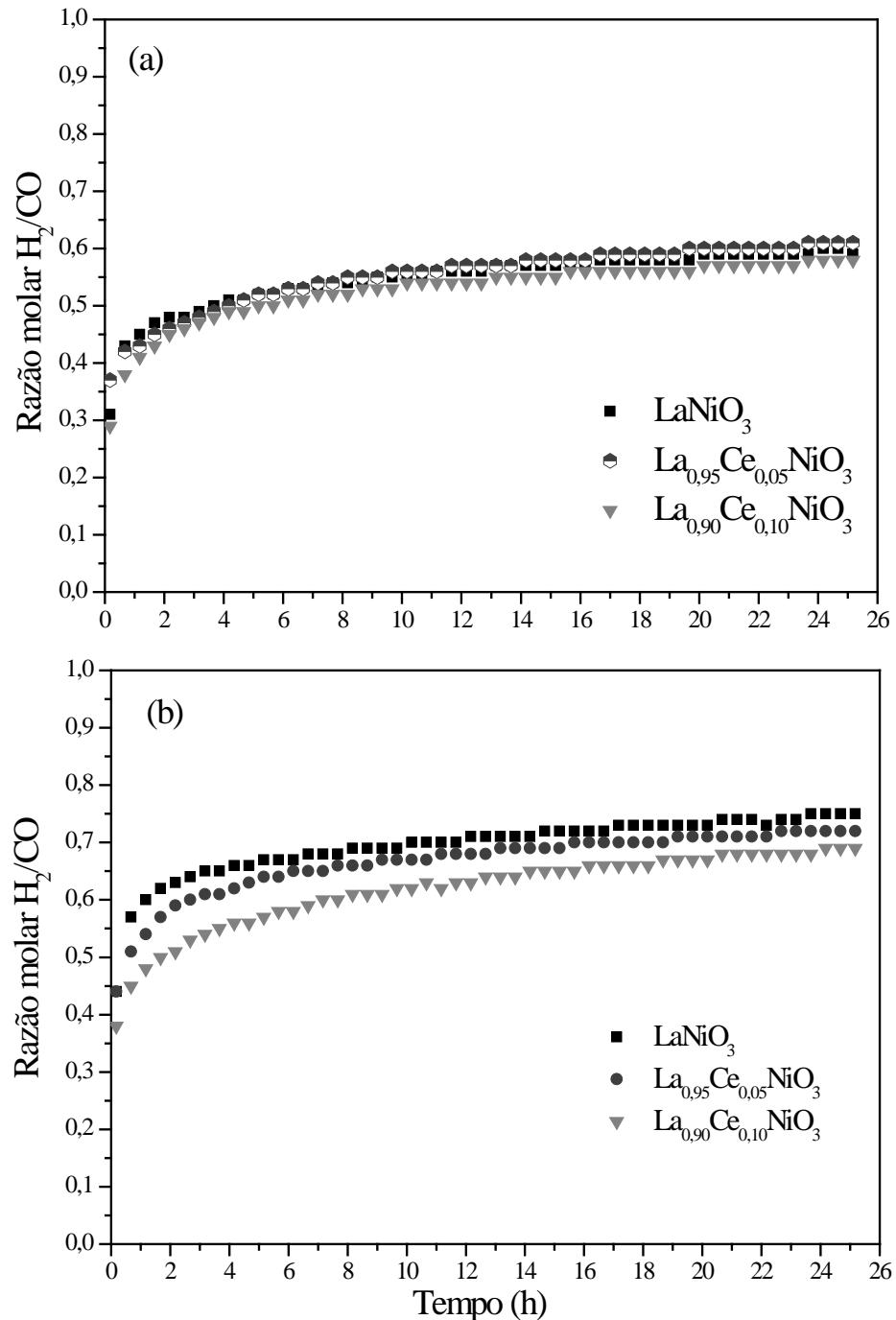


Figura 4.13 – Razão molar H₂/CO em função do tempo: (a) reforma seca do metano (razão CH₄:CO₂ = 1) e (b) reforma do biogás (razão CH₄:CO₂ = 2), para os catalisadores sintetizados pelo método de combustão: LaNiO₃, La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃ e La_{0,90}Ce_{0,10}NiO₃ com diluição 1:9 (catalisador/inerte SiC).

A Figura 4.14 mostra a evolução nas conversões de CH₄ e CO₂ observadas para as amostras LaNiO₃ e La_{0,90}Ce_{0,10}NiO₃ sintetizadas pelo método sol-gel em função do tempo da reação, utilizando usando os catalisadores diluição 1:1 (catalisador/inerte SiC). Para estes catalisadores com diluição 1:1 as conversões de CH₄ e CO₂ foram ligeiramente maiores do

que com diluição 1:9. Porém, a mesma tendência das conversões ($X_{CO_2} > X_{CH_4}$) foi observada nas 24 horas de reação da reforma do biogás.

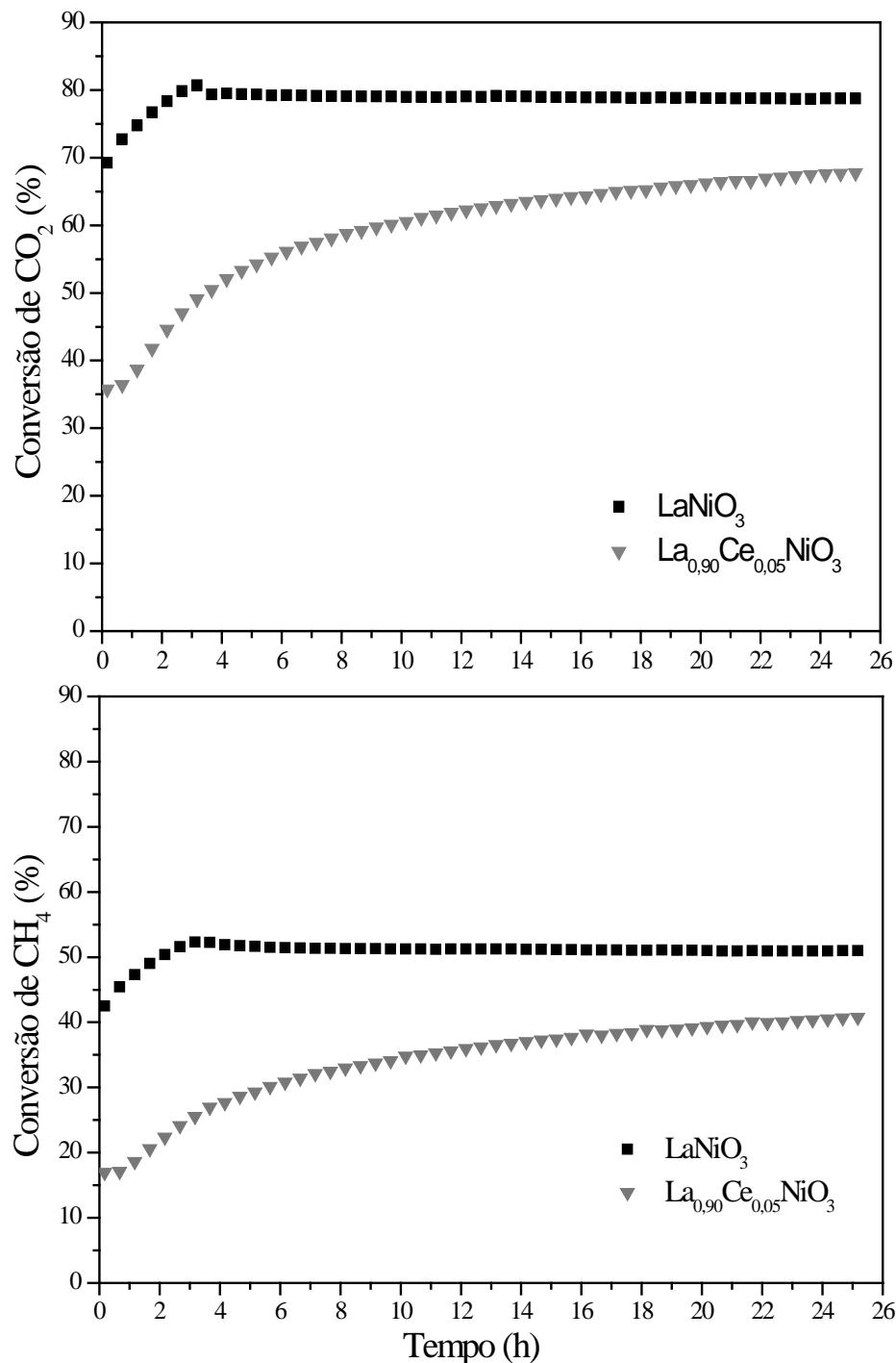


Figura 4.14 – Conversão de CH_4 e CO_2 em função do tempo a 1073 K para os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel: LaNiO_3 e $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$. Ativação = 973 K/1h, vazão = 100 mL/min, alimentação - $CH_4:CO_2 = 2$ e diluição 1:1 (catalisador : SiC).

Paras as amostras LaNiO_3 e $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ sintetizadas pelo método de combustão e com diluição 1:1 (catalisador : SiC), as conversões de CH_4 e CO_2 se invertem (Figura 4.15). A conversão de CH_4 se aproximou do limite termodinâmico (100%) e foi maior que a conversão de CO_2 . Para o catalisador $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ a reação foi interrompida em ~5 h, devido a entupimento do leito catalítico. Porém, a tendência é semelhante ($X_{\text{CH}_4} > X_{\text{CO}_2}$) à apresentada pelo catalisador sem adição de cério e com mesma diluição com inerte.

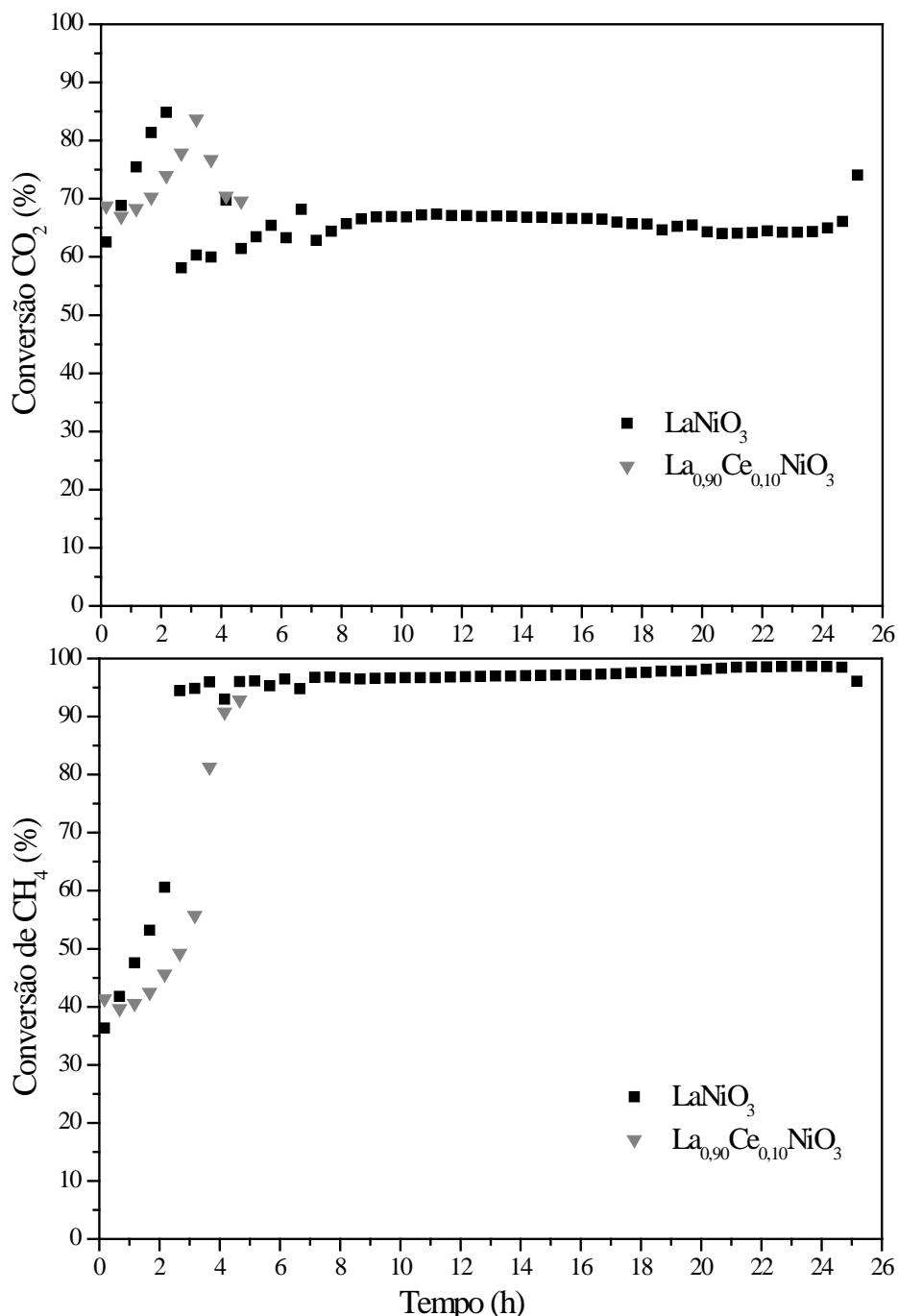


Figura 4.15 – Conversão de CH_4 e CO_2 em função do tempo a 1073 K para os catalisadores sintetizados pelo método de combustão: LaNiO_3 e $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$. Ativação = 973 K/1h, vazão = 100 mL/min, alimentação - $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 2$ e diluição 1:1 (catalisador : SiC).

As razões molares (H_2/CO) obtidas durante a reação de reforma do biogás usando os catalisadores com diluição 1:1 (catalisador/inerte SiC) são apresentadas na Figura 4.16. Pode-se observar que há uma maior produção de H_2 fazendo com que a razão molar H_2/CO fosse aumentada para esses catalisadores com diluição de 1:1 (catalisador/inerte SiC).

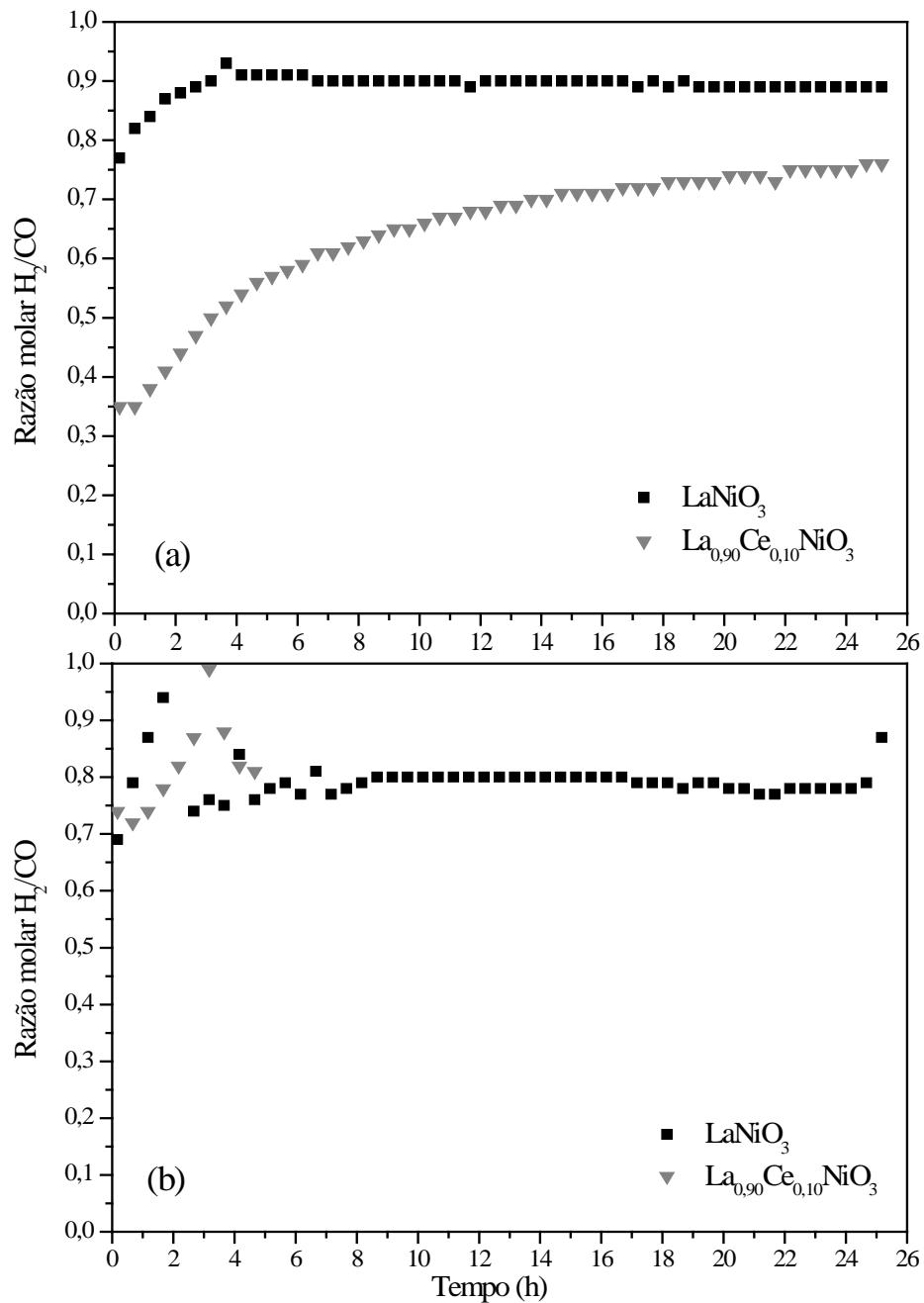


Figura 4.16 – Razão molar H_2/CO , em função do tempo, da reforma do biogás (razão $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 2$): (a) catalisadores sintetizados pelo método sol-gel e (b) catalisadores sintetizados pelo método de combustão.

Mesmo com a interrupção (~ 5 h) da reação utilizando o catalisador $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ sintetizado pelo método de combustão, pode-se observar uma tendência inicial semelhante à apresentada pelo catalisador LaNiO_3 , quanto ao aumento na produção de H_2 nas primeiras horas de reação. É possível observar pela Tabela 4.9 que para todos os catalisadores com diluição 1:1 (catalisador/inerte SiC) foram obtidas razões molares mais próximas da unidade, indicando que a reação reversa de deslocamento gás-água é menos favorecido nesta reação de reforma de biogás usando uma massa maior dos catalisadores (25 mg). Nesta condição reacional é produzido uma maior quantidade de H_2 , fazendo com que a razão molar H_2/CO se aproxime de 1.

Tabela 4.9 – Dados da conversão de CH_4 e CO_2 , TOF_{CH_4} e razão H_2/CO para os catalisadores na reação de reforma do biogás (RB) com diluição 1:1 (catalisador/inerte SiC).

<i>Amostra</i>	<i>Método síntese</i>	X_{CH_4} (%)	X_{CO_2} (%)	TOF_{CH_4} (h^{-1})	H_2/CO
LaNiO_3	Sol-gel	51	79	3	0,89
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$	Sol-gel	41	68	4	0,76
LaNiO_3	Combustão	96	74	13	0,87
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$	Combustão	93	69	8	0,81

Ainda pela Tabela 4.9, é possível verificar que os catalisadores sintetizados pelo método de combustão foram mais ativos na reação de reforma do biogás, apresentando valores de TOF_{CH_4} ($8 - 13 \text{ h}^{-1}$) maiores que os observados para os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel ($3 - 4 \text{ h}^{-1}$), após as 24 h de reação, com exceção do catalisador $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ que teve a reação interrompida após ~ 5 h.

4.3 – Análise termogravimétrica (ATG)

A quantidade de carbono depositada sobre os catalisadores após os testes catalíticos foram determinadas por análise termogravimétrica em atmosfera oxidante (Figura 4.17 e 4.18).

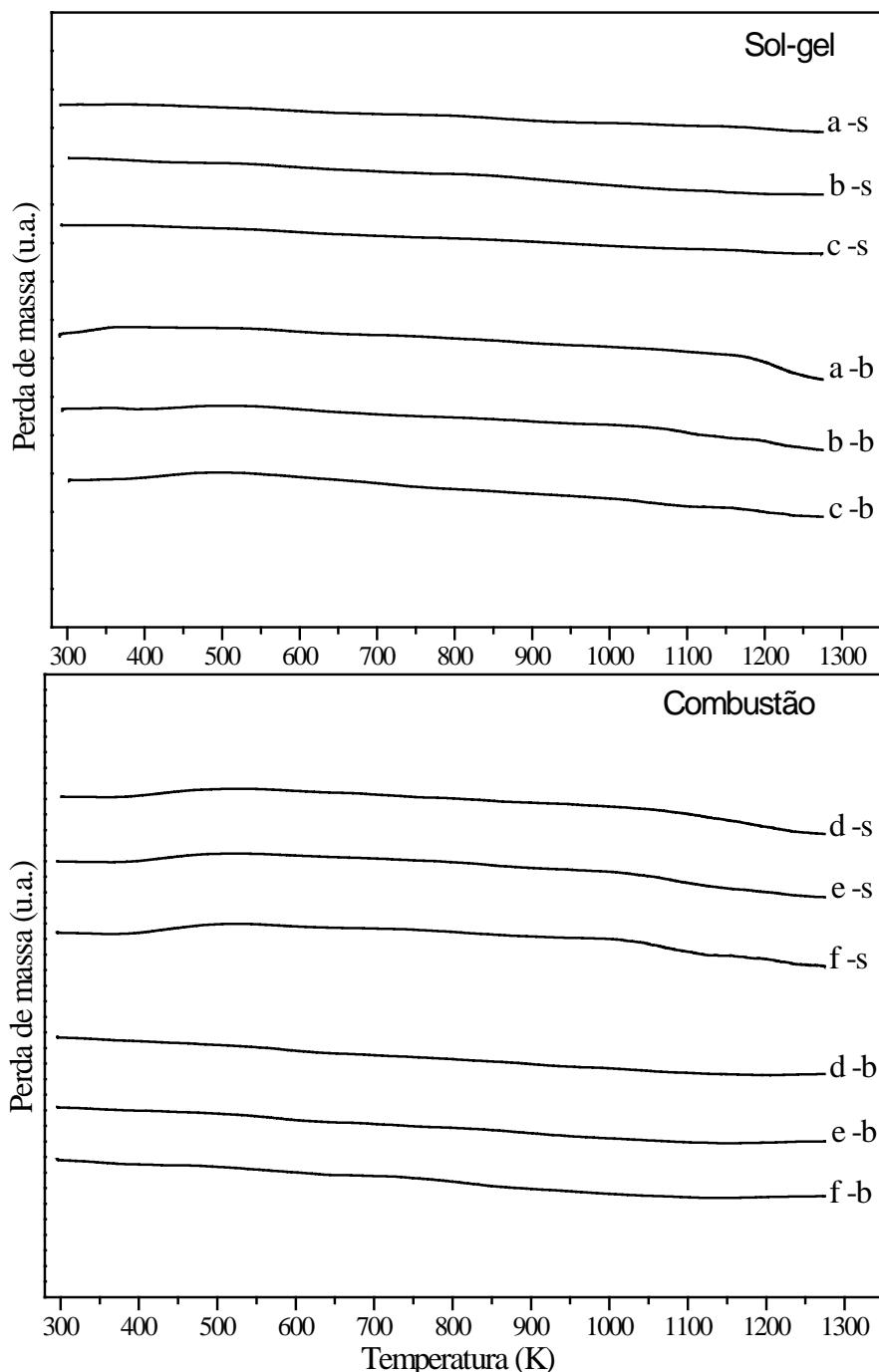


Figura 4.17 – Análise termogravimétrica dos catalisadores com diluição 1:9 (catalisador/inerte SiC) após 24 h de reação de reforma seca do metano (s) e reforma do biogás (b). Sintetizados pelo método sol-gel: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$. Sintetizados pelo método de combustão: (d) LaNiO_3 , (e) $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ e (f) $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$.

As curvas apresentadas na Figura 4.17 mostram que todos os catalisadores se comportaram de forma semelhante, não apresentando perda de massa significativa. Estes resultados indicam que estes óxidos tipo perovskitas (com diluição 1:9) resistem à formação

de carbono durante as 24 h de reação nas condições de reforma seca do metano e reforma do biogás.

É possível observar pela Tabela 4.10 que todos os valores se mantiveram na mesma ordem de grandeza, não sendo possível indicar um catalisador que apresente significativamente a maior resistência à deposição de coque durante as 24 h das reações usando a diluição 1:9 (catalisador/inerte SiC).

Tabela 4.10 – Perda de massa dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$, após 24 h das reações de reforma seca do metano (RSM) e reforma do biogás (RB), 1:9 (catalisador/inerte SiC).

<i>Amostra</i>	<i>Método síntese</i>	<i>Perda de massa (%)</i>		<i>mg Carbono / $g_{cat} h$</i>	
		<i>RSM</i>	<i>RB</i>	<i>RSM</i>	<i>RB</i>
LaNiO_3	Sol-gel	3,10	4,56	1,67	2,58
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$	Sol-gel	3,51	4,13	2,00	2,25
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$	Sol-gel	2,82	3,94	1,50	2,25
LaNiO_3	Combustão	4,13	3,50	2,25	1,91
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$	Combustão	4,24	3,27	2,33	1,78
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$	Combustão	3,86	3,72	2,17	2,03

Pela Figura 4.18 é possível observar que a perda de massa dos catalisadores com diluição 1:1 (catalisador/inerte SiC) foi significativa, com exceção da amostra $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ sintetizada pelo método sol-gel que apresentou considerável resistência à formação de depósitos carbonáceos. O catalisador $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ sintetizado pelo método de combustão, formou aproximadamente 5 vezes mais carbono que o catalisador LaNiO_3 sintetizado pelo método sol-gel, em pouco mais de $\frac{1}{4}$ do tempo de reação desse último (Tabela 4.11). A reação com o catalisador $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ sintetizado pelo método de combustão foi interrompida em ~ 5 h por entupimento do leito catalítico.

Tabela 4.11 – Perda de massa dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$, após a reação de reforma do biogás (RB), diluição 1:1 (catalisador/inerte SiC).

<i>Amostra</i>	<i>Método síntese</i>	<i>Perda de massa (%)</i>	<i>mg Carbono / $g_{cat} h$</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>
LaNiO_3	Sol-gel	36,62	19,96	24
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$	Sol-gel	1,94	1,06	24
LaNiO_3	Combustão	40,72	22,19	24
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$	Combustão	45,18	118,20	5

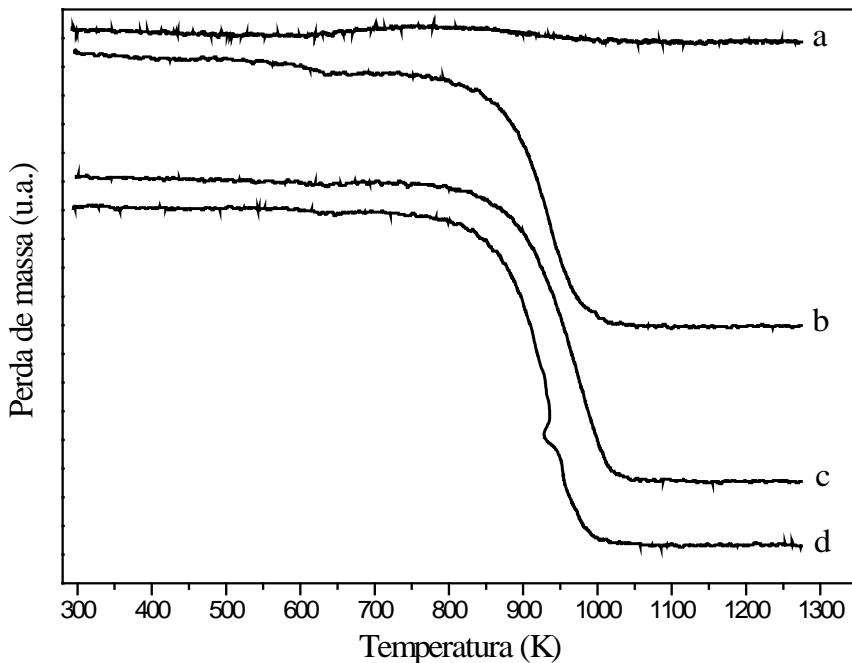


Figura 4.18 – Análise termogravimétrica dos catalisadores com diluição 1:1 (catalisador/inerte SiC) após de reação de reforma do biogás. Sintetizados pelo método sol-gel: (a) $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ e (b) LaNiO_3 . Sintetizados pelo método de combustão: (c) $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ e (d) LaNiO_3 .

O comportamento observado para os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel (LaNiO_3 e $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$) e o LaNiO_3 sintetizado pelo método de combustão estão em concordância com o reportado na literatura para este tipo de material (LIMA *et al.*, 2006). O catalisador $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ sintetizado pelo método sol-gel apresentou a maior resistência à formação de carbono, produzindo apenas $1,06 \text{ mg Carbono} / \text{g}_{\text{cat}} \text{ h}$, após as 24 h da reação de reforma do biogás. Já o catalisador $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ sintetizado pelo método de combustão, com o menor tamanho de cristalito de Ni^0 , apresentou a maior taxa de deposição de carbono ($118,20 \text{ mg C/g}_{\text{cat}} \text{ h}$), sendo essa taxa mais elevada que a apresentada por Horiuchi *et al.* (1996) para catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($94 \text{ mg C} / \text{g}_{\text{cat}} \text{ h}$).

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

5.1 – Conclusões

- O método de preparo por sol-gel (citrato modificado) se mostrou relativamente simples e com rendimento satisfatório para a obtenção da estrutura tipo perovskita.
- As análises de difração de raios X das amostras calcinadas mostraram a formação de estruturas com boa cristalinidade, com a principal fase formada da estrutura tipo perovskita LaNiO_3 .
- A caracterização dos sólidos revelou a completa decomposição da estrutura tipo perovskita após a redução a 973 K. No lugar da fase perovskita, as amostras reduzidas apresentaram as fases níquel metálico (Ni^0), La_2O_3 (principal fase) e CeO_2 nas amostras dopadas. Ainda foi observado a formação da fase La(OH)_3 em todas as amostras, sendo mais pronunciada na amostra sem cério (LaNiO_3) sintetizada pelo método de combustão.
- Foi observado que a presença de cério e o método de síntese não modificaram a área específica dos óxidos. No entanto, o tamanho médio dos cristalitos, calculado através do pico de maior intensidade da fase principal LaNiO_3 , aumentou quando passamos do método sol-gel para o método de combustão.
- O tamanho de médio de cristalito de óxido de níquel foi menor nas amostras sintetizadas pelo método sol-gel (20 – 25 nm) em comparação com as sintetizadas pelo método de combustão (31 – 38 nm). Quando as amostras foram reduzidas/passivas, os tamanhos médios de cristalito diminuíram indicando que não houve sinterização das partículas de níquel durante o tratamento térmico com H_2 .
- Todas as amostras apresentaram conversões de CO_2 maiores do que as de metano, indicando que a reação reversa de deslocamento gás-água também ocorre.
- A atividade dos catalisadores nas duas condições reacionais testadas ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ e 2) foi inversamente proporcional ao tamanho médio de cristalito de níquel metálico, indicando que quanto menor os grãos da fase ativa, maior será a atividade catalítica.
- A atividade dos catalisadores sintetizados pelo método de combustão foi ligeiramente mais alta, talvez por haver uma maior presença de espécies de La(OH)_3 .

- As reações utilizando os catalisadores com diluição 1:9 (catalisador/inerte SiC) apresentaram razões H₂/CO baixas, sendo que ela foi maior em presença de uma razão CH₄/CO₂ = 2.
- As condições em que os testes catalíticos foram conduzidos, utilizando os catalisadores com diluição 1:9 (catalisador/inerte SiC), favoreceram a reação reversa de deslocamento gás-água (*reverse water-gas shift reaction – RWGS*). Ao diminuir a diluição com o inerte observamos que a RWGS é menos favorecida com os catalisadores sintetizados pelo método de combustão.
- Todos os catalisadores calcinados com diluição 1:9 (catalisador/inerte SiC) se mostraram ativos e resistentes à desativação após as 24 h de reação.
- Nos testes catalíticos utilizando os catalisadores com diluição de 1:1 (catalisador/inerte SiC) a formação de carbono foi notória, com exceção do catalisador La_{0,90}Ce_{0,10}NiO₃ sintetizado pelo método sol-gel que apresentou apenas 1,06 mg C/g_{cat} h, após 24 h da reação de reforma do biogás.
- Na condição de biogás (CH₄/CO₂ = 2) e utilizando catalisadores sintetizados pelo método de combustão, com diluição de 1:1 (catalisador/inerte SiC), a conversão de CH₄ se aproximou do limite termodinâmico e se manteve maior que a conversão de CO₂, indicando que nesta condição reacional a reação de deslocamento gás-água é mais favorecida.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se como continuação deste trabalho:

Realizar Análise Quantitativa de Fases usando o Método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas com a finalidade de determinar a porcentagem da fase CeO₂.

Identificar, através de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a forma das partículas do material óxido, após a ativação, e a forma das estruturas de carbono depositadas durante os ensaios catalíticos.

Sintetizar os óxidos com estrutura tipo perovskita La_{1-x}Ce_xNiO₃ por outras técnicas, tais como impregnação e precipitação, a fim de verificar a dispersão metálica da fase ativa e avaliar a atividade desses materiais na reação da reforma de biogás.

CAPÍTULO 6

Referências Bibliográficas

- ADEBERT, P., TRAVERSE, J. P. Etude par diffraction neutronique des structures de haute température de La_2O_3 et Nd_2O_3 . Materials Research Bulletin, v. 14, p. 303-323, 1979.
- ALVAREZ, S. P. P. Catalizadores del Tipo Perovskita para la Oxidación de CO y Gas Natural. Tese de Doutorado, Universidad Autonoma de Madrid, Madrid - Espanha, 1999.
- ANURADHA, T. V., RANGANATHAN, S., MIMANI, T., PATIL, K. C.; Combustion synthesis of nanostructured barium titanate. Scripta Materialia, v. 44, p. 2237-2241, 2001.
- ARESTA, M., DIBENEDETTO, A., TOMMASI, I. Developing Innovative Synthetic Technologies of Industrial Relevance Based on Carbon Dioxide as Raw Material. Energy & Fuels, v. 15, p. 269-27, 2001.
- ÁVILA-NETO, C. N., DANTAS, S. C., SILVA, F. A., FRANCO, T. V., ROMANIELO, L. L., HORI, C. E., ASSIS, A. J. Hydrogen production from methane reforming: Thermodynamic assessment and autothermal reactor design. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 1, p. 205-215, 2009.
- BALASUBRAMANIAN, B., ORTIZ, A.L., KAYTAKOGLU, S., HARRISON, D. P. Hydrogen from methane in a single step process. Chemical Engineering Science, v. 54, p. 3543-3552, 1999.
- BATIOT-DUPEYRAT, C., VALDERRAMA, G., MENESSES, A., MARTINEZ, F., BARRAUL, J., TATIBOUET, J. M. Pulse study of CO_2 reforming of methane over LaNiO_3 . Applied Catalysis A: General, v. 248, p. 143-151, 2003.
- BOROWIECKI, T., GOLEBIOWSKI, A., RYCZKOWSKI, J. STANSINSKA, B. The influence of promoters on the coking rate of nickel catalysts in the steam reforming of hydrocarbons. Natural Gas Conversion, v. 119, p. 711-716, 1998.
- BRADFORD, M. C. J., VANNICE, M. A. CO_2 Reforming of CH_4 . Catalysis Reviews: Science & Engineering, v. 41, p. 1-42, 1999.
- CALLISTER, W. D. Materials science and engineering: an introduction. John Wiley & Sons, New York, 7th ed. 2007.
- CAMPOS, C. M. M., CARMO, F. R., BOTELHO, C. G., COSTA, C. C. Desenvolvimento e operação de Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) no tratamento dos efluentes da suinocultura em escala laboratorial. Ciência e Agrotecnologia, v. 30, p. 140-147, 2006.

CARDOSO, D. Introdução à Catálise Heterogênea, 1º ed., São Carlos-SP, Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1987.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Emissões de metano no tratamento e na disposição de resíduos. São Paulo: 2006. Disponível em <http://www.mct.gov.br> - Acesso em 12 abril 2010.

CHEEKATAMARLA, P. K., FINNERTY, C.M. Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, v. 160, p. 490-499, 2006.

CHIANG, Y., BIRNIE, P., KINGERY, W.D. Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering. John Wiley & Sons, New York, 1997.

CIACO, F. R. C., PONTES, F. M., PINHEIRO, C. D., LEITE, E. R., LAZARRO, R. S., VARELA, J. A., PASKOCIMAS, C. A., SOUZA, A. G., LONGO, E. O papel dos modificadores de rede na produção da fotoluminescência no CaWO₄. Cerâmica, v. 50, p. 43-49, 2004.

CIAMBELLI, P., CIMIN, P., DE ROSSI, S., FATICANT, M., LISI, L., MINELLI, G., PETTITI, I., PORTA, P., RUSSO, G., TURCO, M. AMnO₃ (A=La, Nd, Sm) and Sm_{1-x}SrxMnO₃ perovskites as combustion catalysts: structural, redox and catalytic property. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 24, p. 243-253, 2000.

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

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84 ed.; CRC Press: Boca Raton, FL., 2003-2004.

DANTAS, S. C. Influência do teor de níquel e efeito promotor de Ag, Fe, Pd e Pt ao catalisador Ni/CeZrO₂ nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2007.

EDWARDS, J. H., MAITRA, A. M. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *Fuel Processing Technology*, v. 42, p. 269-289, 1995.

ERDÖHELYI, A., FODOR, K., SOLYMOSI, F. Reaction of CH₄ with CO₂ and H₂O over supported Ir catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 107, p. 525- 530, 1997.

ESCRITORI, J. C., DANTAS, S. C., SOARES, R. R., HORI, C. E. Methane autothermal reforming on nickel ceria zirconia based catalysts. *Catalysis Communications*, v. 10, p. 1090-1094, 2009.

- FUMO, D. A., MORELLI, M. R., SEGADÃES, A. M. Combustion synthesis of iron-substituted strontium titanate perovskites. Materials Research Bulletin, 32, 1459-1470, 1997.
- GALLEGOS, G. S., MARÍN, J. G., BATIOT-DUPEYRAT, C., BARRAULT, J., MONDRAGÓN, F. Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ perovskites. Applied Catalysis A: General, v. 369, p. 97-103, 2009.
- GARCÍA-MUÑOZ, J. L., RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Neutron-diffraction study of RNiO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition. Physical review B, v. 46, p. 4414-4425, 1992.
- GHENCIU, A. F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 6, p. 389-399, 2002.
- GOLDSCHMIDT, V.M. Die Gesetze der Krystallochemie. Die Naturwissenschaften, v. 14, p. 477, 1926.
- GOLDWASSER, M. R., RIVAS, M. E., LUGO, M. L., PIETRI, E., PÉREZ-ZURITA, J., CUBEIRO, M. L., GRIBOVAL-CONSTANT, G., LECLERCQ, G. Combined methane reforming in presence of CO_2 and O_2 over $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors. Catalysis Today, v. 107-108, p. 106-113, 2005.
- GOLDWASSER, M. R., RIVAS, M. E., PIETRI, E., PÉREZ-ZURITA, M. J., CUBEIRO, M. L., GINGEMBRE, L., LECLERCQ, L., LECLERCQ, G. Perovskites as catalysts precursors: CO_2 reforming of CH_4 on $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}$). Applied Catalysis A: General, v. 255, p. 45-57, 2003.
- GOLDWASSER, M. R.; PIETRI, E.; BARRIOS, A.; GONZÁLEZ, O.; PÉREZ-ZURITA, M. J.; CUBEIRO, M. L. Actas do XVII Simpósio Ibero-American de Catálise, Porto, Portugal, p. 51, 2000.
- GOLDWASSER, M.R., RIVAS, M.E., PIETRI, E., PÉREZ-ZURITA, M.J., CUBEIRO, M.L., GINGEMBRE, L., LECLERCQ, L., LECLERCQ, G. Perovskites as catalysts precursors: CO_2 reforming of CH_4 on $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}$). Applied Catalysis A: General, v. 225, p. 45, 2003.
- HAYASHI, H., INABA, H., MATSUYAMA, M., LAN, N. G., DOKIYA, M., TAGAWA, H. Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type. Solid State Ionics, v. 122, p. 1-15, 1999.
- HOLLAND, T. J. B., REDFERN, S. A. T. Unit cell - a nonlinear least-squares program for cell parameter refinement implementing regression and deletion diagnostics. Journal of Applied Crystallography, v. 30, p. 84, 1997.

- HOPPE, R. Madelung Constants. Angewandte Chemie International Edition, v. 5, p. 95-106, 1966.
- HORI, C. E., PERMANA, H., SIMON NG, K.Y., BRENNER, A., MORE, K., RAHMOELLER, K.M., BELTON, D. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system. Applied Catalysis B: Environmental. v. 16, p. 105-117, 1998.
- HORIUCHI, T., SAKUMA, K., FUKUI, T., KUBO, Y., OSAKI, T., MORI, T. Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst. Applied Catalysis A: General, v. 144, p. 111-120, 1996.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Projeção da População do Brasil – Comunicação Social, 2008. Disponível em <http://www.ibge.gov.br> - Acesso em 13 jul. 2010.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Projeção da População do Brasil – Comunicação Social, 2000. Disponível em <http://www.ibge.gov.br> - Acesso em 12 abr. 2010.
- JAIN, S. R., ADIGA, K. C., PAI VERNEKER V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. Combustion and Flame, v. 40, p. 71-79, 1981.
- JUAN-JUAN, J., ROMÁN-MARTÍNEZ, M.C., ILLÁN-GÓMEZ, M.J. Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane. Applied Catalysis A: General, v. 301, p. 9-15, 2006.
- LIMA, S. M., ASSAF, J. M. Síntese e caracterização de perovskitas LaNi_{1-x}Co_xO₃ como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO₂. Química Nova, v. 30, p. 298-303, 2007.
- LIMA, S. M., ASSAF, J. M., PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G. Structural features of La_{1-x}Ce_xNiO₃ mixed oxides and performance for the dry reforming of methane. Applied Catalysis A: General, v. 311, p. 94-104, 2006.
- LIMA, S. M., SILVA, A. M., COSTA, L. O. O., ASSAF, J. M., JACOBS, G., DAVIS, B. H., MATTOS, L. V., NORONHA, F. B. Evaluation of the performance of Ni/La₂O₃ catalyst prepared from LaNiO₃ perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol. Applied Catalysis A: General, v. 377, p. 181-190, 2010.
- LISBOA, J. Reforma Autotérmica do Metano em Catalisadores de Níquel. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, 2005.

- LIU, S., XU, L., XIE, S., WANG, Q., XIONG, G. Partial oxidation of propane to syngas over nickel supported catalysts modified by alkali metal oxides and rare-earth metal oxides. Applied Catalysis A: General, v. 211, p. 145-152, 2001.
- LUO, J. Z., YU, Z. L., NG, C. F.; AU, C. T. CO₂/CH₄ Reforming over Ni-La₂O₃/5A: An investigation on carbon deposition and reaction steps. Journal of Catalysis, v. 194, p. 198-210, 2000.
- MALUF, S. S. Reforma a vapor do metano: preparação de catalisador níquel/alumina com promotor e ensaios catalíticos. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2001.
- MARK, M. F., MAIER, W. F. CO₂-Reforming of Methane on Supported Rh and Ir Catalysts. Journal of Catalysis, v. 164, p. 122-130, 1996.
- MARQUES, A. N., AUGUSTO, A. F., MONTEIRO, P. T. Desenvolvimento sustentável: o hidrogênio como vector energético nos transportes. Lisboa: LEQ-LEFTLEIC, 2004. 38p. (Relatório de Seminários).
- MAURERA, M. A., SOUZA, A. G., SOLEDADE, L. E. B., PONTES, F. M., LONGO, E. LEITE, E. R., VARELA, J. A. Microstructural and optical characterization of CaWO₄ and SrWO₄ thin films prepared by a chemical solution method. Materials Letter, v. 58, p. 727-732, 2004.
- MEADOWCROFT, D. B. Low-cost Oxygen Electrode Material. Nature, v. 226, p. 847-848, 1970.
- MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA - MCT. (Trad.) Protocolo de Quioto. Brasília:1998. Acesso em 12 abr. 2010.
- MOREIRA, R. L., DIAS, A. Comment on "Prediction of lattice constant in cubic perovskites". Journal of Physics and Chemistry of solids, v. 68, p. 1617-1622, 2007.
- NORMAN, A. K., MORRIS, M. A. The preparation of the single-phase perovskite LaNiO₃. Journal of Materials Processing Technology, 92, p. 91-96, 1999.
- NORONHA, F. B., FENDLEY, E. G. SOARES, R. R., ALVAREZ, W. E., RESASCO, D. E. Correlation between catalytic activity and support reducibility in the CO₂ reforming of methane over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts. Chemical Engineering Journal, v. 82, p. 21-31, 2001.
- PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. United States Patent Office, nº 3330697, 1967.
- PEÑA, A., FIERRO, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. Chemical Reviews, v. 101, p. 1981-2018, 2001.

- PEREÑÍGUEZ, R., GONZÁLEZ-DELACRUZ, V. M., HOLGADO, J. P., CABALLERO, A. Synthesis and characterization of a LaNiO₃ perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 93, p. 346-353, 2010.
- PIETRI, E., BARRIOS, A., GONZALEZ, O., GOLDWASSER, M. R., PÉREZ-ZURITA, M. J., CUBEIRO, M. L., GOLDWASSER, J., LECLERCQ, L., LECLERCQ, G., GINGEMBRE, L. Perovskites as catalysts precursors for methane reforming: Ru based catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 136, p. 381-, 2001.
- PUTNA, E. S., BUNLUESIN, T., FAN, X. L., GORTE, R. J., VOHS, J. M., LAKIS, R. E., EGAMI, T. Ceria films on zirconia substrates: models for understanding oxygen-storage properties. *Catalysis Today*, v. 50, p. 343-352, 1999.
- QIAN, X., KOERNER, R. M., GRAY, D. H. Geotechnical Aspects of Landfill Desig and Construction. 1 ed. United States of America, Prentice Hall, 2002.
- QIN, D., LAPSEWICZ, J., JIANG, X. Comparison of Partial Oxidation and Steam-CO₂ Mixed Reforming of CH₄ to Syngas on MgO-Supported Metals. *Journal of Catalysis*, v. 159, p. 140-149, 1996.
- REDDY; B, M., KHAN, A. Nanosized CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂, and CeO₂-ZrO₂ mixed oxides: influence of supporting oxide on thermal stability and oxygen storage properties of ceria. *Catalysis Surveys from Asia*, v. 9, p. 155-171, 2005.
- RIFIKIN, J. A economia do hidrogênio. M. Books do Brasil Editora Ltda, 2003.
- RIVAS, M. E., FIERRO, J. L. G., GOLDWASSER, M. R., PIETRI, E., PÉREZ-ZURITA, M. J., GRIBOVAL-CONSTANT, A., LECLERCQ, G. Structural features and performance of LaNi_{1-x}Rh_xO₃ system for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 344, p. 10-19, 2008.
- SADI, F., DUPREZ, D., GÉRARD, F., MILOUDI, A. Hydrogen formation in the reaction of steam with Rh/CeO₂ catalysts: a tool for characterising reduced centres of ceria. *Journal of Catalysis*, v. 213, p. 226-234, 2003.
- SANTOS, F. M. S M., SANTOS, F. A. C. M. O combustível “hidrogénio”. Millenium – Revista do ISPV, v. 31, p. 252-270, 2005.
- SCHMITZ, P. J., USMEN, R. K., PETERS, C. R., GRAHAM, G. W., MCCABE, R. W. Effect of calcinations temperature on AL₂O₃-supported CeO₂: complementary results from XRD and XPS. *Applied Surface Science*, v. 72, p. 181-187, 1993.
- SILVA, E. P., CAMARGO, J. C., SORDI, A., SANTOS, A. M. R. Recursos energéticos, meio ambiente e desenvolvimento. *Revista Eletrônica Multiciênciа*, v. 1, p. 1-22, 2003.

- SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A. "Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity". Pure and Applied Chemistry, v. 57, p. 603–619, 1984.
- SLAGTERN, A., SCHUURMAN , Y., LECLERCQ, C., VERYKIOS, X., MIRODATOS, C. Specific Features Concerning the Mechanism of Methane Reforming by Carbon Dioxide over Ni/La₂O₃ Catalyst. Journal of Catalysis, v. 172, p. 118-126, 1997.
- SILVEIRA, J. L., GOUVÉA, P. E. M. Uso racional de energia. Lorena, FAENQUIL, 2004. 95p.
- SONG, X., GUO, Z. A new process for synthesis gas by co-gasifying coal and natural gas. Fuel, v. 84, p. 525-531, 2005.
- SORDI, A., SILVA, E. P., LOPES, D. G., SOUZA, S. N. M. Análise termodinâmica de um ciclo de potência com célula a combustível SOFC e turbina a vapor. Acta Scientiarum Technology, v. 28, p. 65-71, 2006.
- SOUZA, M. M. V. M. Tecnologia do hidrogênio. Editora Synergia, Rio de Janeiro-RJ, 2009.
- SOUZA, M. M. V. M., MACEDO-NETO, O. R., SCHMAL, M. Synthesis Gas Production from Natural Gas on Supported Pt Catalysts. Journal of Natural Gas Chemistry, v. 15, p. 21-27, 2006.
- STAGG, S. M., RESASCO, D. E. Effect of promoters on supported Pt catalysts for CO₂ reforming of CH₄. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 119, p. 813, 1998.
- TAKANABE, K.; NAGAOKA, K.; NARIAI, K.; AIKA, K. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. Journal of Catalysis, v. 232, p. 268-275, 2005.
- TAKEHIRA, K., SHISHIDO, T., KONDO, M.; "Partial Oxidation of CH₄ over Ni/SrTiO₃ Catalysts Prepared by a Solid-Phase Crystallization Method". Journal of Catalysis, v. 207, p. 307-316, 2002.
- TEJUCA, L.G., BELL, A.T., CORBERÁN, V. C. TPD and IR spectroscopic studies of CO, CO₂ and H₂ adsorption on LaCrO₃. Applied Surface Science, v. 37, p. 353, 1989.
- THERDTHIANWONG, S., THERDTHIANWONG, A., SIANGCHIN, C., YONGPRAPAT, S. Synthesis gas production from dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃ stabilized by ZrO₂. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 991- 999, 2008.
- TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. Catalysis Today, v. 49, p. 3-10, 1999.

- TSANG, S. C., CLARIDGE, J. B., GREEN, M. L. H. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. Catalysis Today, v. 23, p. 3-15, 1995.
- UBIC, R., SUBODH, G. The prediction of lattice constants in orthohombic perovskites. Journal of Alloys and Compounds, v. 488, p. 374-379, 2009.
- VALDERRAMA, G., GOLDWASSER, M. R., NAVARRO, C. U., TATIBOUËT, J. M., BARRAULT, J., BATIOT-DUPEYRAT, C., MARTÍNEZ, F. Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. Catalysis Today, v. 107-108, p. 785-791, 2005.
- VOORHOEVE, R. H. J., REMEIKA, J. P., FREELAND P. E., MATHIAS, B. T. Rare-earth oxides of manganese and cobalt rival platinum for the treatment of carbon monoxide in auto exhaust. Science, v. 177, p. 353-354, 1972.
- WANG, H.Y., RUCKENSTEIN, E. Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Alkaline Earth Metal Oxide Supported Cobalt Catalysts. Journal of Catalysis, v. 199, p. 309-317, 2001.
- WANG, S., LU, G.Q., MILLAR, G.J. Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art. Energy Fuels, v. 10, p. 896-904, 1996.
- WANG, Y., ZHU, J., YANG, X., LU, L., WANG, X. Preparation and characterization of LaNiO₃ nanocrystals. Journal of Materials Research, v. 41, p. 1565–1570, 2006.
- WEI, J., IGLESIAS, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. Journal of Catalysis, v. 224, p. 370-383, 2004a.
- WEI, J., IGLESIAS, E. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. Journal of Catalysis, v. 225, p. 116 - 127, 2004b.
- WOODWARD, P. M. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. Acta Crystallographica Section B, v. 53, p. 32 – 43, 1997.

CAPÍTULO 7

Apêndice 1

7.1 – Metodologia dos cálculos

7.1.1 – Descrição dos cálculos para síntese dos catalisadores.

i - Método sol-gel ou citrato modificado:

Para o cálculo das quantidades de sais precursores é necessário para síntese dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ (m_{cat}), primeiramente buscou-se a massa molar (MM) para cada elemento. Assim, teremos 138,9 g/mol do lantânio, 140,1 g/mol do cério, 58,7 g/mol do níquel e 16 g/mol do oxigênio, totalizando em $\{[138,9.(1-x)]+[140,1.(x)]+[58,7]+[16.(3)]\}$ g/mol de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$.

Quantidades dos sais precursores a serem medidas em balança analítica:

a) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 99% de pureza e MM = 432,93 g/mol.

$$m_{La} = \frac{(m_{cat}) \cdot (138,9) \cdot (1-x)}{\{[138,9.(1-x)] + [140,1.(x)] + [58,7] + [16.(3)]\}}$$

Na qual m_{cat} é a massa final do catalisador desejado, por exemplo, 1,0 g.

$$m_{La(\text{NO}_3)_3} = \frac{(m_{La}) \cdot (432,93)}{(138,9)(0,99)} \text{ com } n_{La(\text{NO}_3)_3} = \frac{m_{La(\text{NO}_3)_3}}{432,93}$$

Sendo $m_{La(\text{NO}_3)_3}$ a quantidade do sal precursor $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a ser medida e $n_{La(\text{NO}_3)_3}$ o seu número de mols.

b) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ com 99% de pureza e MM = 548,18 g/mol.

$$m_{Ce} = \frac{(m_{cat}) \cdot (140,1) \cdot (1-x)}{\{[138,9.(1-x)] + [140,1.(x)] + [58,7] + [16.(3)]\}}$$

Na qual m_{cat} é a massa final do catalisador desejado, por exemplo, 1,0 g.

$$m_{(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2} = \frac{(m_{Ce}) \cdot (548,18)}{(140,1) \cdot (0,99)} \text{ com } n_{(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2} = \frac{m_{(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2}}{548,18}$$

c) Ni(NO₃)₃ com 97% de pureza e MM = 290,71 g/mol.

$$m_{Ni} = \frac{(m_{cat}).(58,7)}{\{[138,9.(1-x)] + [140,1.(x)] + [58,7] + [16.(3)]\}}$$

Na qual m_{cat} é a massa final do catalisador desejado, por exemplo, 1,0 g.

$$m_{Ni(NO_3)_3} = \frac{(m_{Ni}).(290,71)}{(58,7).(0,97)} \text{ com } n_{Ni(NO_3)_3} = \frac{m_{Ni(NO_3)_3}}{290,71}$$

d) Ácido Cítrico (C₆H₈O₇.H₂O) com 99,5% de pureza e MM = 210,14 g/mol.

$$n_{ac.cítrico} = n_{La(NO_3)_3} + n_{(NH_4)_2Ce(NO_3)_2} + n_{Ni(NO_3)_3}$$

$$m_{ac.cítrico} = \frac{(n_{La(NO_3)_3} + n_{(NH_4)_2Ce(NO_3)_2} + n_{Ni(NO_3)_3}).(210,14)}{0,995}$$

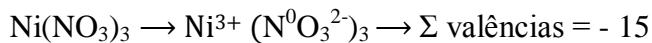
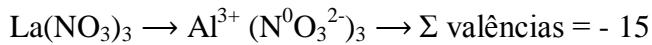
e) Etilenoglicol (C₂H₆O₂) com 99,5% de pureza e MM = 62,07 g/mol.

$$n_{etilenoglicol} = n_{La(NO_3)_3} + n_{(NH_4)_2Ce(NO_3)_2} + n_{Ni(NO_3)_3}$$

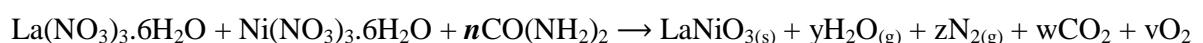
$$m_{etilenoglicol} = \frac{(n_{La(NO_3)_3} + n_{(NH_4)_2Ce(NO_3)_2} + n_{Ni(NO_3)_3}).(62,07)}{0,995}$$

ii - Método de combustão com uréia:

Para calcular as valências dos reagentes deve-se partir das valências dos produtos. Assim, vê-se que o nitrogênio nos produtos possui valência zero (N₂), o carbono é 4+ (CO₂), o oxigênio 2- e o hidrogênio 1+.



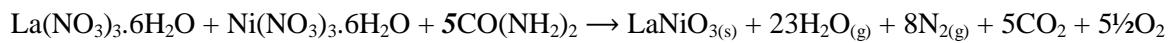
Assim, temos:



Na qual n é o coeficiente estequiométrico que definirá a quantidade molar de uréia que se deve usar a fim de respeitar a equação do somatório de valências dos reagentes (equação 2.22). Usando a expressão do somatório de valências dos reagentes temos:

$$(-15) + (-15) + \mathbf{n} (+6) = 0 \rightarrow \mathbf{n} = 5$$

Então, devemos usar cinco mols de uréia para efetivar a reação. A equação balanceada estequiométricamente da reação será:



Então, a massa de uréia, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, com 99,0% de pureza e MM = 60,06 g/mol a ser medida será:

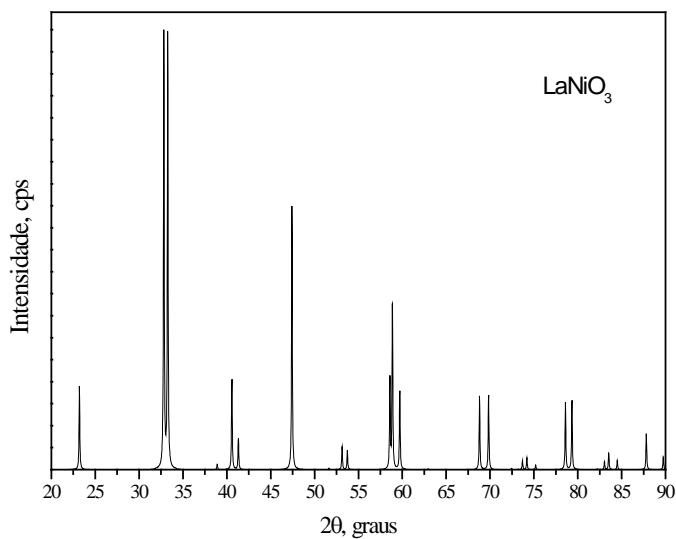
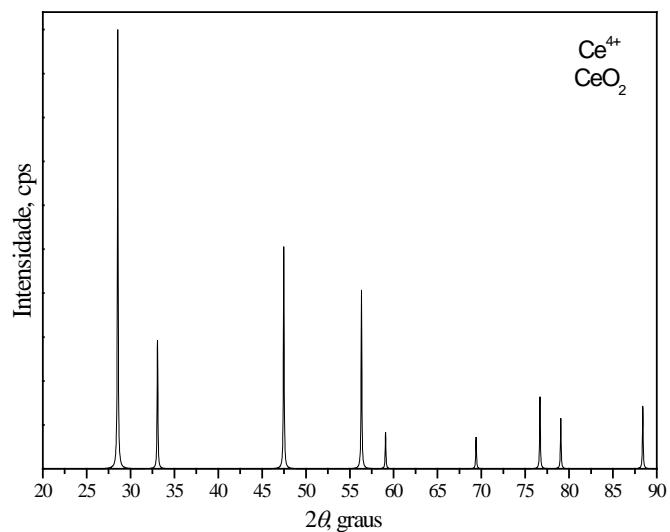
$$m_{\text{uréia}} = \frac{(n_{\text{uréia}}) \cdot (60,06)}{0,99}$$

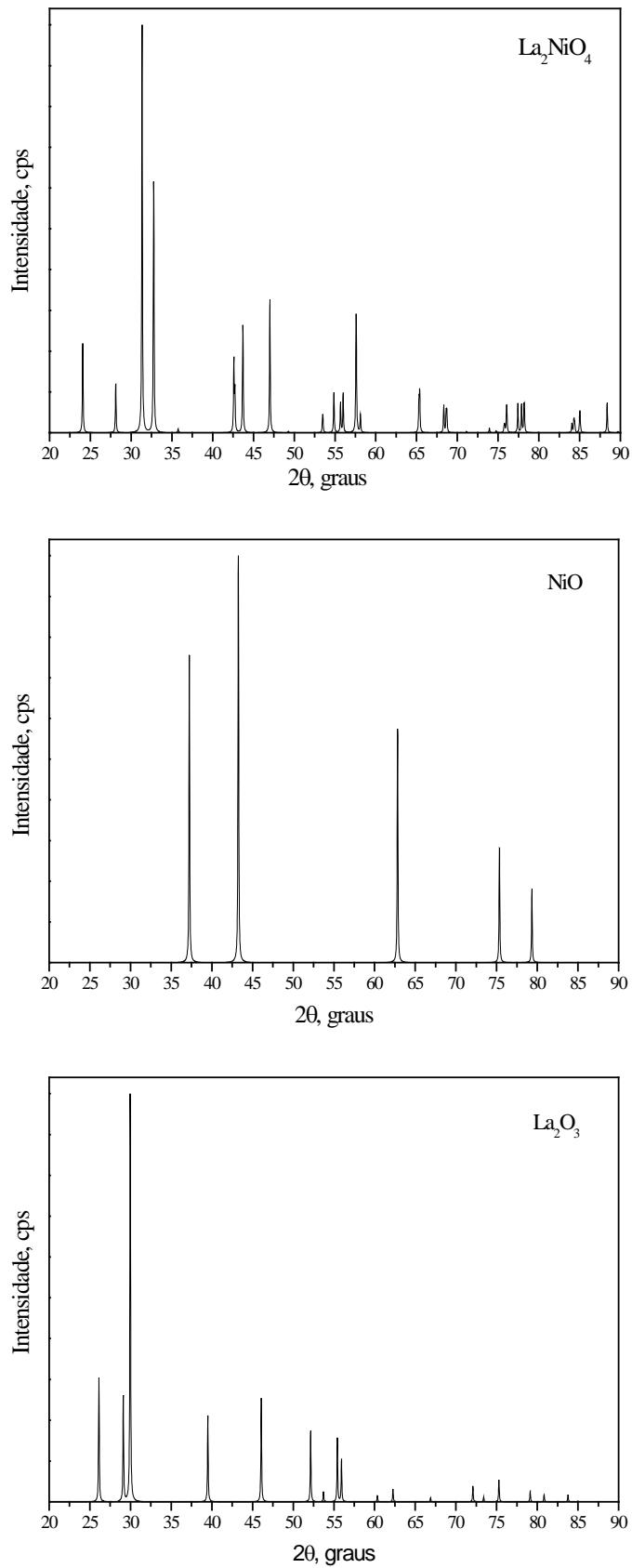
7.1.2 – Dados obtidos pelo programa do XRD:Crystallinity (Shimadzu XRD-6000).

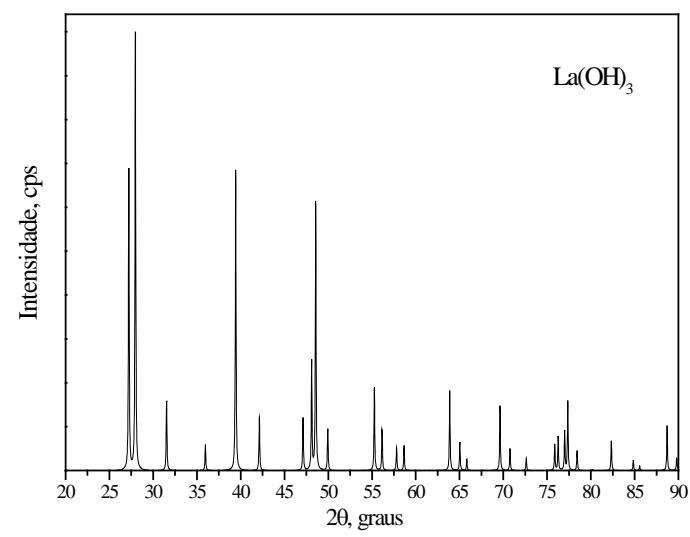
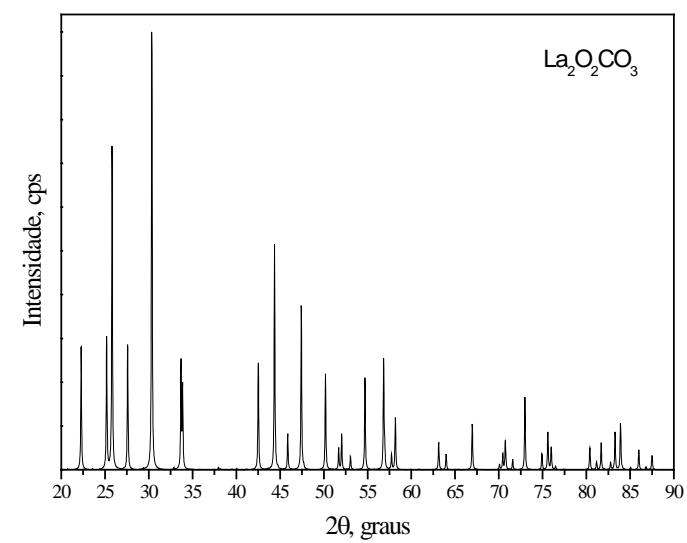
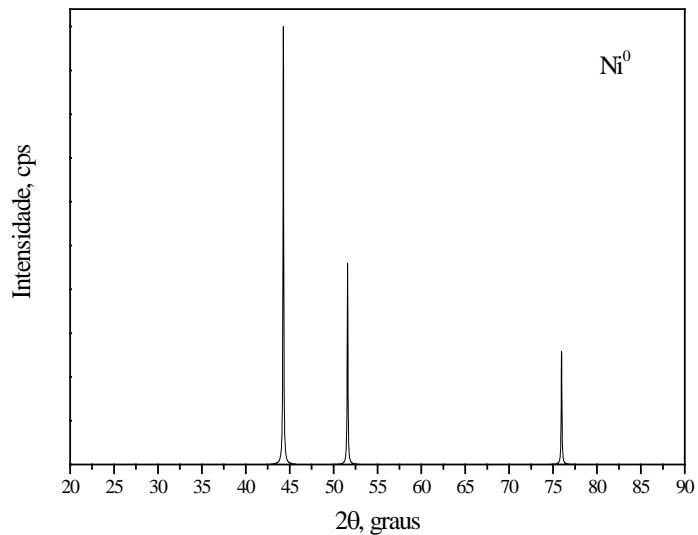
LaNiO ₃ - sol-gel	LaNiO ₃ - combustão																								
<table border="1"> <tr> <td>Crystallinity:</td><td>76.9774</td><td>(%)</td></tr> <tr> <td>Parameter K:</td><td>0.9000</td><td></td></tr> <tr> <td>Crystal Icr:</td><td>4.4458</td><td>(kcps*deg)</td></tr> <tr> <td>Amorphous Ia:</td><td>1.4774</td><td>(kcps*deg)</td></tr> </table>	Crystallinity:	76.9774	(%)	Parameter K:	0.9000		Crystal Icr:	4.4458	(kcps*deg)	Amorphous Ia:	1.4774	(kcps*deg)	<table border="1"> <tr> <td>Crystallinity:</td><td>58.9064</td><td>(%)</td></tr> <tr> <td>Parameter K:</td><td>0.9000</td><td></td></tr> <tr> <td>Crystal Icr:</td><td>4.0698</td><td>(kcps*deg)</td></tr> <tr> <td>Amorphous Ia:</td><td>3.1546</td><td>(kcps*deg)</td></tr> </table>	Crystallinity:	58.9064	(%)	Parameter K:	0.9000		Crystal Icr:	4.0698	(kcps*deg)	Amorphous Ia:	3.1546	(kcps*deg)
Crystallinity:	76.9774	(%)																							
Parameter K:	0.9000																								
Crystal Icr:	4.4458	(kcps*deg)																							
Amorphous Ia:	1.4774	(kcps*deg)																							
Crystallinity:	58.9064	(%)																							
Parameter K:	0.9000																								
Crystal Icr:	4.0698	(kcps*deg)																							
Amorphous Ia:	3.1546	(kcps*deg)																							
La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ - sol-gel	La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ - combustão																								
<table border="1"> <tr> <td>Crystallinity:</td><td>67.7590</td><td>(%)</td></tr> <tr> <td>Parameter K:</td><td>0.9000</td><td></td></tr> <tr> <td>Crystal Icr:</td><td>2.9776</td><td>(kcps*deg)</td></tr> <tr> <td>Amorphous Ia:</td><td>1.5742</td><td>(kcps*deg)</td></tr> </table>	Crystallinity:	67.7590	(%)	Parameter K:	0.9000		Crystal Icr:	2.9776	(kcps*deg)	Amorphous Ia:	1.5742	(kcps*deg)	<table border="1"> <tr> <td>Crystallinity:</td><td>59.6981</td><td>(%)</td></tr> <tr> <td>Parameter K:</td><td>0.9000</td><td></td></tr> <tr> <td>Crystal Icr:</td><td>3.2942</td><td>(kcps*deg)</td></tr> <tr> <td>Amorphous Ia:</td><td>2.4710</td><td>(kcps*deg)</td></tr> </table>	Crystallinity:	59.6981	(%)	Parameter K:	0.9000		Crystal Icr:	3.2942	(kcps*deg)	Amorphous Ia:	2.4710	(kcps*deg)
Crystallinity:	67.7590	(%)																							
Parameter K:	0.9000																								
Crystal Icr:	2.9776	(kcps*deg)																							
Amorphous Ia:	1.5742	(kcps*deg)																							
Crystallinity:	59.6981	(%)																							
Parameter K:	0.9000																								
Crystal Icr:	3.2942	(kcps*deg)																							
Amorphous Ia:	2.4710	(kcps*deg)																							
La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃ - solgel	La _{0,90} Ce _{0,10} NiO ₃ - combustão																								
<table border="1"> <tr> <td>Crystallinity:</td><td>68.9508</td><td>(%)</td></tr> <tr> <td>Parameter K:</td><td>0.9000</td><td></td></tr> <tr> <td>Crystal Icr:</td><td>2.6802</td><td>(kcps*deg)</td></tr> <tr> <td>Amorphous Ia:</td><td>1.3410</td><td>(kcps*deg)</td></tr> </table>	Crystallinity:	68.9508	(%)	Parameter K:	0.9000		Crystal Icr:	2.6802	(kcps*deg)	Amorphous Ia:	1.3410	(kcps*deg)	<table border="1"> <tr> <td>Crystallinity:</td><td>45.6751</td><td>(%)</td></tr> <tr> <td>Parameter K:</td><td>0.9000</td><td></td></tr> <tr> <td>Crystal Icr:</td><td>3.5725</td><td>(kcps*deg)</td></tr> <tr> <td>Amorphous Ia:</td><td>4.7212</td><td>(kcps*deg)</td></tr> </table>	Crystallinity:	45.6751	(%)	Parameter K:	0.9000		Crystal Icr:	3.5725	(kcps*deg)	Amorphous Ia:	4.7212	(kcps*deg)
Crystallinity:	68.9508	(%)																							
Parameter K:	0.9000																								
Crystal Icr:	2.6802	(kcps*deg)																							
Amorphous Ia:	1.3410	(kcps*deg)																							
Crystallinity:	45.6751	(%)																							
Parameter K:	0.9000																								
Crystal Icr:	3.5725	(kcps*deg)																							
Amorphous Ia:	4.7212	(kcps*deg)																							

Apêndice 2

7.2 – Difratogramas de raios X dos padrões ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) utilizados para comparação e identificação de fases.



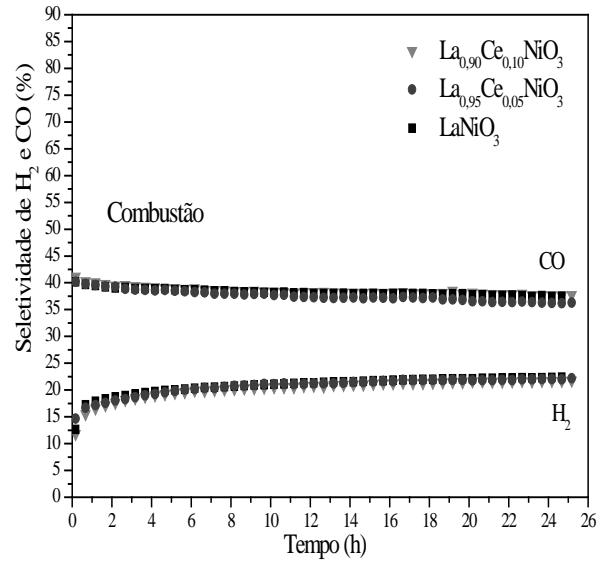
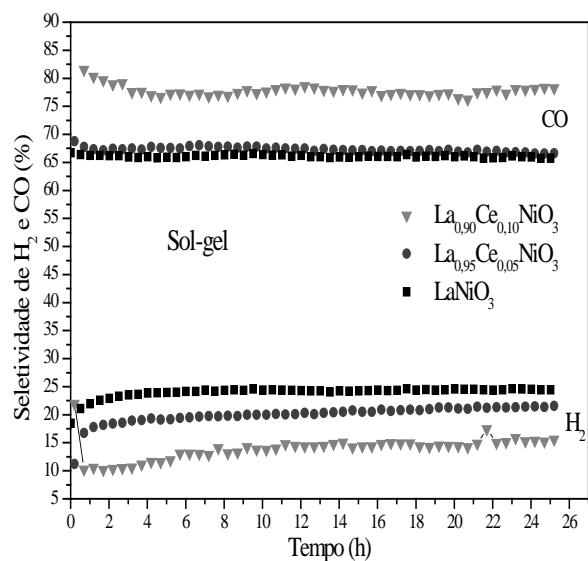




Apêndice 3

7.3 – Dados de seletividade (S_{CO} e S_{H_2}) nas reações de reforma sema do metano e reforma do biogás.

i) Razão de alimentação CH₄: CO₂ = 1



ii) Razão de alimentação CH₄: CO₂ = 2

