



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**BI-REFORMA DO BIOGÁS PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO  
UTILIZANDO PRECURSORES DO TIPO PEROVSKITA A BASE DE  
NÍQUEL E LANTÂNIO SUPORTADOS EM ÓXIDOS MISTOS DE  
CÉRIO-ZIRCÔNIO**

**DYOVANI BRUNO LIMA DOS SANTOS**

Uberlândia – MG

2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**BI-REFORMA DO BIOGÁS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO  
PRECURSORES DO TIPO PEROVSKITA A BASE DE NÍQUEL E LANTÂNIO  
SUPPORTADOS EM ÓXIDO MISTOS DE CÉRIO-ZIRCÔNIO**

Dyovani Bruno Lima dos Santos

Orientador: Dr<sup>a</sup>. Carla Eponina Hori

Coorientador: 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

2017

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

---

S237b Santos, Dyovani Bruno Lima dos, 1992-  
2017 Bi-reforma do biogás para produção de hidrogênio utilizando precursores do tipo perovskita a base de níquel e lantânio suportados em óxido mistos de cério-zircônio [recurso eletrônico] / Dyovani Bruno Lima dos Santos. - 2017.

Orientadora: Carla Eponina Hori.

Coorientador: Fábio Bellot Noronha.

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

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2019.77>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. 2. Biogás. 3. Catalisadores. 4. Óxidos de cerio. 5. Óxido de zircônio. 6. Hidrogênio. I. Hori, Carla Eponina, 1965-, (Orient.). II. Noronha, Fábio Bellot, 1963-, (Coorient.). 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 21 DE JULHO DE 2017

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr.ª. Carla Eponina Hori  
Orientadora (PPGEQ/UFU)



Prof. Dr.ª. Érika Ohta Watanabe  
PPGEQ/UFU



Prof.ª. Dr.ª. Priscila Silva Pereira  
DEQ/UFTM



Prof.ª. Dr.ª. Lucienne Lobato Romanielo  
PPGEQ/UFU

Dedico esse trabalho à Deus e a minha querida mãe Márcia

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus que me concedeu a vida e a capacidade para a realização deste trabalho.

Agradeço imensamente a minha mãe Márcia pelo amor e carinho. Obrigado pelo apoio e total suporte para que eu pudesse concluir esta etapa da minha vida. Sempre me mostrou o quão importante é o conhecimento e sabedoria na vida de um ser humano... muito obrigado.

Aos meus tios Edson, Jesus, Celso e Eurípedes, a minha tia Maria Abadia e aos meus avós Abadia e Altaídes que me deram carinho e amor me incentivando e dando forças para que eu sempre persistisse e lutasse pelos meus sonhos e objetivos... meu muito obrigado por tudo.

Aos meus amigos de trabalho Lucas, Rafael, Sarah, Carolina Lemos, Thalles e Carolina Marinho. Todo o apoio e ajuda de vocês nas mais diversas atividades do laboratório foram fundamentais que eu pudesse concluir este trabalho em um ano e meio. Vocês me deram muita força e incentivo para que tudo acontecesse. Além disso, muito obrigado por me aturarem e aguentarem no dia a dia de convívio.

À minha amiga e colega de trabalho Letícia que por meio de sua alegria e companheirismo tornou meus dias melhores. Obrigado também por suas contribuições neste trabalho. Meu muito obrigado também por ser uma grande amiga e me ajudar em momentos pessoais difíceis me aconselhando e dando total suporte e principalmente alegria.

À minha amiga e colega de trabalho Karen que foi uma pessoa fundamental neste trabalho, pois me ensinou a vivência de laboratório desde o mais básico até o mais complexo tratamento de dados. Agradeço por compartilhar comigo todo o seu aprendizado e isto foi essencial para que eu pudesse tecer todo o texto dessa dissertação. Agradeço sua grande amizade ao longo desse um ano. Você me deu muita força em momentos pessoais difíceis e esta foi essencial para que eu não fraquejasse nessa etapa. Muito obrigado por suportar minhas reclamações e mau humor e, também pelos conselhos de vida. Minha eterna gratidão a ti e espero um dia trabalhar com você.

À minha orientadora Prof<sup>ª</sup> Carla Hori que mostrou apoio, paciência e incentivo. Obrigado pela oportunidade de trabalhar com você e por todo os ensinamentos a mim direcionados durante todo esse período. Muito obrigado por acreditar em mim e mostrar que sou capaz.

Ao Drº Fábio Bellot Noronha pela orientação, contribuição e engrandecimento deste trabalho.

Ao Drº Crisóstomo Rabelo pela realização dos testes BET.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), FAPEMIG e CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton – Campinas (LNLS) por proporcionar a realização dos experimentos neste trabalho.

À Faculdade de Engenharia Química e ao Instituto de Química da UFU por ceder toda a estrutura para a realização dos experimentos.

Por fim, muito obrigado a todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>II</b>
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1.    HIDROGÊNIO: PORTADOR DE ENERGIA</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2.    BIOGÁS</b> .....	<b>7</b>
<b>2.3.    PROCESSOS DE REFORMA DO METANO</b> .....	<b>9</b>
<b>2.3.1.    Reforma a Vapor</b> .....	<b>9</b>
<b>2.3.2.    Reforma Seca</b> .....	<b>10</b>
<b>2.3.3.    Mecanismo Geral de Reforma Seca e Vapor</b> .....	<b>11</b>
<b>2.4.    BI-REFORMA</b> .....	<b>13</b>
<b>2.5.    CATALISADORES</b> .....	<b>15</b>
<b>2.5.1.    Suportes</b> .....	<b>15</b>
<b>2.5.2.    Perovskitas de Níquel</b> .....	<b>19</b>
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>26</b>
<b>3.1.    REAGENTES UTILIZADOS</b> .....	<b>26</b>
<b>3.2.    SÍNTESE DOS CATALISADORES</b> .....	<b>26</b>
<b>3.2.1.    Preparação dos suportes</b> .....	<b>26</b>
<b>3.2.2.    Preparação Perovskita</b> .....	<b>27</b>
<b>3.3.    CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES</b> .....	<b>27</b>
<b>3.3.1.    Difração de raios X (DRX)</b> .....	<b>28</b>
<b>3.3.2.    Área superficial específica (Área BET)</b> .....	<b>28</b>
<b>3.3.3.    Redução à Temperatura Programada (TPR)</b> .....	<b>29</b>
<b>3.3.4.    Difração de raios X <i>in situ</i></b> .....	<b>30</b>
<b>3.3.5.    Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS)</b> .....	<b>31</b>
<b>3.3.6.    XANES – Metodologia Redução e Reação</b> .....	<b>33</b>
<b>3.3.7.    Tratamento de Dados – XANES</b> .....	<b>34</b>
<b>3.4.    METODOLOGIA - TESTES CATALÍTICOS</b> .....	<b>35</b>
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>37</b>
<b>4.1.    CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES</b> .....	<b>37</b>



4.1.1. Área Específica (BET).....	37
4.1.2. Difração de Raios X (DRX).....	38
4.1.3. DRX <i>in situ</i> – Redução/Reação .....	39
4.1.4. Redução à Temperatura Programada (TPR).....	44
4.1.5. XANES <i>in situ</i> – Redução – Borda L <sub>3</sub> do Ce .....	46
4.1.6. XANES <i>in situ</i> – Reação – Borda L <sub>3</sub> do Ce.....	49
4.1.7. XANES <i>in situ</i> – Borda K do Níquel.....	51
4.2. TESTES CATALÍTICOS .....	53
4.2.1. Comparativo catalisadores sintetizados .....	53
4.2.2. Efeito da adição de água.....	57
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>63</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>64</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>65</b>
<b>ANEXO B .....</b>	<b>67</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>69</b>

## RESUMO

No presente trabalho, o desempenho de catalisadores obtidos a partir de precursores do tipo perovskita  $\text{LaNiO}_3$  suportados foi avaliado frente a bi-reforma de biogás. Os catalisadores foram sintetizados com 30% de  $\text{LaNiO}_3$ , preparada pelo método sol-gel, em suportes de  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 1; 0,75; 0,5$ ) preparados pelo método da co-precipitação. Uma perovskita  $\text{LaNiO}_3$  não suportada também foi preparada para efeito de comparação. Os catalisadores foram caracterizados por medida de área específica (BET), difração de raios-X *ex situ* e *in situ* (DRX), redução a temperatura programada (TPR), espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES na borda  $L_3$  do cério e na borda K do níquel. Os resultados de BET mostraram que todas as amostras apresentaram baixas áreas específicas, devido à alta temperatura de calcinação ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ). Foi possível observar também que as áreas dos suportes diminuíram devido à adição da fase perovskita, embora a presença dos suportes não afetou a formação da fase perovskita. Por meio das técnicas de TPR, DRX *in situ* e XANES foi possível observar que todos os catalisadores foram reduzidos antes da temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e que a adição de zircônio na rede cristalina do cério aumentou a redutibilidade dos suportes. Desta forma, identificou-se a seguinte ordem de redutibilidade das amostras preparadas:  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2 > \text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2 > \text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$ . Para avaliação do desempenho dos catalisadores frente a bi-reforma de biogás, foram realizadas três etapas de testes catalíticos. Na primeira etapa, realizou-se um comparativo entre os catalisadores na temperatura reacional de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  e relação molar  $3\text{CH}_4:1\text{CO}_2:2\text{H}_2\text{O}$ . Os resultados mostraram que o precursor mais ativo e estável foi o  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ . Observou-se também que, durante as primeiras horas de reação, todos os catalisadores suportados apresentaram uma diminuição contínua das conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . Este fato pode estar relacionado à oxidação superficial das partículas de níquel devido à dissociação da  $\text{H}_2\text{O}$  na superfície dos suportes. Na segunda etapa, realizou-se testes catalíticos com diferentes fluxos de vapor de água, utilizando o precursor  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ . Estes testes catalíticos revelaram que a presença de água afetou negativamente as conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  e que quanto maior a quantidade de água alimentada, maior foi a relação  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtida pelo processo. Por fim, a terceira etapa consistiu em um comparativo entre um catalisador mais simples  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e o precursor  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ . Nestes testes catalíticos, as relações molares de  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$  foram alternadas entre as condições de reforma seca (3:2:0) e bi-reforma (3:2:3 ou 3:2:6). Foi possível observar que os dois catalisadores apresentaram comportamentos bastante diferentes. A adição de água influenciou positivamente a conversão  $\text{CH}_4$  para a amostra  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  enquanto que para o precursor  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  esse efeito foi negativo. Uma possível explicação para essa diferença de comportamento é que a presença de óxidos redutíveis como o  $\text{CeO}_2$  e o  $\text{La}_2\text{O}_3$  podem estar facilitando a dissociação da água e, assim, gerando oxigênio na superfície. Esse oxigênio pode estar oxidando superficialmente as partículas de níquel, o que explicaria a queda na conversão de metano para a amostra  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  em condições de bi-reforma.

Palavras-chave: bi-reforma, biogás, perovskita, cério-zircônio, hidrogênio.

## ABSTRACT

In the present work, the performance of catalysts obtained from supported  $\text{LaNiO}_3$  perovskite precursors were evaluated for biogas bi-reform process. The catalysts were synthesized using 30%  $\text{LaNiO}_3$ , prepared by the sol-gel method and supported on  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 1; 0.75; 0.5$ ), which were prepared by the co-precipitation method. An unsupported  $\text{LaNiO}_3$  precursor was also prepared as reference. The catalysts were characterized by BET surface area (BET), ex situ and in situ X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), X-ray absorption near edge structure spectroscopy at the  $L_3$  edge of cerium and at the K edge of the nickel (XANES). BET results showed that all samples exhibited low surface areas probably due to the high calcination temperature (800 °C). It was also possible to observe that the surface areas of the supports decreased due to the presence of perovskite. However, XRD technique showed that the formation of the perovskite phase occurred without interference of the addition of the supports during the preparation. According to TPR, DRX in situ and XANES, all the catalysts reduced at temperatures below 700 °C and that the addition of zirconium into cerium lattice improved the reducibility of the supports. Thus, the following order was identified for the reducibility:  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2 > \text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2 > \text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$ . In order to evaluate the performance of the catalysts in the bi-reforming of biogas, three steps of catalytic tests were carried out. In the first step, a comparison was made between the catalysts at the reaction temperature of 800 °C and molar ratio of  $3\text{CH}_4:1\text{CO}_2:2\text{H}_2\text{O}$ . The results showed that the most promising precursor was  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ , since it presented higher catalytic activity. It was also observed that all supported catalysts showed a decrease in  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  conversions, which may be explained by the oxidation process of the nickel particles due to the dissociation of  $\text{H}_2\text{O}$  on the surface of the supports. In the second step, catalytic tests were performed with different water flows, using the  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  precursor. These catalytic tests revealed that the addition of water to the feed had a negative effect on the conversion of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ . Furthermore, the results showed that the higher amount of water fed, the higher  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio obtained by the process. Finally, the third step was a comparative between a simple catalyst,  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  precursor. In these catalytic tests,  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$  molar ratios were changed between dry reforming (3:2:0) and bi-reforming (3:2:2) conditions. It was possible to observe that these catalysts presented different behaviors. The addition of water positively influenced  $\text{CH}_4$  conversion for  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sample, while for  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ , this effect was negative. A possible explanation for this difference could be that the presence of reducible oxides such as ceria and lanthana could be facilitating water dissociation on the surface, generating hydrogen and oxygen. This oxygen could oxidize the surface of nickel particles, which could explain the lower methane conversions obtained for  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  in bi-reforming conditions.

Keywords: bi-reform, biogas, perovskite, cerium-zirconium, hydrogen.

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

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. A extensiva utilização de combustíveis fósseis tem acelerado o seu esgotamento e estes combustíveis contribuem com óxidos nocivos de carbono, nitrogênio, enxofre, etc. os quais são responsáveis pelo aquecimento global (HÜBERT et al., 2011).

Neste contexto, o hidrogênio é considerado como uma alternativa de combustível que pode substituir os combustíveis fósseis devido a vários fatores. Dentre estes fatores destaca-se, possuir um maior valor energético em relação ao petróleo, apresentar grande disponibilidade sendo o elemento mais abundante do universo, não tóxico e não poluente e grande flexibilidade de produção sendo que o hidrogênio pode ser obtido de fontes renováveis como biomassa, energia eólica e solar. Logo, o desenvolvimento de rotas alternativas para a produção de hidrogênio empregando fontes renováveis é desejável por razões econômicas e ambientais (SOUZA et al., 2009).

Dentre os recursos renováveis que podem ser usados para a produção de  $H_2$ , ressalta-se o biogás que pode ser produzido comercialmente em grandes quantidades utilizando digestores anaeróbicos e/ou sendo recuperado dos gases resultantes de lixões e aterros sanitários. O biogás pode ser empregado diretamente em caldeiras ou aquecedores para geração de calor, na cogeração, produzindo eletricidade e ainda como biometano, após processo de purificação (ALVES et al., 2013).

Nas últimas décadas, tem-se estudado os processos de reforma do biogás, explorando seu potencial para geração de produtos de maior valor agregado. Este processo de reforma do biogás é importante no que se refere ao consumo de dois dos principais gases causadores do efeito estufa: metano e dióxido de carbono. Além disso, neste processo ocorre a produção de gás de síntese que é uma mistura entre monóxido de carbono (CO) e hidrogênio ( $H_2$ ), que possui diversas aplicações como a produção de metanol, amônia, hidrogênio, hidrocarbonetos via síntese de Fischer-Tropsch (OLAH et al., 2013; SPATH; DAYTON, 2003).

Dentre os tipos de reforma do metano, os processos mais usuais são a reforma seca e reforma a vapor. Nestes dois processos, têm-se o problema de formação de carbono, pois este pode levar à desativação do catalisador e assim, a consequente perda na atividade catalítica.

Como alternativa para a solução deste problema, surge a combinação dos dois tipos de reforma em um novo processo chamado de bi-reforma do biogás, que apresenta vantagens como o controle da relação  $H_2/CO$  no gás de síntese produzido na bi-reforma e a minimização da formação de carbono devido à presença do vapor de água, que promove a reação reversa de redução do CO (ROH et al., 2008; ZHANG; LI; XU, 2004).

No desenvolvimento do processo de bi-reforma do biogás, ainda necessita-se de catalisadores que apresentem alta atividade catalítica e estabilidade. Catalisadores baseados em metais nobres como por exemplo Pt, Rh e Pd destacam-se por apresentar um melhor desempenho, porém esses catalisadores apresentam elevado custo o que torna a aplicação inviável para o processo industrial. Dessa maneira, como alternativa surgem os catalisadores a base de níquel que oferecem uma excelente relação custo-benefício por serem baratos e apresentarem taxas de conversão próximas aos catalisadores baseados em metais nobres.

O uso de precursores do tipo perovskitas  $LaNiO_3$  nas reações de reforma de hidrocarbonetos apresenta diversas vantagens como, após um processo de redução, gerar compostos com pequenas partículas de níquel dispersas na matriz  $La_2O_3$ . Isso proporciona uma diminuição do processo de sinterização do metal e da formação e crescimento de carbono (BATIOT-DUPEYRAT et al., 2003).

Outro material que se destaca na reforma de hidrocarbonetos é o uso do  $CeO_2$  como suporte, que possui diversas vantagens como a estabilização da dispersão do metal, promoção da reação de deslocamento gás-água e a melhora na capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio. Além disso, sabe-se que a adição de Zr à rede cristalina do óxido de cério ( $CeO_2$ ), resulta em uma solução sólida a qual aumenta a capacidade de armazenamento de oxigênio, melhora as propriedades redox, a estabilidade térmica, a atividade catalítica e auxilia na prevenção a formação de carbono sobre o catalisador (ESCRITORI et al., 2009; FORNASIERO et al., 1996; HORI et al., 1998; LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT, 2005; RAO et al., 1994).

No Laboratório de Processos Sustentáveis situado na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia foram feitas pesquisas relacionadas a reforma do biogás utilizando precursores do tipo perovskitas  $LaNiO_3$  e precursores  $La_xCe_{1-x}NiO_3$  e  $La_xSr_{1-x}NiO_3$ . Assim, buscando inovações na linha de pesquisa de reforma de biogás, este trabalho se propôs a estudar catalisadores do tipo perovskitas a base de La e Ni suportados em óxidos mistos de  $CeZrO_2$  avaliando as características físico-químicas e poder correlacionar o comportamento catalítico dos catalisadores sintetizados frente a bi-reforma do biogás. Logo, visou-se investigar como a presença do suporte e a introdução do Zr na rede

cristalina do mesmo afetou o estado oxidativo do Ni e do Ce durante os processos de redução e reação. Além disso, investigar a influência da composição de alimentação nas conversões de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e fração molar H<sub>2</sub>/CO do processo de bi-reforma do biogás.

## **CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Hidrogênio: portador de energia**

Energia é essencial para o desenvolvimento de uma nação moderna e a sua geração de forma limpa é considerada como peça chave em discussões de desenvolvimento sustentável (DUTTA, 2014). Atualmente, uma grande porção da demanda mundial de energia (cerca de 65%) é satisfeita pelos combustíveis líquidos e gasosos (por exemplo, petróleo e gás natural), devido à ampla disponibilidade e conveniência de utilização. Dentre esses combustíveis, o petróleo é o maior combustível primário contribuindo com mais de um terço no consumo global de energia primária e mais de 92% na demanda por energia no setor de transportes, e o balanço final provem do gás natural (5%) e da eletricidade (3%) (SINGH et al., 2015).

Entretanto, um pico na produção mundial de combustíveis fósseis é esperado em breve, e posteriormente comece a diminuir. Para 2050, a demanda global de energia deverá duplicar ou triplicar e, infelizmente, a oferta de petróleo e gás não atenderá a demanda (SOBRINO; MONROY; PÉREZ, 2010).

Assim, o hidrogênio é considerado como uma alternativa de combustível, pois pode ser gerado a partir de fontes limpas e verdes (DUTTA, 2014). Livre de carbono e ambientalmente amigável, o hidrogênio é mundialmente aceito como portador de energia limpa, uma vez que independente da fonte, possui alto valor energético por massa quando comparado ao petróleo como pode ser visto na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1:** Conteúdo energético de diferentes combustíveis (NI et al., 2006).

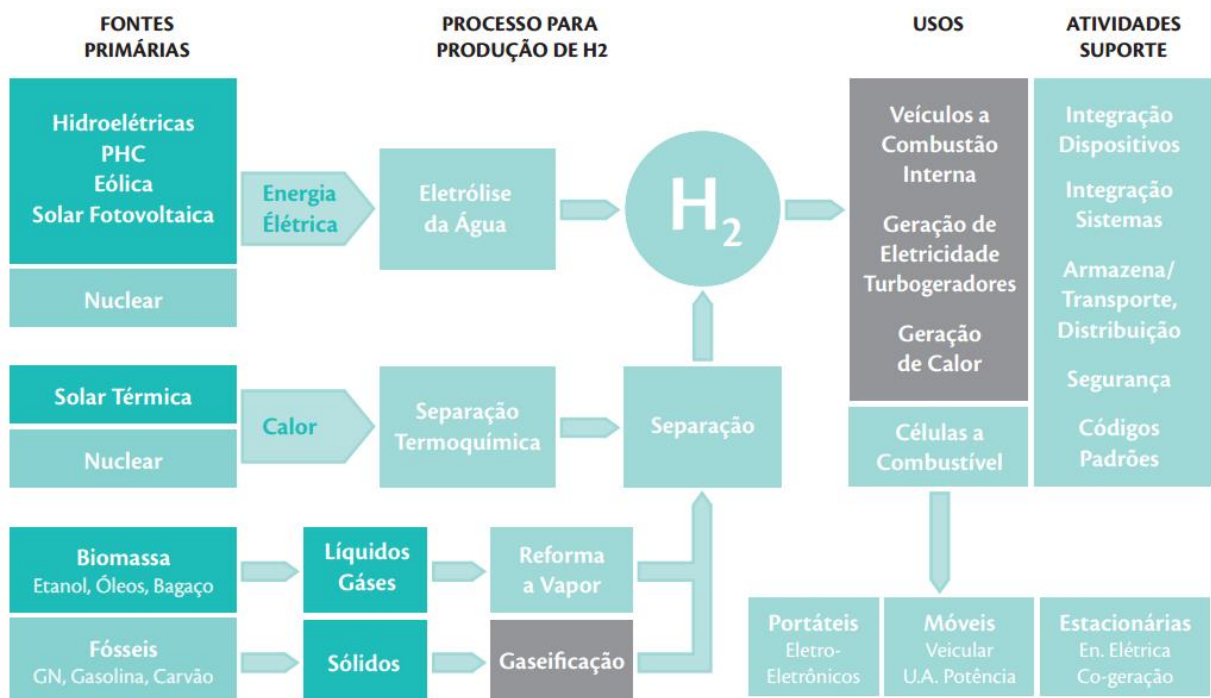
<b>Combustíveis</b>	<b>Conteúdo energético (MJ/kg)</b>
Hidrogênio	120,0
Gás Natural	54,4
Propano	49,6
Gasolina de aviação	46,8
Gasolina automotiva	46,4
Diesel automotivo	45,6
Etanol	29,6
Metanol	19,7
Carvão	27,0
Madeira (seca)	16,2
Bagaço	9,6

A literatura (BALAT, 2008; BARBIR, 2009; HOLLADAY et al., 2009; JAIN, 2009; MIDILLI et al., 2005; ZENG; ZHANG, 2010) foca em aplicações de hidrogênio abrangendo cada esfera de atividade do ser humano – industrial, transporte, doméstica ou espacial. O hidrogênio é principalmente usado em refinarias de petróleo, produção de amônia e fertilizantes e, em menor extensão em refinaria de metais como níquel, tungstênio, molibdênio, cobre, zinco, urânio e chumbo e a quantidade de consumo equivale a mais de 60 milhões de toneladas cúbicas em todo o mundo (RICHARD; SHEENOY, 2007). Além disso, o hidrogênio pode ser usado na dessulfurização (reação de hidrogenação, hidrodessulfurização); hidrogenação de resíduos perigosos (dioxinas); plantas químicas, preparação de comida, síntese de metanol, etanol, éter dimetil (DME); síntese de combustíveis alternativos pelo processo Fischer-Tropsch (FT), tecnologia de síntese gás a líquido (GTL); combustível de foguetes; combustível de motor IC; combustível de fornos industriais de alta temperatura. Uma aplicação com muito potencial, mas ainda limitada, é o uso de hidrogênio na motorização de veículos, o que pode oferecer benefícios imediatos em termos de redução da poluição e um ambiente mais limpo (SINGH et al., 2015).

Para a produção e utilização do H<sub>2</sub> como portador de energia, alguns fatores devem ser considerados, como a produção por meio de fontes baratas e renováveis, armazenamento adequado, manuseio seguro das células combustíveis de H<sub>2</sub> e estações de abastecimento. Em condições normais de temperatura e pressão, o H<sub>2</sub> não é encontrado em quantidade suficiente no ambiente para suprir toda a demanda mundial, seja como matéria prima para produção de



outros compostos (NH<sub>3</sub>, por exemplo) ou como combustível para geração de energia elétrica. Para suprir essa necessidade, várias técnicas de processamento químico são necessárias tais como eletrólise da água, reforma a vapor de hidrocarbonetos, processo fotobiológico, gaseificação de biomassa e pirólise. Devido a essa variedade de processos, o hidrogênio se torna um elemento de integração entre diversas tecnologias, como pode ser observado na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Possíveis rotas para produção e utilização do hidrogênio como vetor energético. (Fonte: BRASIL, 2010)

No ano de 2010, a produção total de hidrogênio no Brasil foi de 10,2 bilhões de metros cúbicos (aproximadamente 917 mil toneladas), sendo que no ano de 2015, este volume de hidrogênio foi de 12,5 bilhões de metros cúbicos (1,12 milhões de toneladas) (BRASIL, 2010). Os setores responsáveis por este crescimento são principalmente as refinarias de petróleo (produção e melhoramento de combustíveis) e as indústrias de fertilizantes (produção de amônia), seguidas pela indústria alimentícia (produção de gorduras hydrogenadas), siderúrgicas, indústrias de semicondutores, entre outras, sendo que 95% deste hidrogênio é produzido a partir de fontes fósseis (HOSSEINI; WAHID, 2016). Entretanto, a busca por fontes de hidrogênio renováveis e de baixo custo é um desafio e, dentre as possibilidades existentes, o biogás surge como uma importante alternativa.

## 2.2. Biogás

O biogás é obtido no processo de digestão anaeróbica que tradicionalmente é usado no tratamento de efluentes industriais, de lodo de esgoto e de dejetos de animais (HARTMANN; AHRING, 2005). Nesse processo de digestão anaeróbica ocorre a degradação da matéria orgânica pela ação de diversos micro-organismos na ausência de oxigênio livre. Esta matéria orgânica pode ser oriunda de diversas fontes tais como resíduos agrícolas, resíduos de poda de árvores, resíduos animais, lixo doméstico, resíduos industriais, esgoto, entre outras. Esse processo ocorre em equipamentos conhecidos como tanques biodigestores e caracteriza-se por ser complexo e natural. Pode ser dividido em quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (ABBASI; TAUSEEF; ABBASI, 2012; WEILAND, 2010; YADVIKA et al., 2004). A produção do biogás ocorre na última etapa da digestão anaeróbica, na metanogênese.

O biogás é um produto composto principalmente de metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), associado com traços de outros gases como sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e vapor de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (ALVES et al., 2013). Faixas típicas de composição do biogás podem ser vistas na Tabela 2.2.

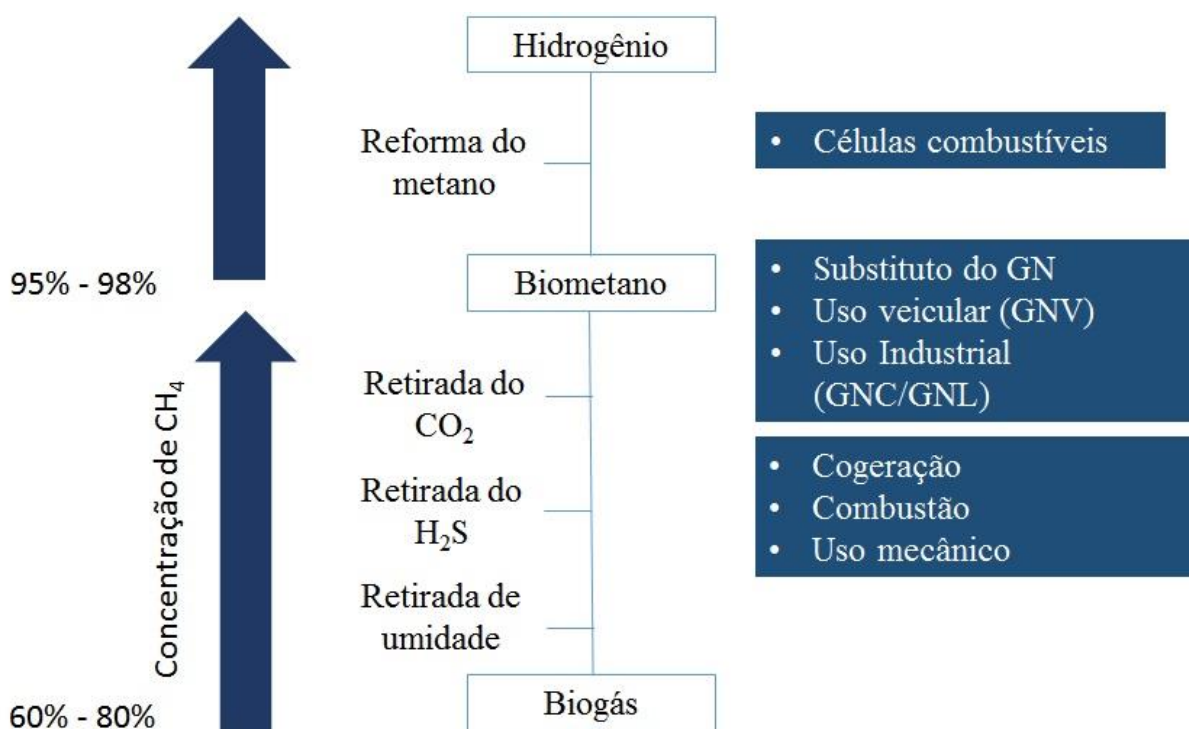
**Tabela 2.2:** Composição típica do biogás (KALTSCHMITT, 2001).

Composição	Porcentagem
$\text{CH}_4$	55-75 (vol%)
$\text{CO}_2$	25-45 (vol%)
$\text{H}_2\text{S}$	20-20000 (ppm)
$\text{NH}_3$	100-800 (ppm)
$\text{H}_2$	<1 em vol%
$\text{N}_2$	<1 em vol%
$\text{O}_2$	<2 em vol%
$\text{H}_2\text{O}$	2% - 7% em vol (20-40°C)

Em sua forma bruta, o biogás é completamente saturado de vapor de água e possui quantidades não desprezíveis de sulfeto de hidrogênio, entre outras substâncias. O sulfeto de hidrogênio é um componente indesejável, pois é corrosivo, tóxico e exala um odor desagradável. Além disso, o vapor do biogás combina-se com o sulfeto de hidrogênio gerando ácido sulfúrico, que causa corrosão nos motores utilizados na geração de energia térmica e/ou

elétrica a partir do biogás assim danificando os equipamentos e acessórios utilizados no processo. Outro fator indesejável é que o sulfeto de hidrogênio causa, em motores de combustão, a inativação de catalisadores de oxidação, pois o enxofre contido no gás envenena os catalisadores e dificulta a oxidação do metano (ALVES et al., 2013).

Muitas são as variáveis que podem influenciar a composição química e o teor energético do biogás tais como a origem e a qualidade da biomassa usada, o tipo de biodigestor e o controle usado no processo de digestão anaeróbico. A Figura 2.2 mostra as possíveis transformações do biogás viabilizando assim o seu uso.



**Figura 2.2:** Esquema representativo das formas de uso em função da concentração de metano. (Fonte: <http://www.portaldobiogas.com/formas-de-uso-do-biogas/acesso: 05/04/1017>)

O uso do biogás está amplamente fundamentado na literatura e pressupõe a transformação de sua energia química. Nesse sentido, o biogás pode, por exemplo, ser utilizado para gerar energia elétrica e/ou para secar termicamente lodos e escumas. Além disso, o biogás pode ser empregado como combustível veicular, industrial ou residencial.

O uso do biogás para produção de hidrogênio por meio do processo de bi-reforma é vantajoso, pois está relacionado à conversão de dois gases de efeito estufa, o metano e o dióxido de carbono, em H<sub>2</sub> e CO (BEHROOZSARAND; POUR, 2014).

### 2.3. Processos de reforma do metano

O processo de reforma catalítica de hidrocarbonetos para a produção de hidrogênio teve um papel importante na indústria desde a sua criação em 1868, quando o processo foi descrito por Tessie du Motay and Maréchal (DU MOTAY *et al.*, 1868 apud BARELLI *et al.*, 2008). O processo utilizado, no início, foi a reforma a vapor do metano catalisada por óxido de cálcio. Em 1890, surgiu a proposta de uma mudança de catalisador feita por MOND e LAGER (1890) a qual consistia na utilização do níquel para a produção de hidrogênio. A partir deste momento, iniciou-se o desenvolvimento do níquel como catalisador, e ao longo dos anos inúmeros estudos a respeito do comportamento desse metal frente à reação de reforma a vapor de diferentes hidrocarbonetos foram realizados.

Nas últimas décadas, a conversão do metano em produtos de maior valor agregado e de maior aplicabilidade vem se tornando de grande interesse para a catálise heterogênea. Dentre as mais importantes aplicações, destacam-se a produção de hidrogênio e de gás de síntese, que é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, cuja composição depende do processo de obtenção. O gás de síntese é utilizado na fabricação de metanol e nos processos de Fischer-Tropsch, para a produção de combustíveis líquidos, oleofinas e compostos oxigenados (RUCKENSTEIN; HANG HU, 1999).

Os processos de reforma de metano podem ser aplicados ao biogás, pois  $\text{CH}_4$  é o seu principal componente. Esses processos incluem a reforma a vapor, reforma seca, a oxidação parcial e a reforma autotérmica. Algumas variações desses processos também são encontradas na literatura, como a reforma usando vapor de água e  $\text{CO}_2$ , chamada de bi-reforma, e a reforma com vapor de água,  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$ , chamada de tri-reforma ou reforma autotérmica do biogás (ASENCIOS; RODELLA; ASSAF, 2013; BHAVANI; KIM; LEE, 2013; IZQUIERDO *et al.*, 2013; OLAH *et al.*, 2013; SUN *et al.*, 2010).

#### 2.3.1. Reforma a Vapor

A reforma a vapor do metano é amplamente praticada como tecnologia para produção de hidrogênio ou gás de síntese para posterior utilização, por exemplo, em células combustíveis. O processo industrial mais empregado para produção do gás de síntese é a reforma a vapor do metano (AGRAFIOTIS *et al.*, 2014), em que o metano reage com o vapor de água para produzir monóxido de carbono e hidrogênio, por um processo endotérmico que

requer temperaturas entre 650°C e 850°C (ROH; EUM; JEONG, 2012; ZHAI et al., 2011) de acordo com a Equação 2.1. Além disso, o monóxido de carbono formado reage com o vapor de água para gerar mais hidrogênio (Equação 2.2). Apesar da segunda, conhecida como reação de deslocamento gás-água ser exotérmica, as duas ocorrem simultaneamente.



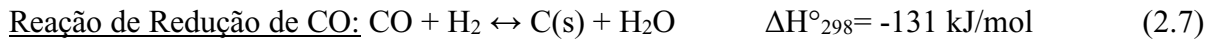
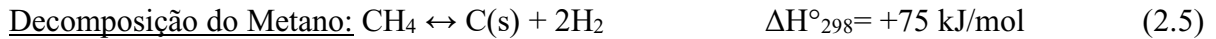
Um dos grandes problemas dessa rota é a sua alta endotermicidade, que demanda altas temperaturas e pressões de trabalho, as quais levam à desativação do catalisador, devido à formação de depósitos de carbono em sua superfície. Outro ponto desfavorável é que a reforma a vapor produz uma razão de H<sub>2</sub>:CO de cerca de 3:1 a qual é considerada muito alta para a síntese de Fischer-Tropsch (AASBERG-PETERSEN et al., 2001), embora seja vantajosa para a produção de hidrogênio.

### 2.3.2. Reforma Seca

Como alternativa à reforma a vapor do metano, têm-se a reforma do metano utilizando CO<sub>2</sub>, também chamada de reforma seca. A reação geral desse sistema é representada pela Equação 2.4.



Uma das razões que levaram à reforma seca a receber considerável atenção é a questão do ponto de vista ambiental, pois o CO<sub>2</sub>, gás do efeito estufa, é consumido ao invés de ser produzido. Outro ponto vantajoso é a formação do gás de síntese com menor relação H<sub>2</sub>/CO (igual a 1), que é adequada para alguns processos industriais, como a produção de compostos oxigenados e hidrocarbonetos líquidos (síntese Fischer-Tropsch) (FERREIRA-APARICIO; GUERRERO-RUIZ; RODRÍGUEZ-RAMOS, 1998). Porém, dentre as reações que competem paralelamente com a reação principal da reforma seca e que contribuem para a formação de carbono, têm-se a decomposição do metano, reação de Boudouard e a reação de redução de CO representadas pelas Equações 2.5, 2.6 e 2.7, respectivamente.



Se a reação de decomposição do metano for mais rápida que a taxa de remoção de carbono, haverá sérios problemas devido ao acúmulo de coque, com conseqüente desativação do catalisador e bloqueio do reator pelo coque formado. Assim, o principal problema da reforma seca é a desativação catalítica por coque ( $\text{C}_{(s)}$ ) o que tem gerado muitos esforços em pesquisas para desenvolver catalisadores que previnam a formação de carbono e se mantenham termicamente estáveis e seletivos para a produção de hidrogênio (BARRAI et al., 2007; DE LIMA; ASSAF, 2007; ELTEJAEI et al., 2012; VALENTINI et al., 2003).

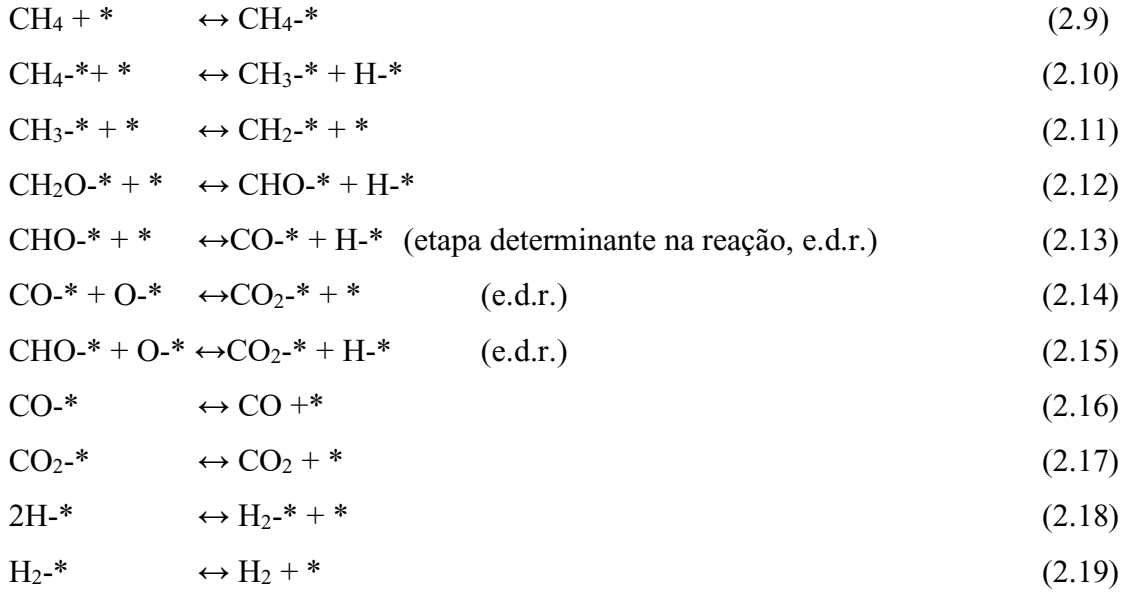
### 2.3.3. Mecanismo Geral de Reforma Seca e Vapor

O mecanismo reacional do processo de reforma a vapor depende fortemente do catalisador, como por exemplo, da atividade catalítica do metal e da natureza do suporte. Xu e Froment (1989) estudaram extensivamente, em detalhes, o mecanismo cinético da reforma a vapor de metano em catalisadores  $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$  e propuseram o seguinte mecanismo de reação:

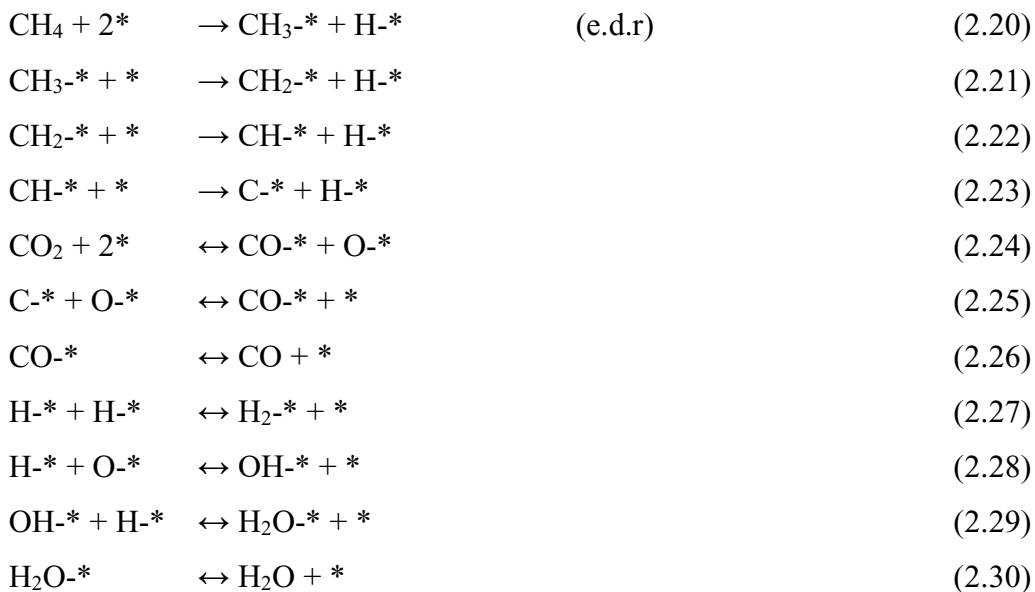
- 1) A água adsorve dissociativamente com os átomos de níquel na superfície produzindo oxigênio adsorvido e hidrogênio na forma gasosa.
- 2) O  $\text{H}_2$  formado é diretamente liberado na fase gasosa e/ou o hidrogênio fica em equilíbrio com o H e  $\text{H}_2$  adsorvido.
- 3) Metano é adsorvido na superfície dos átomos de níquel. O metano adsorvido reage com o oxigênio adsorvido ou dissocia-se formando radicais quimissorvidos  $\text{CH}_x$  com  $x = 0-3$ .
- 4) O oxigênio adsorvido e os radicais contendo carbono reagem para formar  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{CO}$  ou  $\text{CO}_2$  quimissorvidos.
- 5)  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  são formados por espécies  $\text{CHO}$  e  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Este resultado segue no seguinte esquema de reações 2.8 a 2.19:





Wei e Iglesia (2004) investigaram o mecanismo das reações de reforma seca e reforma a vapor do metano sobre catalisadores de níquel suportados em óxido de magnésio. Os autores observaram que as taxas de reação aumentavam linearmente com o aumento da pressão parcial de metano na reação dentro da faixa de temperatura de 823 K a 1023 K, mas as pressões parciais de H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub> se mostraram independentes. Os autores não encontraram influência das concentrações de CO ou H<sub>2</sub>. Assim, a etapa cineticamente relevante é a ativação inicial das ligações C-H do CH<sub>4</sub> interagido com a fase ativa do catalisador. De acordo com estes resultados, Wei e Iglesia propuseram o mecanismo representado pelas reações 2.20 a 2.30, onde as etapas de ativação da ligação C-H são seguidas de remoção de C\* e de H\* via dessorção ou reação de O\* quimissorvido, derivado da H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub>.



A diferença fundamental entre os dois mecanismos apresentados está nas etapas determinantes do processo. O primeiro mecanismo indica que as reações dos intermediários de carbono com o oxigênio adsorvido são as etapas determinantes sugerindo assim que as propriedades do oxigênio presente devem determinar grande parte da cinética da reação. Isto novamente enfatiza a possível importância da mobilidade do oxigênio no suporte como por exemplo no óxido de cério. Entretanto, o segundo mecanismo indica que a reatividade do metal em relação à quebra das ligações C-H governa toda a cinética de reação. Assim, enfatiza-se a importância da atividade catalítica do metal. Em geral, este 2º mecanismo é o mais aceito entre os teóricos e experimentalistas.

#### 2.4. Bi-reforma

A reforma do metano combinada com o CO<sub>2</sub> e vapor de H<sub>2</sub>O é conhecida como bi-reforma, conforme Equação 2.31. A reação de bi-reforma pode ser usada para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> de diversas fontes como gases de combustão provenientes de combustíveis fósseis (carvão, petróleo, gás natural, etc.) (OLAH et al., 2013).



Quando comparada com a reforma seca, uma das vantagens do uso da bi-reforma é minimizar a formação de carbono sólido, uma vez que a presença de vapor favorece a reação reversa de redução de CO representada pela Equação 2.32. Espera-se que catalisadores usados na bi-reforma sejam resistentes à formação de carbono e sua atividade catalítica se mantenha por grandes períodos (KUMAR; SHOJAEE; SPIVEY, 2013).



Diferentemente da reforma seca, a bi-reforma resulta em uma relação H<sub>2</sub>/CO de 2/1 a qual é favorável para diversos processos industriais. Muitos estudos relatam que a grande vantagem da bi-reforma é que a relação H<sub>2</sub>/CO pode ser ajustada pela mudança da relação H<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>) para assim satisfazer diferentes necessidades (ROH et al., 2008; ZHANG; LI; XU, 2004).



Em 1998, CHOUDHARY, UPHADE e MAMMAN estudaram os processos de reforma a vapor, reforma seca e bi-reforma de metano para a produção de gás de síntese utilizando o catalisador NiO/MgO/AS-5205. Além disso, em alguns casos, oxigênio foi adicionado à alimentação. Eles observaram que este catalisador apresentou alta atividade e seletividade para todas as reações em um curto tempo de contato assim como evidenciaram também uma formação de carbono menor em comparação ao catalisador não suportado NiO-MgO e NiO-CaO. Para a bi-reforma, os autores constataram a conversão de metano em gás de síntese com relação H<sub>2</sub>/CO próxima a 2 e com 100% de seletividade para ambos H<sub>2</sub> e CO.

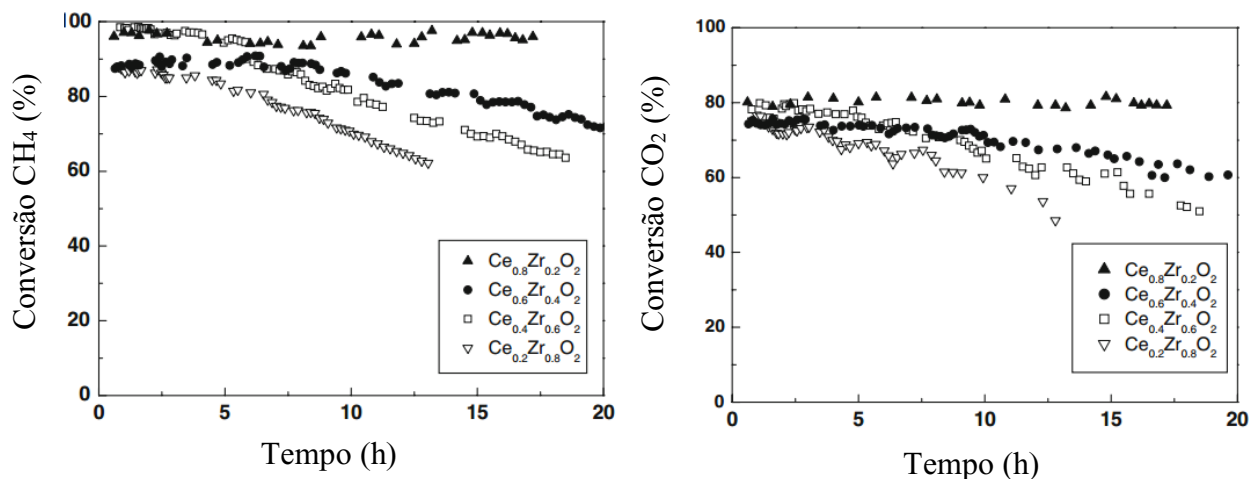
ROH e colaboradores (2007) estudaram o comportamento de vários catalisadores de níquel suportados na bi-reforma do metano, com reação molar de 1,2CH<sub>4</sub>:1CO<sub>2</sub>:2H<sub>2</sub>O, para a produção de gás de síntese (H<sub>2</sub>/CO = 2). Como resultado, observaram que o catalisador Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou alta atividade e estabilidade na reação, enquanto o catalisador comercial desativou devido à formação de coque. A adição do MgO resultou em efeitos benéficos, pois este proporcionou uma melhor adsorção do vapor de água, aumento na basicidade do sistema, fina dispersão de nano-partículas de NiO e uma forte interação do Ni com o suporte. Neste estudo, os autores variaram a composição de alimentação a fim de ajustar a relação H<sub>2</sub>/CO na proporção viável para a síntese Fischer-Tropsch e síntese de metanol via bi-reforma do metano. A Tabela 2.3 mostra os resultados obtidos para cada composição. Pode-se notar que a relação H<sub>2</sub>/CO pode ser facilmente ajustada entre valores de 0,9 a 3,3 por meio do controle da razão de alimentação H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>.

**Tabela 2.3:** Relação da relação H<sub>2</sub>/CO em função da variação na composição de alimentação (ROH et al, 2007).

Relação H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Relação H <sub>2</sub> /CO	
	Teórico	Experimental
0,0/1,2/1,0	0,9	0,9
0,6/0,6/1,0	1,6	1,5
0,8/0,4/1,0	2,0	1,9
0,9/0,3/1,0	2,3	2,2
1,2/0,0/1,0	3,3	3,3

Na sequência de estudos, ROH e colaboradores (2008) investigaram a reação de bi-reforma utilizando catalisadores de Ni suportado em várias composições de óxidos mistos de CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> preparados pelo método da co-precipitação. Os resultados de conversão de CH<sub>4</sub> e

CO<sub>2</sub> obtidos pelos autores são apresentados na Figura 2.3. Dentre os catalisadores utilizados, o catalisador Ni/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> foi o que exibiu a maior atividade e estabilidade na bi-reforma devido a fina dispersão do NiO e a natureza nano-cristalina do Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> a qual resultou em uma forte interação metal-suporte e alta capacidade de armazenamento de oxigênio.



**Figura 2.3:** Conversão de CH<sub>4</sub> (A) e conversão de CO<sub>2</sub> (B) dos catalisadores Ni/CeZrO<sub>2</sub> com várias relações Ce/Zr (condições reacionais: T = 800°C, GHSV = 265000 mL/h g<sub>cat</sub>, CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub> = 3:2:1) (ROH et al., 2008).

Recentemente, YANG e colaboradores (2015) investigaram o comportamento dos catalisadores de óxidos do tipo perovskitas La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> (x = 0,1 e 0,5) na bi-reforma do metano. Os autores mostraram que o catalisador LaNiO<sub>3</sub> apresentou alta conversão de CO<sub>2</sub> até 15h de reação que gradualmente decaiu devido à mudança na taxa de adsorção de CO<sub>2</sub>. Outro resultado importante obtido foi a modificação do catalisador pelo cério que proporcionou conversões mais estáveis tanto de CH<sub>4</sub> quanto de CO<sub>2</sub>. Entretanto, o excesso de adição de cério pode ter conduzido à reação de metanação do CO<sub>2</sub> e pode ter ocasionado o enfraquecimento da interação entre o níquel e o suporte, levando à formação de grandes aglomerados de níquel que causam queda na atividade catalítica.

## 2.5. Catalisadores

### 2.5.1. Suportes

Em princípio, o papel do suporte é, literalmente, fornecer área superficial específica para dispersar o metal a fim de obter um elevado número de sítios ativos. Dentre os suportes mais comuns utilizados na reforma do metano são a  $\alpha$  e  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . Esses suportes apresentam como característica uma boa porosidade que garante um longo tempo de contato entre reagentes e catalisador. Não obstante disso, as propriedades eletrônicas do metal bem como a reatividade são melhoradas devido à natureza química entre o suporte e os átomos do metal. Assim, estudos demonstraram que o suporte tem um papel muito importante na reação de reforma do metano e que ele pode influenciar de maneira significativa na atividade e estabilidade do catalisador (ROH et al., 2001; SANCHEZSANCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007).

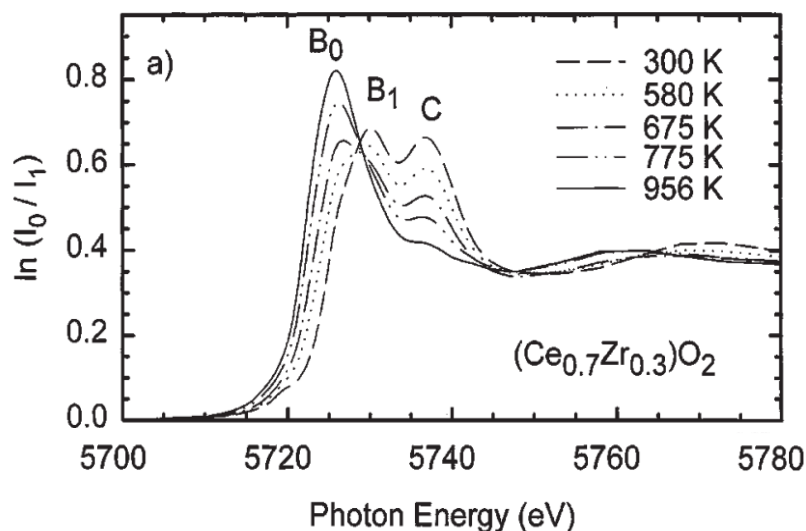
O uso de óxidos redutíveis como o  $\text{CeO}_2$  e o  $\text{CeZrO}_2$  também tem sido estudado frente as reações de reforma do metano na tentativa de minimizar a formação de carbono (BISWAS; KUNZRU, 2007; ROH et al., 2001). Nas décadas de 1980 e 1990, o  $\text{CeO}_2$  foi estudado em catalisadores automotivos para controle de emissões, devido à sua alta capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio (OSC) crucial para o controle da razão de oxidantes e redutores na exaustão (OZAWA; KIMURA; ISOGAI, 1993; YAO et al., 1997). A facilidade de armazenar e doar oxigênio para a superfície catalítica é atribuída à estrutura do óxido de cério, que permite uma rápida formação de óxido não estequiométrico entre  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Em atmosferas oxidantes, o oxigênio é repostado na rede cristalina formando  $\text{CeO}_2$  novamente.

Alguns trabalhos encontrados na literatura (ESCRITORI et al., 2009; FORNASIERO et al., 1995; HORI et al., 1998; LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT, 2005; RAO et al., 1994) mostraram que a adição de Zr ao  $\text{CeO}_2$  proporciona um aumento na redutibilidade e consequentemente, na capacidade de armazenamento de oxigênio da céria. Este resultado foi relacionado à substituição parcial do  $\text{Ce}^{4+}$  pelo  $\text{Zr}^{4+}$  na estrutura cristalina do  $\text{CeO}_2$  formando uma solução sólida. Como o zircônio apresenta menor raio atômico que o cério, há a formação de defeitos na rede cristalina. A formação ou não de uma solução sólida em catalisadores contendo óxido misto de cério e zircônio é um fator altamente relevante, pois as propriedades de armazenamento de oxigênio são funções da formação de uma solução sólida (HORI et al., 1998). Esta alta capacidade de armazenamento de oxigênio está relacionada com a melhora na redutibilidade do cério (IV) no  $\text{Ce-ZrO}_2$ , que é uma consequência da alta mobilidade de  $\text{O}_2^-$  dentro da rede fluorita. Uma possível razão para este aumento na mobilidade pode estar relacionada à tensão na rede, a qual é gerada pela introdução de um menor cátion isovalente Zr dentro da rede do  $\text{CeO}_2$ , já que  $\text{Zr}^{4+}$  tem um cristal com raio iônico

de 0,84 Å, que é menor que 0,97 Å para o  $Ce^{4+}$  em um mesmo quadro de coordenação (LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT, 2005).

Estudos recentes têm mostrado que o óxido de cério melhora a dispersão da fase ativa e que a adição de Zr melhora as propriedades redox, capacidade de armazenamento de oxigênio e a estabilidade térmica. Este, também, promove a reação de deslocamento gás-água, reforma a vapor, e as reações de oxidação de CO na reforma a vapor e na reforma oxidativa do etanol (SRISIRIWAT; THERDTHIANWONG; THERDTHIANWONG, 2009).

OVERBURY e colaboradores (1998) realizaram um estudo utilizando espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES na borda  $L_3$  do Ce com o intuito de investigar o comportamento redutivo de óxidos mistos de  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  e  $Rh/Ce_xZr_{1-x}O_2$  em uma mistura de 4%  $H_2$  em He. Neste estudo foi possível avaliar a influência da adição de zircônio na estrutura do  $CeO_2$  e a adição de ródio na redutibilidade do cério. Os autores evidenciaram que a adição de zircônio em todas as amostras promove uma melhora na redutibilidade do cério em temperaturas acima de  $327^\circ C$  e que as amostras que possuem teores de zircônio maiores ( $x \geq 0,7$ ) obtiveram uma redução muito maior quando comparada com o  $CeO_2$ . Este efeito foi atribuído a uma maior mobilidade de oxigênio na rede cristalina a qual está relacionada a alteração estrutural ocasionada pela inserção do zircônio na estrutura do  $CeO_2$ . Porém a adição de Zr não favorece a redução do cério para baixas temperaturas. Assim, na avaliação da adição de Rh, perceberam que o ródio em  $CeO_2$  facilita a assimilação de hidrogênio resultando em formação de hidroxila em temperaturas abaixo de  $327^\circ C$ . A Figura 2.4 mostra os espectros de XANES obtidos pelos autores para a amostra  $Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_2$  em diferentes temperaturas. Os autores constataram a mudança no estado de oxidação do cério de  $Ce^{+4}$  para  $Ce^{+3}$  devido ao desaparecimento dos picos B1 e C e o surgimento do pico B0 em um valor de energia um pouco menor do que o pico B1. Os autores também relatam que variação existente na intensidade do pico C pode estar relacionada a uma variação na espessura durante a preparação das amostras.



**Figura 2.4:** Espectros de XANES para a amostra  $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$  durante o processo de redução em várias temperaturas (OVERBURY et al., 1998).

ELTEJAEI e colaboradores (2012) avaliaram o efeito do suporte na reação de reforma seca do metano. Os autores prepararam catalisadores de níquel suportados em  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pelo método de impregnação seca e esses foram promovidos com diferentes teores de  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ . Eles observaram que o catalisador  $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  promovido com 5% em peso  $\text{CeZrO}_2$  e  $\text{Ni}/\gamma\text{-Alumina}$  exibiram as maiores atividades e relação  $\text{H}_2/\text{CO}$  desejada para a reforma seca. Assim, concluíram que os diferentes níveis de atividade dos catalisadores mostraram que a desempenho catalítico depende fortemente da natureza dos suportes. Os autores também evidenciaram que os catalisadores de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  suportados demonstraram maior redutibilidade e sítios básicos mais fortes na presença dos promotores  $\text{CeZrO}_2$  devido à maior basicidade do  $\text{MgAl}_2\text{O}_3$  quando comparado a  $\gamma\text{-Alumina}$ .

Com intuito de avaliar o desempenho de catalisadores de níquel suportados em óxidos mistos de cério zircônio na reforma a vapor do metano, LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2005) realizaram reações de reforma de metano na temperatura de 900 °C utilizando composições de suporte de  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  com  $x = 0,25, 0,5, 0,75, 1$  e o catalisador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nesta temperatura, os autores relataram que o catalisador que mostrou o melhor desempenho foi o  $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  em termos de atividade e estabilidade. Os autores constataram também que, por meio de experimentos de oxidação a temperatura programada, este apresentou uma maior resistência a formação de carbono comparado ao  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  quando ambos foram submetidos às mesmas condições operacionais como pode ser visto na Tabela 2.4.

**Tabela 2.4:** Dependência da relação de entrada H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> na formação da quantidade de carbono remanescente na superfície do catalisador (calculado pela produção de CO e CO<sub>2</sub> durante teste de TPO) (LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT, 2005).

H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub>	Total de formação de carbono (mono-camadas)	
	Ni/CeZrO <sub>2</sub>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0	1,29 <sup>a</sup> (1,31) <sup>b</sup>	2,35 (2,34)
0,2	0,47 (0,45)	2,26 (2,28)
0,4	0,39 (0,39)	1,97 (1,99)
0,6	0,21 (0,24)	1,66 (1,61)
0,8	0,11 (0,09)	1,33 (1,30)
1,0	~0(0,005)	0,79 (0,81)
2,0	~0(~0)	0,30 (0,27)
3,0	~0(~0)	~0 (0,01)

<sup>a</sup> Calculado usando produção de CO e CO<sub>2</sub> nos experimentos de oxidação a temperatura programada (TPO) com 10% oxigênio.

<sup>b</sup> Calculado pelo balanço de carbono no sistema.

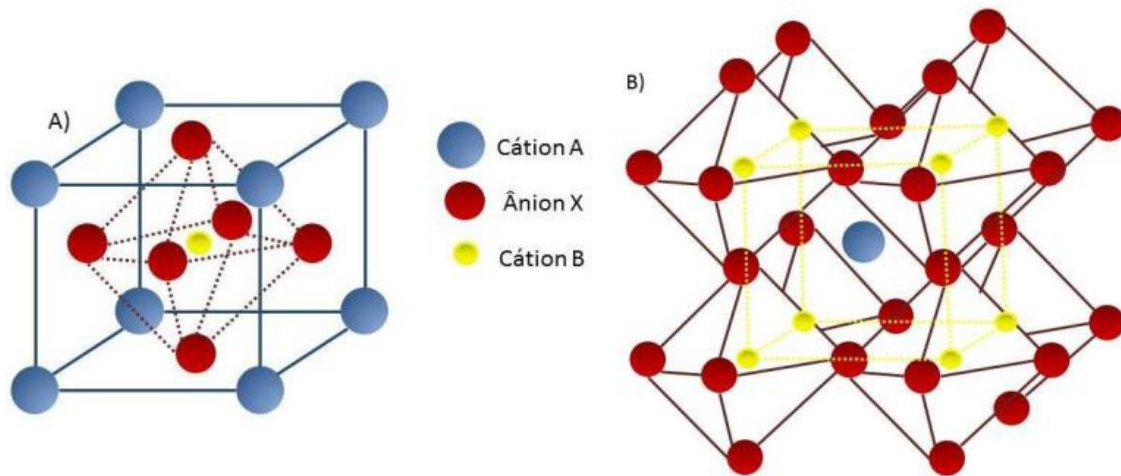
Sabe-se que as altas temperaturas no processo reacional podem levar à sinterização das partículas. Assim, neste trabalho foi relatada uma leve sinterização devido à elevada temperatura de 900°C e, conseqüentemente, uma leve desativação do sistema. Neste mesmo trabalho, realizou-se um estudo intrínseco da cinética de reação. Foi verificado que altas concentrações de hidrogênio tiveram um impacto fortemente negativo na velocidade de reação verificada para o catalisador Ni/CeZrO<sub>2</sub> quando comparada à do Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Isto pode estar relacionado a uma possível redução do CeZrO<sub>2</sub>. Assim, os autores pontuam que este efeito negativo poderia ser um dos principais problemas no que se refere a aplicação industrial do Ni/CeZrO<sub>2</sub>. Entretanto, o Ni/CeZrO<sub>2</sub> se apresentou como um bom catalisador na reação de reforma em termos de resistência à formação de carbono.

### 2.5.2. Perovskitas de Níquel

Catalisadores a base de níquel são amplamente usados para a bi-reforma uma vez que catalisadores a base de metais nobres são geralmente mais ativos, mas apresentam como desvantagem o alto custo relacionado ao processos. A estrutura perovskita vem sendo

estudada como precursora de catalisadores, visando melhorar a seletividade e a atividade das reações de reforma de diferentes hidrocarbonetos (PECCHI et al., 2008).

A Figura 2.5 mostra um esquema da estrutura ideal dos óxidos tipo perovskita. Esses materiais possuem uma fórmula molecular estrutural  $ABO_3$ , na qual o cátion A representa os metais alcalinos, alcalinos terrosos ou terras raras (La, Ba, Ca e Sr) e o cátion B os metais de transição (Ni, Co, Fe e Cu) (PECCHI et al., 2008). O metal presente na posição B é responsável pela formação do sítio ativo primário, enquanto que o elemento presente na posição A tem um forte efeito sobre a estabilidade e a atividade catalítica desse material (CHOI; MOON, 2009).



**Figura 2.5:** Estrutura cristalina ideal de uma perovskita  $ABX_3$ : (A) Cátion B no centro da célula e (B) Cátion A no centro da célula

Uma das maneiras de avaliar se as escolhas dos cátions A e B favorecem a formação da estrutura perovskita é através do cálculo do fator de tolerância, que é apresentado pela Equação 2.34. Quando esse fator é igual a 1,0 isso indica que é possível a formação da estrutura cúbica ideal. Porém, o valor dessa variável entre 0,8 e 1,1, poderá levar a formação da estrutura não ideal da perovskita (SOONGPRASIT et al., 2012).

$$\text{Fator de tolerância (t)} = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot r_B + r_O} \quad (2.34)$$

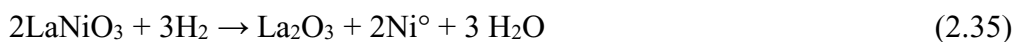
Na qual,

$r_A$  e  $r_B$  representam os raios iônicos dos cátions A e B

$r_O$  é o raio iônico do oxigênio

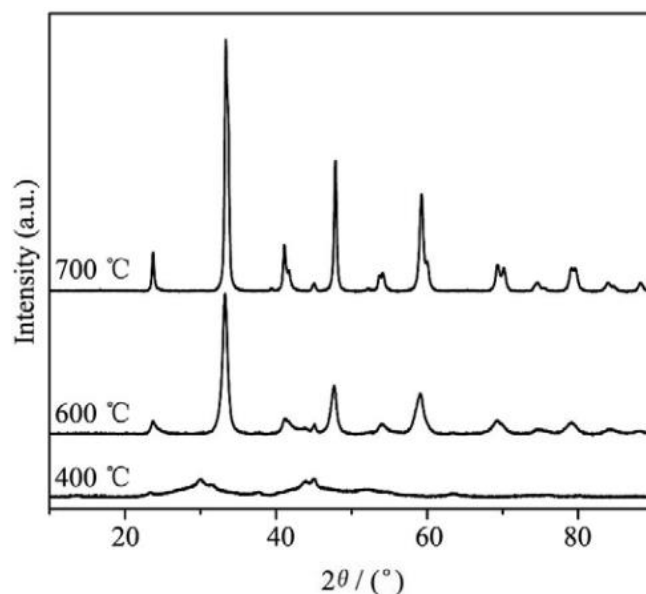
Em 1970, Meadowcroft estudou a redução eletroquímica de oxigênio utilizando catalisadores do tipo perovskita sendo este um dos primeiros a trabalhar com este tipo de catalisador. Porém, em 1972, que Voorhoeve e colaboradores constataram a alta atividade catalítica de óxidos para a oxidação heterogênea. Estas estruturas são caracterizadas pela grande quantidade de defeitos que podem-se aceitar em sua estrutura, com a possibilidade de controlar diferentes propriedades do estado sólido, originando interessantes propriedades catalíticas mediante as trocas na composição química (RODRIGUES,2007).

NORMAN e MORRIS (1999) mostraram que a estrutura (ANiO<sub>3</sub>) é uma das perovskitas mais estudadas. Quando essa estrutura passa por um tratamento em atmosfera redutora, ela é destruída e, assim, produz a fase ativa (Ni<sup>0</sup>) que fica depositada sobre o óxido A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esse efeito foi estudado por FIERRO et al., (1985) para a perovskita LaNiO<sub>3</sub> e é representado pela Equação 2.35. Segundo KHALESI et al., (2008) como os cátions B (níquel) estão bem distribuídos ao longo da estrutura perovskita, quando esta é destruída, esses cátions tornam-se partículas metálicas estáveis e bem dispersas.



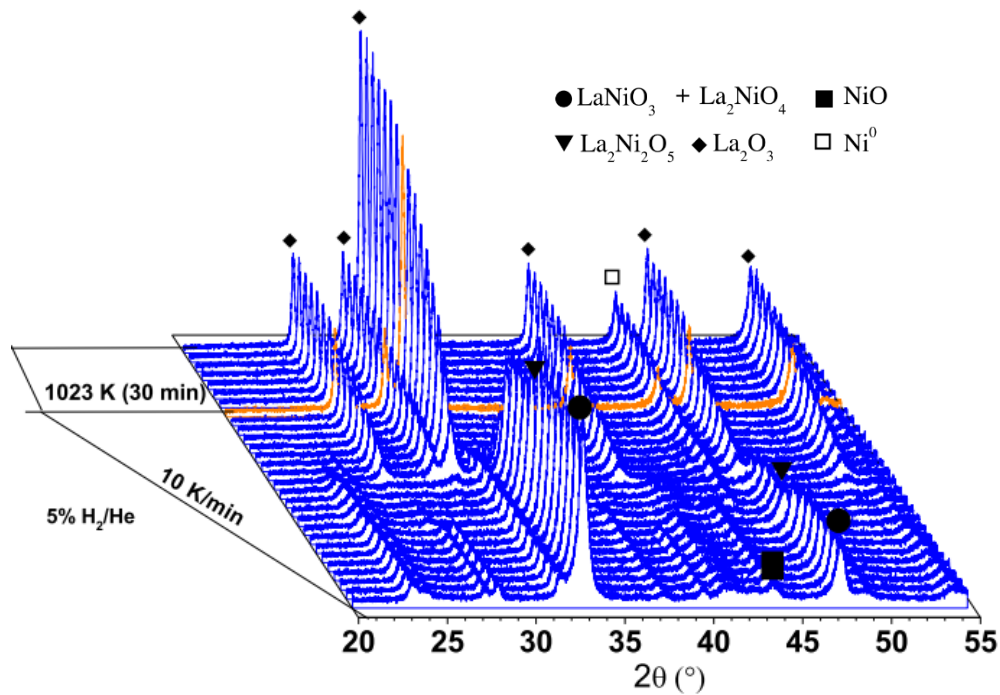
O precursor LaNiO<sub>3</sub> pode ser preparado por diferentes métodos, como por exemplo: síntese por combustão (CHEN et al., 2010), método de Pechini ou sol-gel, citrato amorfo e propionato (KURAS; ROUCOU; PETIT, 2007), co-precipitação, evaporação, etc. RIDA e colaboradores (2012) estudaram óxidos do tipo perovskita LaNiO<sub>3</sub> preparados pelo método citrato avaliando a formação do precursor em diferentes temperaturas de calcinação. Foram realizadas análises DRX com o intuito da identificação das fases presentes e, por meio dos resultados apresentados na Figura 2.6, constataram que, em 400°C, o material ainda era amorfo. Este fato está correlacionado com a incompleta decomposição da fase orgânica. Porém, quando a temperatura atingiu 600°C, pode-se perceber o surgimento de picos referentes à formação da fase do tipo perovskita LaNiO<sub>3</sub> com simetria romboédrica e grupo espacial R3m. Os autores, neste trabalho, concluíram que na síntese da LaNiO<sub>3</sub> pelo método modificado sol-gel Pechini, houve a formação do precursor como uma simples fase em temperaturas acima de 550°C se tornando estável em temperaturas de no mínimo 800°C.





**Figura 2.6:** Difratogramas das amostras do tipo  $\text{LaNiO}_3$  calcinadas em diferentes temperaturas RIDA et al. (2012).

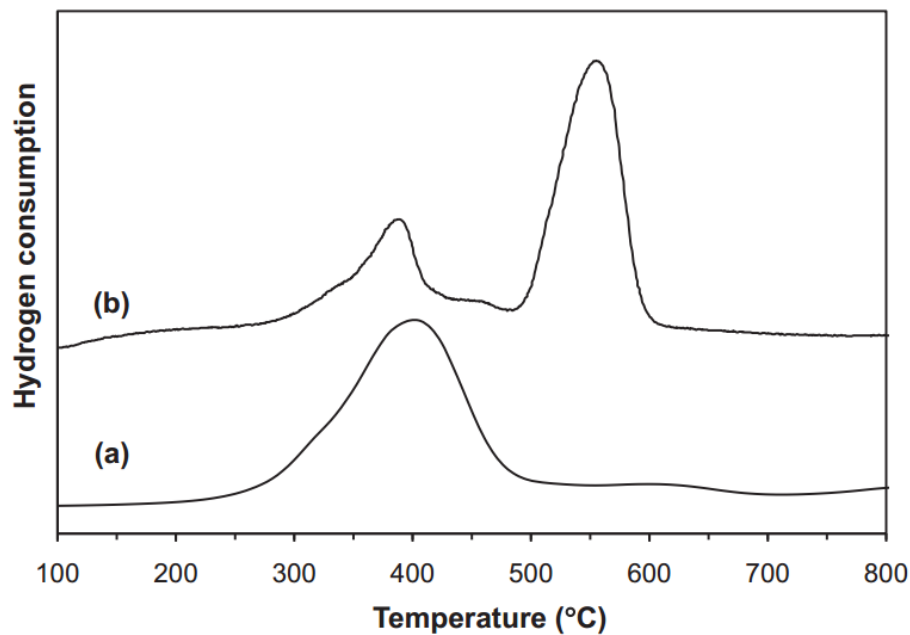
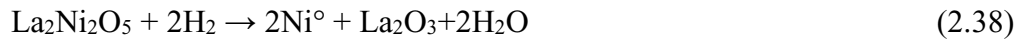
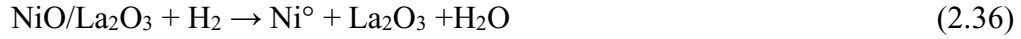
MARINHO e colaboradores (2016) realizaram estudos da reforma a vapor do etanol utilizando precursores do tipo perovskita  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$  preparados pelo método da combustão. Dentre as caracterizações presentes neste trabalho, têm-se a difração de raios-X *in situ* realizada durante o processo de redução em uma mistura de 5%  $\text{H}_2/\text{He}$  da temperatura ambiente até  $750\text{ }^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Por meio do resultado apresentado na Figura 2.7, os autores somente perceberam mudança nos difratogramas na temperatura acima de  $98\text{ }^\circ\text{C}$ . Em  $323\text{ }^\circ\text{C}$ , observaram-se uma leve mudança nos picos referentes a fase  $\text{LaNiO}_3$  para posições  $2\theta$  sugerindo a formação da fase  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  correspondendo a redução do  $\text{Ni}^{+3}$  da estrutura perovskita para  $\text{Ni}^{+2}$ . Nessa estrutura preparada pelos autores, notaram que a presença de óxido de níquel e os picos referentes a esta fase não foram observados na temperatura de  $273\text{ }^\circ\text{C}$ . Na temperatura de  $498\text{ }^\circ\text{C}$ , houve o surgimento dos picos referentes ao níquel metálico e o desaparecimento dos picos referentes às fases  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  e  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Na temperatura de redução ( $750\text{ }^\circ\text{C}$ ) observaram somente os picos referentes à fase metálica Ni e óxido de lantânio.



**Figura 2.7:** Perfis de difração de raios-X obtidos para a amostra  $\text{LaNiO}_3$  durante o processo redução (MARINHO et al., 2016).

MANEERUNG e colaboradores (2011) sintetizaram catalisadores de Ni suportados em  $\text{La}_2\text{O}_3$  e catalisadores do tipo perovskita  $\text{LaNiO}_3$  utilizando o método sol-gel calcinando-os na temperatura de  $850^\circ\text{C}$ . Os autores compararam os dois tipos de catalisadores na reação de decomposição do metano nas temperaturas de  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ . Observaram que a perovskita  $\text{LaNiO}_3$  apresentou as seguintes vantagens: habilidade de alcançar altas conversões de  $\text{CH}_4$  em elevadas temperaturas, não apresentar significativas desativações e a eficiência em manter atividade catalítica ao longo do tempo de reação devido à formação de nanotubos de carbono mesmo em altas temperaturas. Já para o catalisador  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ , houve a formação de nanotubos de carbono encapsulantes na temperatura de  $650^\circ\text{C}$  o que ocasionou uma rápida desativação do catalisador. Dentre as caracterizações realizadas neste trabalho, encontra-se a redução a temperatura programada (TPR) utilizando uma concentração de 5%  $\text{H}_2$  em nitrogênio. A Figura 2.8 apresenta os perfis de redução para ambas as amostras sintetizadas. Para o perfil (a) correspondente ao catalisador  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ , os autores observaram somente um pico compreendido nas temperaturas entre  $300$  e  $500^\circ\text{C}$ . Eles atribuem este primeiro pico à redução da fase amorfa do  $\text{NiO}$  a partícula metálica de  $\text{Ni}^0$  conforme a reação representada pela Equação 2.36. No perfil (b) correspondente à perovskita  $\text{LaNiO}_3$ , o resultado obtido foram dois principais picos na faixa de temperatura de  $300^\circ\text{C}$  a  $450^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ ,

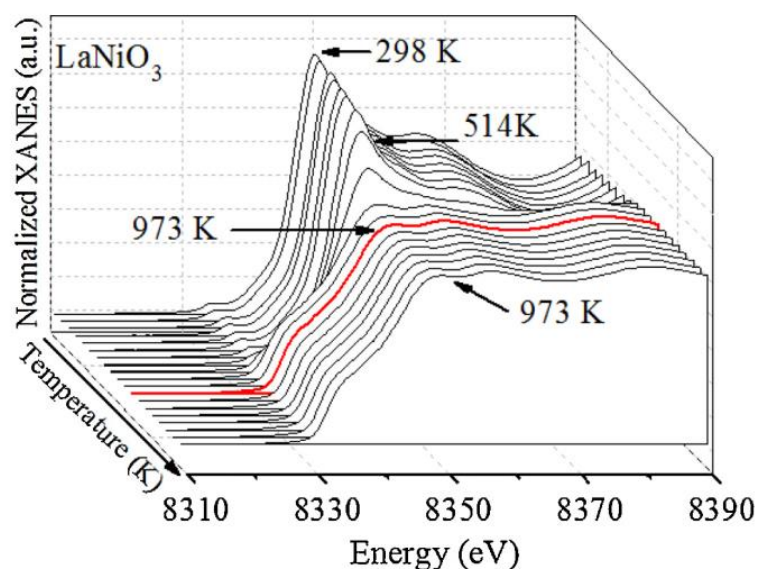
respectivamente. Estes dois picos, conforme mencionado pelos autores, seguem duas transições de fases associadas as reações representadas pelas equações 2.37 e 2.38.



**Figura 2.8:** Perfis de TPR de (a) Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (b) Perovskita LaNiO<sub>3</sub> (MANEERUNG; HIDAJAT; KAWI, 2011).

Os autores afirmam que o primeiro pico representa a redução dos átomos de Ni do estado Ni<sup>+3</sup> presentes na estrutura LaNiO<sub>3</sub> para o estado Ni<sup>+2</sup> presentes na fase intermediária La<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O segundo pico na alta temperatura foi atribuído à redução do Ni<sup>+2</sup> para partículas metálicas de Ni<sup>0</sup> dispersas sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como conclusão referente aos resultados de TPR, os autores verificaram que a perovskita LaNiO<sub>3</sub> possui uma menor redutibilidade quando comparada ao Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> revelando assim que existe uma interação mais forte entre os átomos de níquel e o lantânio dentro da estrutura perovskita. Segundo os autores, essa forte interação impede a aglomeração das partículas de metálicas de níquel, o que resulta em alta dispersão dessas sobre o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Com o intuito de investigar o estado oxidativo do níquel durante o processo de redução, SILVA e colaboradores (2017) realizaram análises XANES *in situ* na borda K do níquel para catalisadores do tipo perovskita  $\text{LaNiO}_3$  preparadas por precipitação e perovskita dopada com cério. As condições de redução adotadas foram o uso de uma mistura de 5% de  $\text{H}_2/\text{He}$  e aquecimento da temperatura ambiente até  $700^\circ\text{C}$ , com rampa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . O espectro XANES referente ao catalisador  $\text{LaNiO}_3$  é apresentado na Figura 2.9. Os autores observaram que a redução do precursor  $\text{LaNiO}_3$  iniciou a partir de  $241^\circ\text{C}$  conforme mostrado no decaimento da intensidade do pico principal (8351 eV). Em  $700^\circ\text{C}$ , o perfil dos espectros apresentado pela amostra se assemelhou ao perfil referente ao níquel metálico. Assim, nesta temperatura, o catalisador encontra-se completamente reduzido, conforme concluíram os autores.



**Figura 2.9:** Espectros XANES na borda K do níquel durante o processo de redução do catalisador  $\text{LaNiO}_3$  (SILVA et al., 2017).

## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. Reagentes Utilizados

Preparação dos Catalisadores:

Nitrato de lantânio hexa-hidratado –  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec) – 99%

Nitrato de níquel hexa-hidratado –  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec) – 97%

Nitrato amoniacal de cério –  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$  (Aldrich) – 99%

Nitrato de zircônio hidratado –  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  (Aldrich) – 99%

Ácido Cítrico P.A. (Dinâmica) – 99,5%

Etileno Glicol P.A. (Dinâmica) – 99,5%

Reagentes para pré-tratamento do catalisador e para os testes catalíticos:

Hidrogênio (99,999%) - IBG – Gases Especiais

Dióxido de Carbono (99,8%) – White Martins

Metano (99,995%) - Linde Gases Brasil

Argônio (99,999%) – White Martins

### 3.2. Síntese dos Catalisadores

Neste trabalho, óxidos precursores tipo perovskita  $\text{LaNiO}_3$  foram sintetizados pelo método sol-gel ou citrato modificado (PECHINI,1967) e os óxidos mistos de  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  foram preparados pela técnica de precipitação sendo essa a mesma utilizada por Hori e colaboradores (1998).

#### 3.2.1. Preparação dos suportes

Os suportes  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x= 1; 0,75; 0,5$ ) foram preparados utilizando como precursor de cério, o  $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  e como precursor de zircônio, o  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ . O procedimento experimental para a preparação dos óxidos mistos de cério-zircônio tem por princípio

adicionar um excesso de hidróxido de amônio a uma solução aquosa dos precursores de cério e zircônio. Durante a etapa de adição do  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a solução dos precursores permaneceu sob agitação constante. Em seguida, o precipitado foi lavado com água deionizada, até total eliminação do hidróxido de amônio, e calcinado em mufla pré-aquecida a  $800^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Os cálculos referentes a preparação do suporte encontram-se no ANEXO A.

### 3.2.2. Preparação Perovskita

Para a preparação da perovskita, utilizou-se o método Sol-gel ou citrato em que quantidades estequiométricas de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidas em água deionizada para obter soluções 1,0 mol/L. Em seguida, o suporte já preparado foi adicionado e a mistura homogeneizada a  $60^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Após esse tempo, adicionou-se uma solução contendo ácido cítrico e etilenoglicol na proporção de 1:1:1 (ác. cítrico: etilenoglicol: soma n° mols dos nitratos) para que houvesse a completa complexação mantendo-se a agitação e o aquecimento, até que a mistura formasse uma solução viscosa, com aparência visual de gel, ponto no qual foi eliminada a maior quantidade de água. Após 4 horas de agitação vigorosa a temperaturas entre  $60^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$ , a água do material viscoso obtido foi levemente evaporada em estufa a  $120^\circ\text{C}$ , por 12 horas (PECHINI, 1967). Neste período, ocorreu a formação de um material de aparência esponjosa que foi desaglomerado e triturado. Assim, o material resultante foi submetido a aquecimento em mufla ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) até  $450^\circ\text{C}$  por 4 horas sob fluxo de ar, e calcinado em mufla a  $800^\circ\text{C}$  por 10 horas com taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  (LIMA et al. 2006). Foram preparados catalisadores com teor de 30% de  $\text{LaNiO}_3$  suportados em  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 1; 0,75; 0,5$ ) bem como  $\text{LaNiO}_3$  sem suporte para efeito comparativo. Nos catalisadores suportados, o teor de 30% foi escolhido afim de se obter 8% de níquel como fase ativa. Os cálculos referentes a preparação da perovskita  $\text{LaNiO}_3$  encontram-se no ANEXO B.

### 3.3. Caracterização dos catalisadores

As seguintes técnicas de caracterização foram utilizadas: difração de raios-X (DRX), DRX *in situ*, medida da área específica pela teoria desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (área BET), redução a temperatura programada (TPR), espectroscopia de absorção de raios X na região XANES na borda do K do níquel e na borda  $L_3$  do cério.

### 3.3.1. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X, em planos de distância reticular “d”, obedece à condição de reflexão de Bragg:

$$\lambda = 2*d*\text{sen}(\theta) \quad (3.1)$$

Na qual:

$\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X;

$\theta$  é o ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração.

A equação de Bragg é a base para avaliar espectros de difração. O ângulo é diretamente determinado da análise e o valor correspondente à distância interplanar “d”, calculado pela Equação 3.1.

A técnica de difração de raios X é adequada para calcular o tamanho dos cristais na faixa de 3 – 50 nm. A precisão na determinação do tamanho do cristal não pode ser superestimada, uma vez que a influência de fatores como a forma e distribuição de tamanho das partículas limitam a precisão da análise em torno de 15%.

Para a análise de difração utilizou-se um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  e comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 1,540 Å e filtro de níquel a 30 kV e 30 mA. Esta técnica foi utilizada no presente trabalho com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes, verificando se houve a formação de uma solução sólida nas amostras compostas pelo óxido misto de cério-zircônio e na formação da estrutura do tipo perovskita. Os experimentos foram realizados usando varredura entre  $2\theta = 10^\circ$  e  $80^\circ$ , com um passo de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem de 1 segundo por passo. Estas análises foram feitas no laboratório multiusuário situado no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### 3.3.2. Área superficial específica (Área BET)

A adsorção de nitrogênio é utilizada para calcular a área superficial específica dos catalisadores obtidos. Baseando-se na conhecida teoria de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) é possível estimar o número de moléculas requeridas para cobrir a superfície do sólido

adsorvente com uma monocamada de moléculas ( $N_m$ ) de nitrogênio. Multiplicando  $N_m$  pela área do corte transversal de uma molécula de nitrogênio tem-se a área de superfície da amostra.

A teoria do método B.E.T. relaciona a pressão relativa do Nitrogênio ( $P/P_0$ ) com o volume necessário para recobrir a superfície com uma camada de Nitrogênio ( $V_M$ ). A equação 3.2 é denominada equação de BET, na qual  $C$  é uma constante relacionada exponencialmente aos calores de adsorção e liquefação do gás.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C * V_M} + \left[ \frac{(C - 1)}{C * V_M} \right] \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (3.2)$$

Conhecendo-se o valor de  $V_M$ , a área superficial específica da amostra pode ser calculada pela equação 3.3, na qual  $V$  é o volume molar do  $N_2$ ,  $\alpha$  a área de projeção da molécula de  $N_2$  ( $16 \text{ \AA}^2$ ),  $N_A$  número de Avogadro e  $M$ , a massa da amostra.

$$S = \frac{V_M * \alpha * N_A}{V * M} \quad (3.3)$$

As medições da área B.E.T. dos catalisadores calcinados foram realizadas no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT – RJ). Antes da realização das medidas, as amostras foram levadas à estufa por 12 horas a  $100^\circ\text{C}$ . As isotermas de adsorção foram medidas a  $-196^\circ\text{C}$ , usando nitrogênio com 99,995% de pureza e hélio como gás de arraste. As áreas superficiais 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 (TPR)

O fundamento da redução à temperatura programada (TPR) está em reduzir espécies presentes em um sólido por meio da passagem, através deste, de uma mistura gasosa redutora (normalmente  $H_2$  diluído em um gás inerte) associada a um regime de aquecimento programado. As medidas de TPR foram realizadas em um reator de quartzo acoplado a um detector de condutividade térmica e operada a pressão atmosférica. O reator foi aquecido por um forno de cerâmica, circundado por uma resistência elétrica ligada a um controlador de



temperatura. A massa de catalisador utilizada em cada análise foi de aproximadamente 50 mg. As amostras foram submetidas à redução a temperatura programada (TPR), utilizando uma mistura de 2,010% de hidrogênio em argônio, a uma vazão de 30 mL/min. A temperatura foi aumentada gradativamente a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 1000 °C, permanecendo constante por 30 min. O consumo de hidrogênio foi monitorado durante o aumento de temperatura por meio de um detector de condutividade térmica. Para a determinação da quantidade de H<sub>2</sub> consumida pelo catalisador, foi feita a redução a temperatura programada do CuO e, pela área obtida, realizou-se o cálculo do consumo de hidrogênio sendo usado como fator de calibração. As análises de TPR foram realizadas no Laboratório de Processos Sustentáveis da Faculdade de Engenharia Química – UFU.

### 3.3.4. Difração de raios X *in situ*

As análises de DRX *in situ* foram realizadas para acompanhar as modificações de fases durante o processo de redução e reação da bi-reforma do biogás. Essas análises foram efetuadas usando um difratômetro (Huber) da linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) instalado na cidade de Campinas/SP. A radiação CuK $\alpha$  e a energia utilizados para as análises foram, respectivamente, de 1,540 Å e 8 keV. A região de interesse explorada foi de 2 $\theta$  compreendido entre 24° e 57°, região do pico do níquel metálico de acordo com as fichas cristalográficas do ICSD. Para a varredura foi utilizado um passo de 0,003° e 1s de contagem.

As amostras já calcinadas foram maceradas e uniformemente colocadas no porta-amostra. A amostra foi, então, acoplada a um forno com temperatura programável. Para o processo de redução utilizou-se uma atmosfera com 5% H<sub>2</sub>/He (100 mL min<sup>-1</sup>) com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 700 °C permanecendo nesta temperatura por 1 h. Em seguida, a amostra foi aquecida até temperatura de reação de 800°C sob fluxo de hélio. Na etapa de reação foi alimentada uma mistura de 75 mL min<sup>-1</sup> de metano (mistura de 20% CH<sub>4</sub>/He), 25 mL min<sup>-1</sup> de dióxido de carbono (mistura de 20% CO<sub>2</sub>/He), 72 mL min<sup>-1</sup> de He no saturador a 50°C para arraste de 10 mL min<sup>-1</sup> de água, totalizando um fluxo total de 182 mL min<sup>-1</sup> e uma relação CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub> de 3:2:1, permanecendo nesta temperatura por 60 minutos.

Os difratogramas foram usados para determinar o tamanho médio das partículas de níquel, através do alargamento do pico de difração situado em 2 $\theta$  = 44,2° e a meia altura ( $\beta$ ), pela equação de Scherrer (equação 3.4):

$$d(nm) = \frac{0,1 * K * \lambda}{(\beta * \cos(\theta))} \quad (3.4)$$

Na qual:

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada (CuK $\alpha$  – 1,540 Å);

K é a constante que depende do instrumento e do método empregado para o cálculo de  $\beta$ . Neste caso, K = 0,9.

O cálculo de dispersão do níquel metálico foi realizado mediante a equação 3.5 apresentada a seguir.

$$D_{Ni} = \frac{3 * MW_{Ni}}{N_A * r_p * A_{Ni} * \rho_{Ni}} \quad (3.5)$$

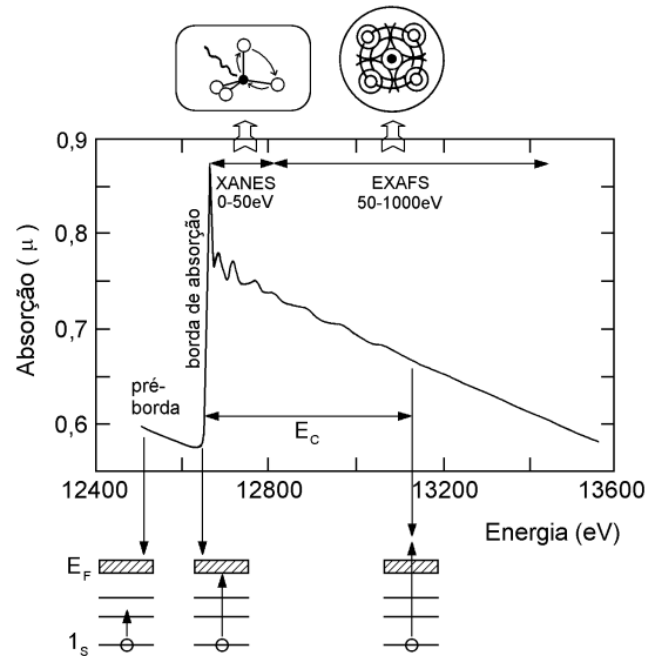
na qual MW é a massa molecular do níquel (58,6934 g/mol), N<sub>A</sub> o número de Avogadro (6,022\*10<sup>23</sup>), r<sub>p</sub> o raio da partícula do níquel metálico,  $\rho_{Ni}$  a densidade do níquel (8908000 g/m<sup>3</sup>) e A<sub>Ni</sub> área do átomo de níquel metálico (4,831\*10<sup>-20</sup>).

### 3.3.5. Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS)

Um espectro de absorção de raios X fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que o processo básico de XAS consiste na excitação dos elétrons localizados em níveis 1s ou 2p através da absorção de raios X. O espectro XAS, ilustrado na Figura 3.1, pode ser descrito dividindo-o em três regiões principais:

- i.) Região de pré-borda (pre-edge): refere-se a transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições têm poucas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição extra do pico depende de detalhes do estado de oxidação, sítio de simetria e da natureza de ligação;

- ii.) Borda de adsorção (edge): região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor;



**Figura 3.1:** Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro (MAZALI, 1998).

- iii.) Transições para o estado do contínuo: correspondem à absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado do contínuo, não localizados no átomo absorvedor e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética. Esta região é subdividida em:
- a. Região de XANES (X-ray absorption near edge structure): região que está compreendida na faixa de até 50eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região na qual o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu caminho livre médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o

estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor.

- b. Região de EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure): a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves de absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis.

### 3.3.6. XANES – Metodologia Redução e Reação

Os experimentos na região de XANES na borda  $L_3$  do Ce foram realizados na linha de luz D06A-DXAS (Espectroscopia de absorção de raios X dispersivo) e na região XANES na borda K do Ni foram realizados na linha de luz D08B-XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) em Campinas – SP. Um monocromador Si (1 1 1) foi utilizado para selecionar o feixe de raios X da luz síncroton produzido pelo anel de 1,37 GeV e uma corrente máxima de 200 mA. Os espectros na borda  $L_3$  do Ce foram coletados no modo transmissão na faixa de energia de fótons, entre 5700 e 5800 eV e na borda K do Ni a faixa situou-se entre 8320 e 8370 eV. As amostras oxidadas foram aquecidas sob fluxo de 5%  $H_2$  em He (fluxo total 100 mL/min) e sob aquecimento da temperatura ambiente até 700°C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Os espectros na região de XANES na borda  $L_3$  do Ce e na borda K do Ni foram coletados *in situ* em ambas as linhas de luz. Após a redução, os catalisadores foram aquecidos a 800 °C sob fluxo de He com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Nesta temperatura, virou-se a válvula de by-pass e o reator foi isolado. Assim, foi usada a mesma composição da mistura reacional utilizada nas análises de DRX *in situ*. Primeiramente, a composição da corrente reacional foi estabilizada e após este tempo, virou-se a válvula para a posição forno de forma que a mistura reacional entrasse em contato com a amostra, iniciando o processo reacional. Decorrida uma hora de reação, o sistema foi resfriado ao fluxo de He da temperatura de 800 °C até a temperatura ambiente.

### 3.3.7. Tratamento de Dados – XANES

O tratamento dos dados de XANES foi realizado com a utilização do software livre ATHENA (realiza a maioria das funções para a simulação dos dados como adição de espectros, remoção de background, transformadas de Fourier, etc.) desenvolvido pelo Consórcio para Fontes de Radiação Avançadas (CARS sigla em inglês) na Universidade de Chicago (REHR et al., 1991; REHR and ALBERS, 1990). A normalização dos espectros foi feita subtraindo-se uma reta da pré-borda e multiplicando todo o espectro com o intuito de que as oscilações ocorressem em torno de um eixo normalizado.

De acordo com Ávila-Neto (2012), os espectros de XANES coletados após os processos de redução e reação devem ser tratados de forma a representarem combinações lineares dos espectros de referências. Desta forma, o coeficiente de absorção de uma determinada amostra na energia  $i$  ( $\hat{\mu}_i^A$ ) é representado pela soma dos coeficientes de absorção das referências  $j$  na mesma energia  $i$  obtidas experimentalmente ( $\hat{\mu}_{i,j}^R$ ) multiplicadas por suas respectivas contribuições ( $\beta_j$ ), acrescido de um erro, como é demonstrado na Equações (3.6 e 3.7).

$$\hat{\mu}_i^A = \sum_{j=1}^{N_R} \beta_j \hat{\mu}_{i,j}^R + \varepsilon_i \quad E_0 - 14 \text{ eV} \leq i \leq E_0 + 36 \text{ eV} \quad (3.6)$$

$$\beta_{N_R} = 1 - \sum_{j=1}^{N_R-1} \beta_j \quad (3.7)$$

Os coeficientes de cada espectro de absorção foram determinados utilizando-se o método dos mínimos quadrados, de acordo com as Equações (3.8 e 3.9). A avaliação da qualidade das regressões lineares foi feita analisando o valor do fator R, e quanto menor este valor, melhor a qualidade do ajuste, Equação (3.10).

$$L = \sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} \varepsilon_i^2 = \sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} \left( \mu_i^A - \sum_{j=1}^{N_R} \beta_j \mu_{i,j}^R \right)^2 \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \beta_j} = 0 \quad (3.9)$$

$$R = \frac{\sum_{i=E_0-14}^{E_0} (\mu_i^A - \hat{\mu}_i^A)^2}{\sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} (\mu_i^A)^2} \quad (3.10)$$

Todas as Equações e variáveis descritas neste trabalho para o tratamento de dados de XANES foram detalhadas no trabalho de Ávila-Neto (2012).

### 3.4. Metodologia - Testes catalíticos

As reações de bi-reforma foram conduzidas em uma unidade multipropósito acoplada a um sistema de entrada de gases (H<sub>2</sub> (hidrogênio), CH<sub>4</sub> (metano), CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), O<sub>2</sub> (oxigênio), Ar (argônio)) do Laboratório de Processos Sustentáveis da Universidade Federal de Uberlândia. A unidade é composta por controladores de vazão e de temperatura, termopares, sistema de bombeamento e evaporação de água (bomba isocrática e evaporador com resistência). Para o aquecimento do reator tubular de leito fixo de quartzo foi utilizado um forno de cerâmica dotado de sistema de aquecimento. A unidade ainda é acoplada a um cromatógrafo gasoso marca Shimadzu, modelo GC-2014 com um detector de condutividade térmica (TCD – *Thermal Conductivity Detector*) e coluna Carboxen-1010 Plot com o objetivo de identificar e quantificar os produtos do processo de reforma.

Para os testes catalíticos foi utilizado um reator tubular de leito fixo de quartzo sob pressão atmosférica, utilizando 5 mg de catalisador LaNiO<sub>3</sub> e 45 mg de diluente e 16,6 mg de catalisador LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> e 45 mg de diluente, garantindo uma melhor homogeneização do leito. Antes da etapa de reação foi realizada a etapa de redução (ativação) da amostra, mediante uma rampa de aquecimento linear de 10 °C min<sup>-1</sup>, temperatura de 700 °C, sob fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> puro, permanecendo nesta temperatura por um período de 60 minutos. Após a etapa de redução foi realizado o processo de purga com a passagem de gás argônio (30 mL min<sup>-1</sup>) na mesma temperatura de redução por 30 minutos com o objetivo de retirar o excesso de hidrogênio de sua superfície. A etapa de comparação dos catalisadores sintetizados foi realizada com uma razão molar de CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub> igual a 3:2:1, com vazão total de 100 mL min<sup>-1</sup>, sendo: 45 mL min<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub>, 15 mL min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>, 30 mL min<sup>-1</sup> de vapor injetado no

sistema por bomba isocrática (0,022 mL min<sup>-1</sup> de água no estado líquido) através de um evaporador (150 °C) e 10 mL min<sup>-1</sup> de argônio para a bi-reforma a 800 °C.

Os testes catalíticos avaliando o efeito de adição de água foram feitos utilizando 16,6 mg do precursor LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> com fluxos reacionais de 45 mL min<sup>-1</sup> CH<sub>4</sub>, 30 mL min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>, 15 a 45 mL min<sup>-1</sup> de vapor de H<sub>2</sub>O e 10 mL min<sup>-1</sup> de argônio resultando em uma razão molar de 3CH<sub>4</sub>:2CO<sub>2</sub>:XH<sub>2</sub>O com X = 1;2;3. Posteriormente, realizou-se a comparação entre o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o precursor LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>. Nestes testes, as condições de reforma seca com fluxos de 45 mL/min de CH<sub>4</sub>, 30 mL/min de CO<sub>2</sub>, 30 mL/min de argônio foram alternadas com reações de bi-reforma com relação molar de 3CH<sub>4</sub>:2CO<sub>2</sub>:3H<sub>2</sub>O com fluxos de 45 mL/min CH<sub>4</sub>, 30 mL/min de CO<sub>2</sub>, 45 mL/min de vapor de água e 30 mL/min de argônio e reação de bi-reforma com relação molar de 3CH<sub>4</sub>:2CO<sub>2</sub>:6H<sub>2</sub>O = 45 mL/min CH<sub>4</sub>, 30 mL/min de CO<sub>2</sub>, 90 mL/min de vapor de água e 30 mL/min de argônio.

As variáveis tempo e temperatura para o processo de redução foram escolhidas mediante análises realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na linha de luz D10B-XPD onde foi possível observar que todas as mudanças na estrutura das amostras (mudança no estado de oxidação do Ni) ocorreram nestes intervalos.

O cálculo das frações molares em base seca na fase gasosa do processo de reforma, a conversão do metano e dióxido de carbono mostrados nas Equações (3.11), (3.12) e (3.13), respectivamente:

$$y_i = \frac{n_i}{(\sum_{j=1}^N n_j)} \quad (3.11)$$

$$\%CH_4 = \frac{((nCH_4)_{entrada} - (nCH_4)_{saída}) \times 100}{(nCH_4)_{entrada}} \quad (3.12)$$

$$\%CO_2 = \frac{((nCO_2)_{entrada} - (nCO_2)_{saída}) \times 100}{(nCO_2)_{entrada}} \quad (3.13)$$

nas quais:

$n_i$  e  $n_j$  são os números de mols em base seca na fase gás das espécies  $i$  e  $j$  no fluxo de saída do reator, sendo as espécies: H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>.

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização dos catalisadores

#### 4.1.1. Área Específica (BET)

Com o intuito de avaliar a influência do suporte nos catalisadores, as medidas das áreas específicas para os catalisadores e suportes sintetizados foram obtidas pelo método BET, e os valores encontram-se na Tabela 4.1. Pode-se observar que tanto a perovskita pura quanto o suporte de óxido de cério apresentaram áreas específicas muito baixas (abaixo de 5 m<sup>2</sup>/g). Isso provavelmente ocorreu devido à alta temperatura de calcinação utilizada durante a síntese dessas amostras. No entanto, como esses catalisadores foram preparados para serem utilizados na bi-reforma do biogás a 800 °C, decidiu-se utilizar essa temperatura de calcinação elevada. Esse resultado é similar aos previamente reportados na literatura para ambos os suportes (DE LIMA et al., 2010; LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT, 2005; ROH et al., 2001; SILVA et al., 2017). Comparando as áreas específicas dos suportes a base de cério, observa-se uma diferença notável entre as áreas obtidas uma vez que a adição do zircônio aumentou a área específica dos suportes concordando com os resultados reportados na literatura por DE LIMA; ASSAF (2007), FORNASIERO et al. (1996) e HORI et al. (1998).

**Tabela 4.1:** Valores de área específica obtidas pelo método de BET.

Amostra Calcificada	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
CeO <sub>2</sub>	3
Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	25
Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	28
LaNiO <sub>3</sub>	1
LaNiO <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>	2
LaNiO <sub>3</sub> /Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	13
LaNiO <sub>3</sub> /Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	14

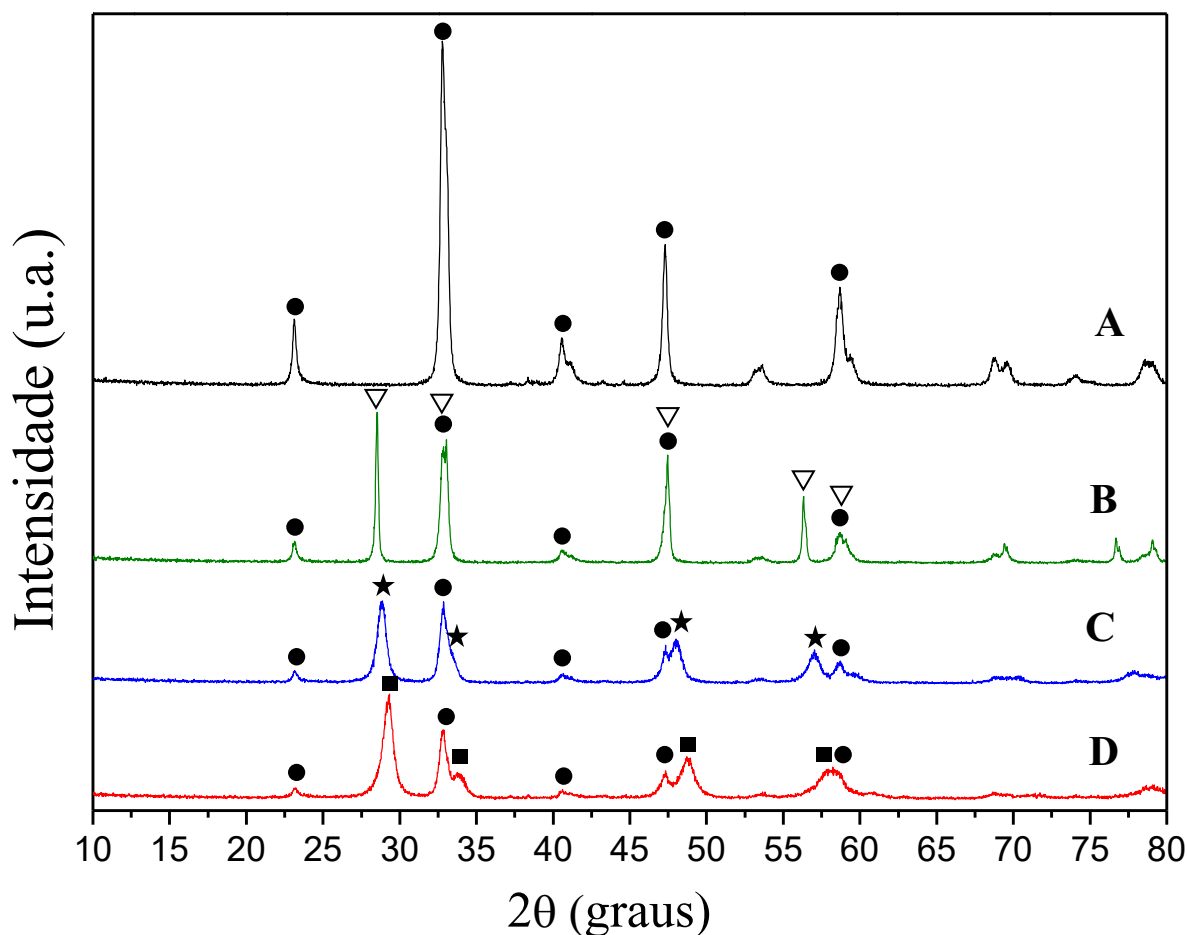
Sabe-se que precursores do tipo perovskita apresentam como característica áreas superficiais baixas (menores 5 m<sup>2</sup>/g) o que pode ser constatado no resultado apresentado pela perovskita não suportada sintetizada neste trabalho (CONWAY; GREIG; THOMAS, 1992;



RIVAS et al., 2008; VALDERRAMA et al., 2005). Assim, evidenciou-se que a adição dos suportes no momento da preparação perovskita provocou uma diminuição na área superficial dos mesmos devido à presença da  $\text{LaNiO}_3$  na amostra.

#### 4.1.2. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas referentes aos precursores sintetizados neste trabalho. No perfil A, obtido para a amostra  $\text{LaNiO}_3$ , observa-se os picos relativos às difrações mais características da estrutura do tipo perovskita que estão localizadas nos valores  $2\theta = 23,12^\circ[012]$ ,  $32,78^\circ[110]$ ,  $32,98^\circ[104]$ ,  $40,56^\circ[202]$ ,  $47,30^\circ[024]$ ,  $58,70^\circ[214]$ . Estes picos estão perfeitamente indexados à estrutura cristalina romboédrica com base hexagonal (grupo espacial R -3 c H), de acordo com o índice cristalográfico ICSD 84933.



**Figura 4.1:** Difratogramas dos catalisadores tipo perovskitas (A)  $\text{LaNiO}_3$ ; (B)  $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$ ; (C)  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ ; (D)  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ . Legenda dos símbolos: (●)  $\text{LaNiO}_3$ ; (▽)  $\text{CeO}_2$ ; (★)  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ; (■)  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$

Os perfis B, C e D apresentam os perfis de difração de raios X para as amostras de perovskitas suportadas em óxidos de cério,  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  e  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ . No Perfil B, obtido para o precursor  $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$ , pode-se observar picos de maior intensidade nos valores localizados em  $2\theta = 28,52^\circ$ [111],  $33,04^\circ$ [200],  $47,48^\circ$ [220] e  $56,32^\circ$ [311]. Estes picos representam o óxido de cério com uma estrutura cúbica (grupo espacial Fm  $-3m$ ) de acordo com a ficha cristalográfica ICSD 72155. Além disso, é possível observar que a adição do suporte na etapa anterior à complexação da perovskita, não alterou os picos característicos de formação da estrutura cristalina tanto da perovskita quanto do suporte  $\text{CeO}_2$ . Isso foi observado não só para a amostra  $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$ , como também para os outros precursores  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  e  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ .

Para os catalisadores suportados em óxidos mistos de cério-zircônio, além dos picos relativos à estrutura perovskita, houve um deslocamento dos picos principais de ceria. Não foram observados picos relacionados a fase zircônia. O catalisador suportado em  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  apresentou um deslocamento de  $2\theta = 28,52^\circ$  para  $2\theta = 28,88^\circ$  e de  $2\theta = 33,04^\circ$  para  $2\theta = 33,46^\circ$ . HORI et al. (1998) estudaram o efeito da adição de  $\text{ZrO}_2$  na estrutura do  $\text{CeO}_2$  e os autores obtiveram resultados similares referentes ao deslocamento do pico devido a adição de  $\text{ZrO}_2$ . Os autores atribuíram este deslocamento como indicativo de formação de uma solução sólida de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  com simetria cúbica.

O catalisador suportado em  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  apresentou um deslocamento de  $2\theta = 28,52^\circ$  para  $2\theta = 29,32^\circ$  e de  $2\theta = 33,04^\circ$  para  $2\theta = 33,74^\circ$  e estes deslocamentos foram também similares aos obtidos por FORNASIERO et al., (1996) e HORI et al. (1998) para este mesmo suporte. Estes resultados indicam a presença de uma única fase cúbica, mas que uma pequena quantidade de fase tetragonal possa estar presente na estrutura cristalina formada.

#### 4.1.3. DRX *in situ* – Redução/Reação

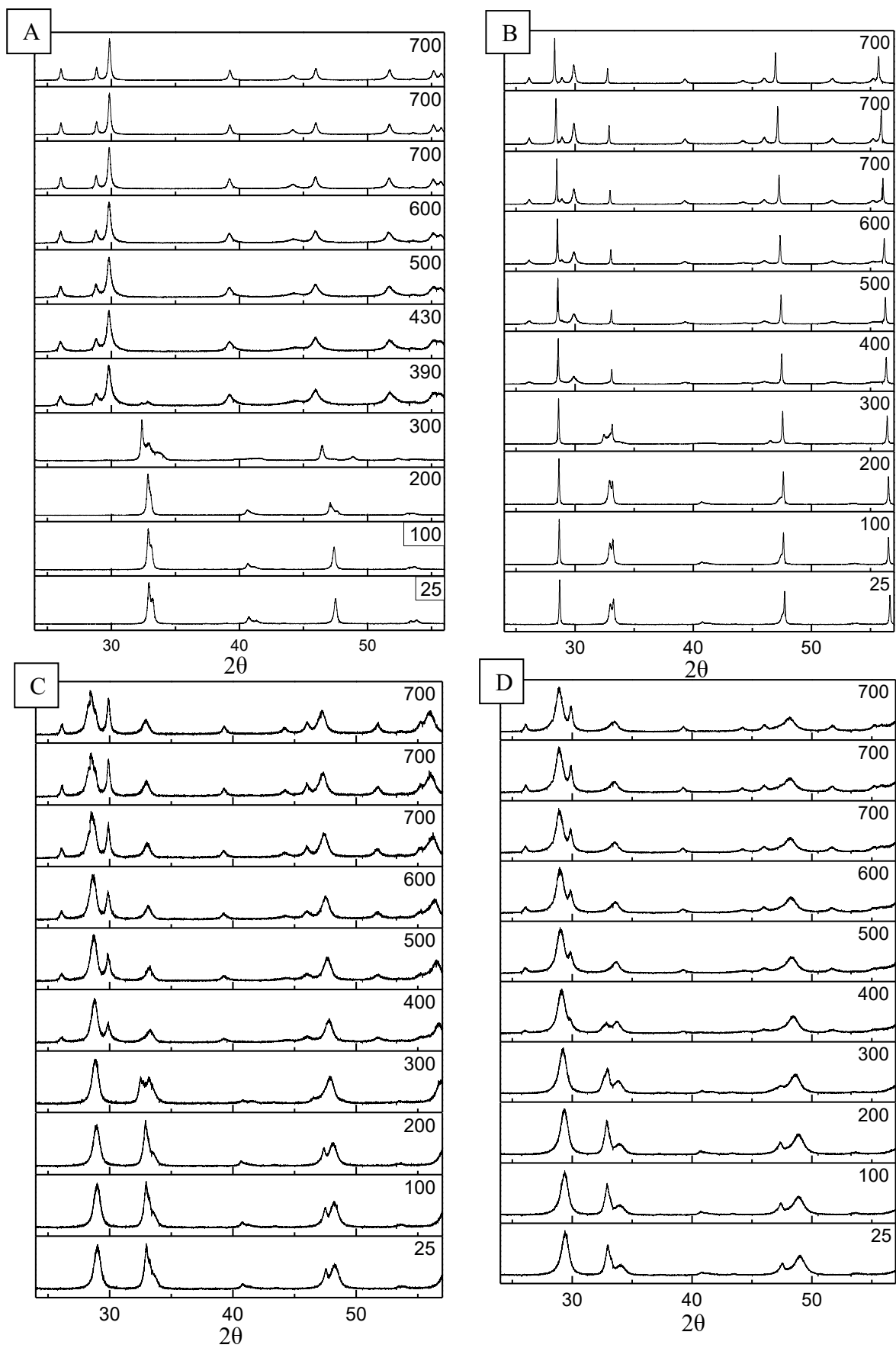
A Figura 4.2 apresenta os dados de DRX *in situ* obtidos durante o processo de redução dos precursores perovskita suportados e não suportado. Para a amostra  $\text{LaNiO}_3$  (difratograma A), observa-se que na temperatura ambiente, conforme visto na seção anterior, têm-se a estrutura do tipo perovskita com picos característicos ( $2\theta = 23,15^\circ$ ,  $32,79^\circ$ ,  $33,15^\circ$ ,  $40,52^\circ$  e  $47,32^\circ$ ) o que mostra que o material encontra-se com uma estrutura cristalina romboédrica. Com o aumento da temperatura, nota-se que estes picos desaparecem em torno de  $390^\circ\text{C}$ . Nesta mesma temperatura, nota-se o surgimento de picos característicos de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 26,1^\circ$ ,  $29,1^\circ$ ,  $30,0^\circ$ ,  $39,5^\circ$ ,  $46,1^\circ$ ,  $52,1^\circ$ ,  $55,4^\circ$ ,  $55,9^\circ$ ). Este comportamento representa o

fenômeno de destruição da fase perovskita em  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}^\circ$ , conforme reportado na literatura por DE LIMA et al. (2010) e SILVA et al. (2017). A partir de  $500^\circ\text{C}$ , têm-se o surgimento dos picos referentes ao níquel metálico ( $2\theta = 44,32^\circ$ ) mostrando dessa forma que o níquel, antes presente na estrutura da perovskita, se encontra em seu estado metálico sobre o  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

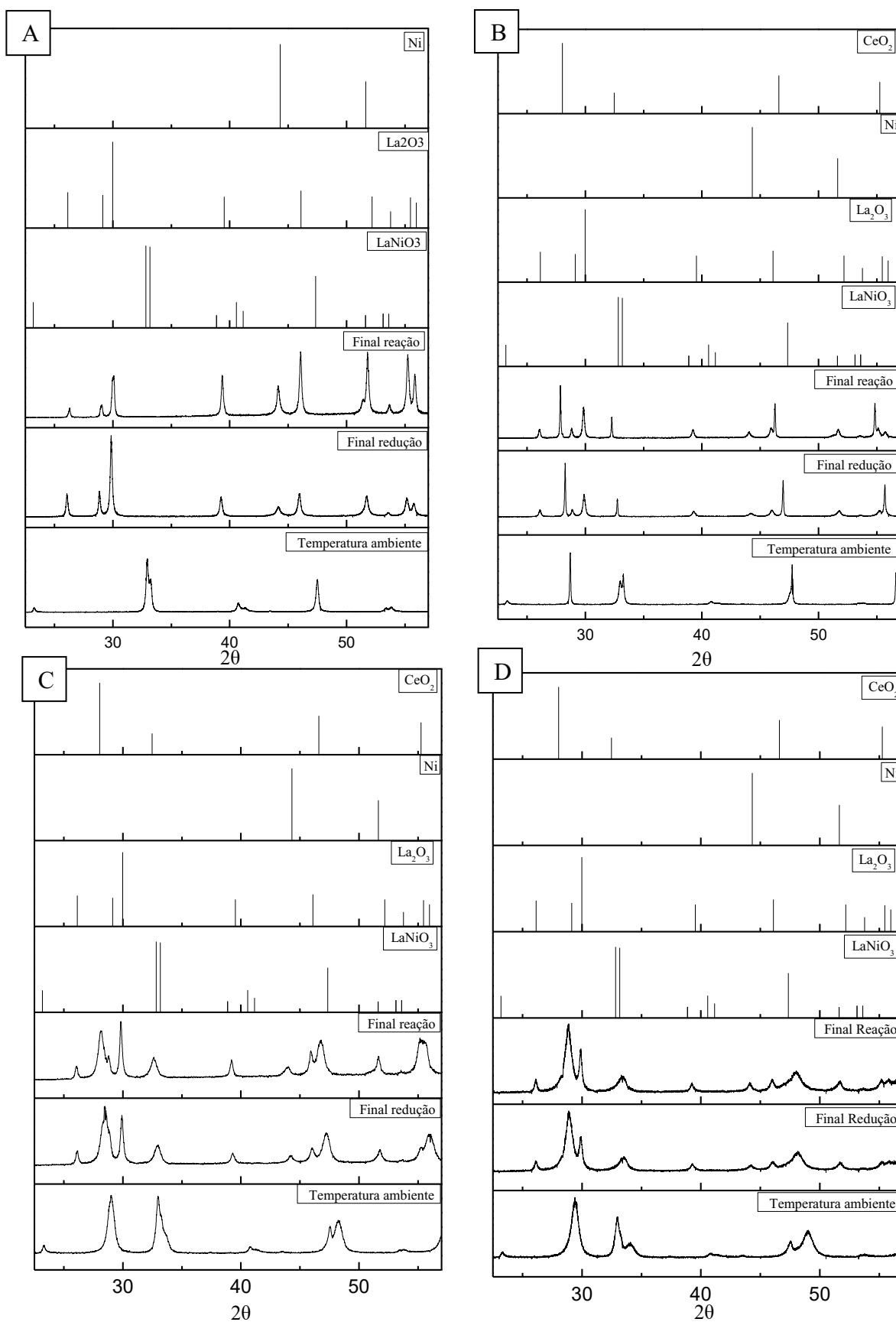
Os difratogramas B, C e D representam os precursores perovskitas suportadas. Nos picos característicos do suporte óxido misto de  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  observou-se uma leve alteração e deslocamento do pico. Porém, para os picos representativos da fase perovskita, o mesmo comportamento apresentado pelo precursor não suportado ( $\text{LaNiO}_3$ ) é evidenciado nestes difratogramas, o que mostra que os precursores suportados também sofreram a destruição da estrutura perovskita em  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}^\circ$ .

Observa-se também que a faixa de temperatura em que ocorre a destruição da perovskita nos catalisadores suportados situa-se entre  $300^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$  sendo que a destruição completa é evidenciada a partir da temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . Todos os precursores se encontram totalmente reduzidos após uma hora de tratamento térmico não sendo evidenciado, nos difratogramas, picos característicos de  $\text{NiO}$  os quais possuem  $2\theta$  nos valores de  $37,27^\circ$  e  $43,31^\circ$  de acordo com o padrão ICSD 9866.

Na Figura 4.3 são apresentados os difratogramas obtidos na análise de difração de raios X *in situ* em diferentes etapas. Os dados mostrados são a temperatura ambiente, ao final do processo de redução e ao final de 1 hora de reação. Com o intuito de realizar comparação, são apresentados também os padrões para  $\text{Ni}$  metálico (ICSD: 53807),  $\text{LaNiO}_3$  (ICSD:084933),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ICSD:028555) e  $\text{CeO}_2$  (ICSD: 55284).



**Figura 4.2:** DRX *in situ* obtidos durante o processo de redução dos catalisadores do tipo perovskita. Legenda: (A)  $\text{LaNiO}_3$  (B)  $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$  (C)  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ . (D)  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$



**Figura 4.3:** Difractogramas de DRX *in situ* obtidos a temperatura ambiente, ao final da redução e ao final da reação. (A) LaNiO<sub>3</sub> (B) LaNiO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> (C) LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (D) LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>.

Após sofrer o processo de ativação a 700 °C (Figura 4.3), nota-se o desaparecimento dos picos característicos da perovskita e o surgimento dos picos característicos do óxido de lantânio de sistema cristalino hexagonal e do níquel metálico com sistema cristalino cúbico evidenciando assim que houve a completa destruição da perovskita para todos os catalisadores sintetizados. Ao analisar os difratogramas dos catalisadores suportados obtidos após 1 hora de reação a 800 °C, observa-se que os picos referentes ao Ni metálico e ao óxido de lantânio se mantiveram, porém os picos referentes ao cério apresentaram leves mudanças de deslocamento. Este deslocamento pode estar relacionado à mudança no estado oxidativo do cério, pois, a 800°C, o mesmo sofre redução com o hidrogênio produzido pela reação de bi-reforma do biogás.

A Tabela 4.2 mostra o diâmetro médio de cristalito de Ni e o valor de dispersão após o processo de redução *in situ* a 700 °C por 60 minutos. Esses resultados foram calculados utilizando valor da largura à meia altura do pico de difração mais característico de Ni<sup>0</sup> localizado em 2θ igual a 44,2°. Observa-se que todos os catalisadores sintetizados apresentaram valores próximos de diâmetro médio de cristalito de Ni<sup>0</sup> obedecendo a seguinte ordem: LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> > LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> > LaNiO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> > LaNiO<sub>3</sub>. Assim, pode-se notar que quanto maior é o teor de zircônio no suporte, menor é o tamanho de cristalito do Ni presente no catalisador após o tratamento térmico de redução. A dispersão dos catalisadores apresentou a ordem inversa obtida pelos valores de diâmetro de cristalito, como é esperado. Esse resultado apresentou semelhante tendência em relação à área BET apresentada pelas amostras sintetizadas. Os valores de dispersão, apesar de baixos estão dentro do esperado para catalisadores de níquel com teores em torno de 10% em peso.

**Tabela 4.2:** Tamanho médio de cristalito determinado por DRX *in situ* após a redução a 700 °C por 60 minutos.

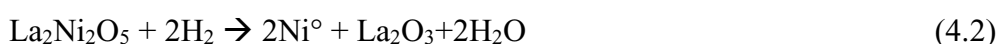
Amostras	Diâmetro Ni (nm)	Dispersão (%)
LaNiO <sub>3</sub>	22	6,2
LaNiO <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>	19	7,0
LaNiO <sub>3</sub> /Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	17	7,8
LaNiO <sub>3</sub> /Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	15	9,3

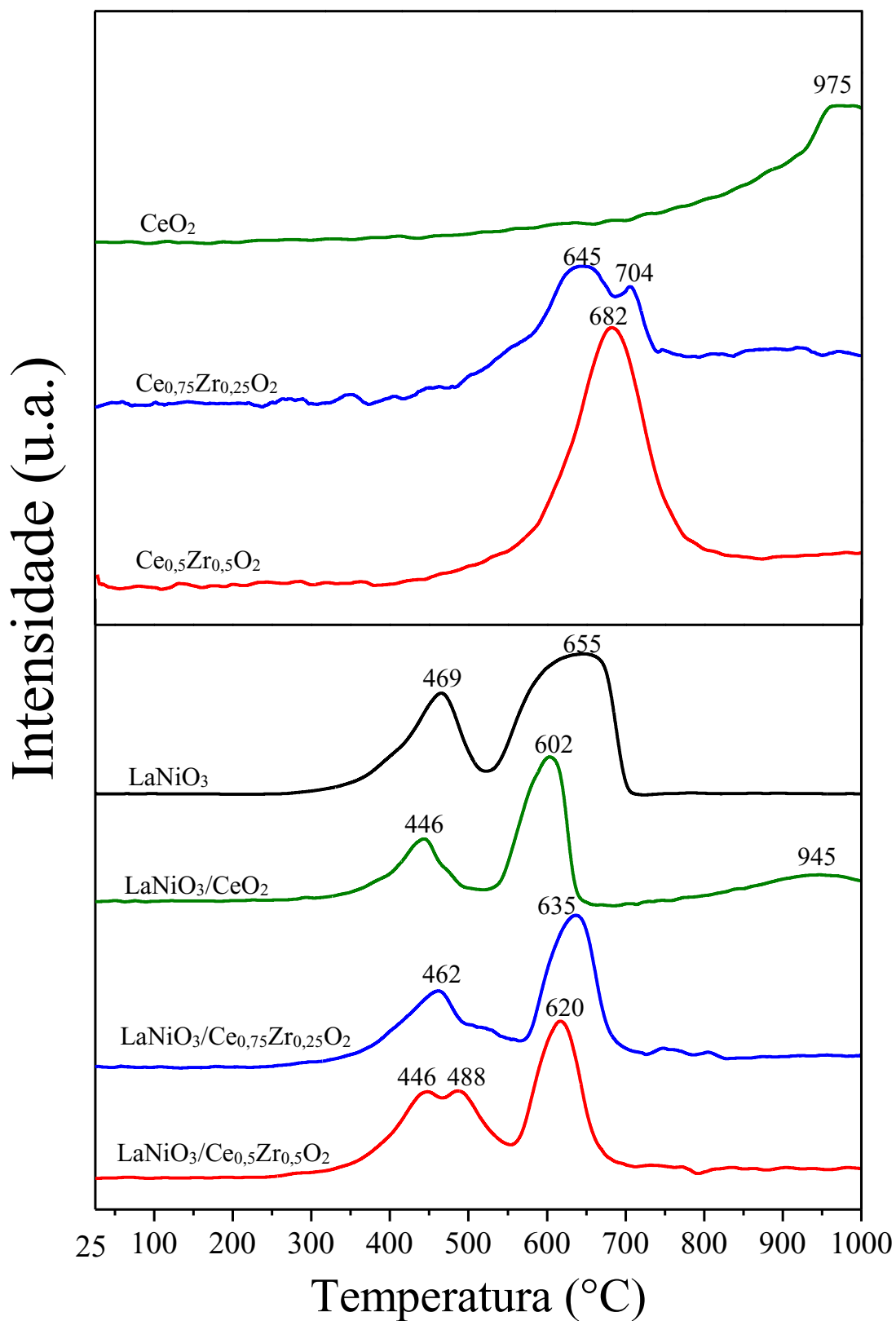
#### 4.1.4. Redução à Temperatura Programada (TPR)

A Figura 4.4 apresenta os perfis de TPR para os catalisadores bem como os perfis referentes aos suportes sintetizados neste trabalho. Para o perfil do suporte CeO<sub>2</sub>, percebe-se que, apesar da redução começar por volta dos 450-500°C, existe um único pico por volta de 975 °C o que está de acordo com os resultados apresentados na literatura (FORNASIERO et al., 1996). A redução a temperatura mais baixa, geralmente é atribuída à redução da superfície da céria, que no presente trabalho representa uma parte pequena do total, já que a área específica foi baixa. Por outro lado, o pico a alta temperatura está relacionado à redução do cério “bulk”, que é mais difícil de reduzir (YAO, 1984).

Para os óxidos mistos, nota-se que a redução ocorre em temperaturas mais baixas, com picos em torno de 640°C a 700 °C. A inserção de zircônio na rede cristalina do óxido de cério facilita o processo de redução tanto do cério superficial quanto do cério situado no interior da rede cristalina. Estes resultados foram similares aos obtidos por (FALLY et al., (2000), FORNASIERO et al., (1996), PASSOS et al., (2005) e TROVARELLI et al., (1997). Sabe-se que a adição de zircônio à rede cristalina do óxido de cério ocasiona maior mobilidade do oxigênio devido aos defeitos estruturais causados pela diferença de raio atômico do Zr em relação ao Ce.

Para o catalisador LaNiO<sub>3</sub>, observa-se dois picos de consumo de hidrogênio referentes ao processo de destruição da estrutura sendo que cada pico representa uma etapa de redução do níquel. O primeiro pico (469 °C) situou-se na faixa de temperatura entre 300 °C e 500 °C, o que corresponde à redução do Ni<sup>+3</sup> para Ni<sup>+2</sup> na formação de uma fase intermediária La<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de acordo com a Equação 4.1. O segundo pico (655 °C) surgiu na faixa de temperatura entre 500 °C e 700 °C e refere-se à redução da fase intermediária formada anteriormente, resultando na formação de níquel metálico e óxido de lantânio conforme a Equação 4.2. Estes resultados de temperaturas de redução de cada processo estão de acordo com os resultados anteriormente apresentados de DRX *in situ* e com resultados apresentados por MANEERUNG; HIDAJAT; KAWI, (2011) e SILVA et al. (2017).





**Figura 4.4:** Perfis de TPR dos suportes e dos precursores sintetizados neste trabalho.

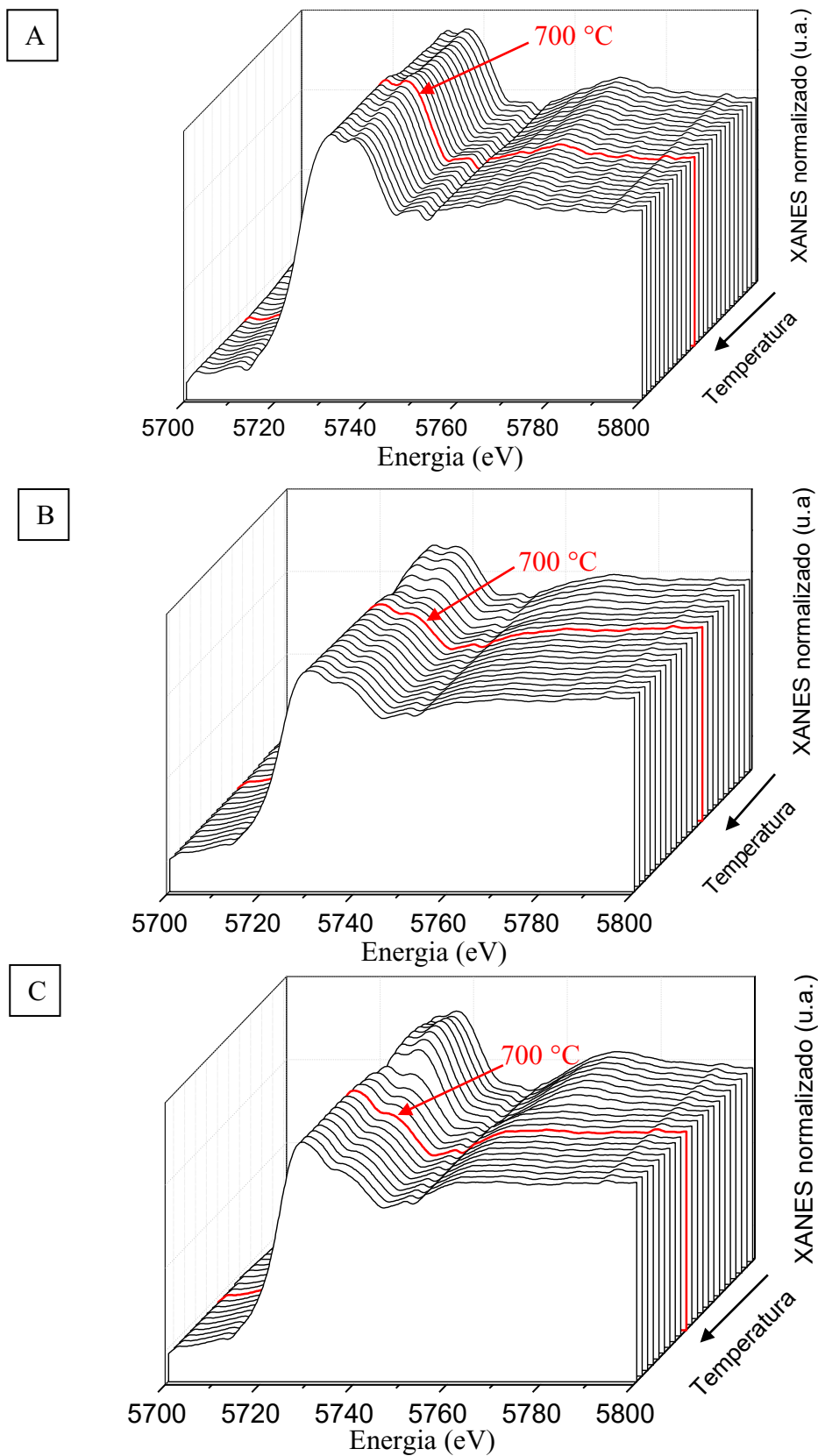


Para o catalisador suportado em  $\text{CeO}_2$ , nota-se três picos nas temperaturas de 446 °C, 602 °C e 945 °C sendo o primeiro e o segundo pico relacionados à redução da estrutura perovskita e o terceiro relacionado à redução parcial do  $\text{CeO}_2$  em  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Em comparação com o perfil de redução do óxido de cério, nota-se que houve uma diminuição na temperatura de redução do suporte e isso pode ser atribuído a uma maior mobilidade de hidrogênio existente entre o níquel proveniente da destruição da estrutura perovskita e o óxido de cério, facilitando a redução desse último.

Em relação ao catalisador suportado em óxido misto  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ , nota-se a presença de dois picos em 462 °C e 635 °C e para a amostra suportada em  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  têm-se três picos nas temperaturas de 446 °C, 488 °C e 620 °C. O primeiro pico de ambos provavelmente está relacionado à primeira etapa de redução da perovskita, conforme pode ser visto no perfil apresentado pela perovskita não suportada. Além disso, no catalisador  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  têm-se a presença de um ombro logo após o primeiro pico, enquanto que, no catalisador  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , tem-se um segundo pico e ambos podem estar relacionados à redução superficial dos suportes. Nos picos acima de 600 °C para ambos os catalisadores, têm-se a redução completa da perovskita em níquel metálico e óxido de lantânio, assim como, a redução do óxido misto de cério zircônio. Verifica-se também que todos os catalisadores suportados apresentaram temperaturas de redução da perovskita menores que as apresentadas no perfil referente à perovskita não suportada. Isto pode ser um indicativo da contribuição do suporte no processo de redução.

#### **4.1.5. XANES *in situ* – Redução – Borda $L_3$ do Ce**

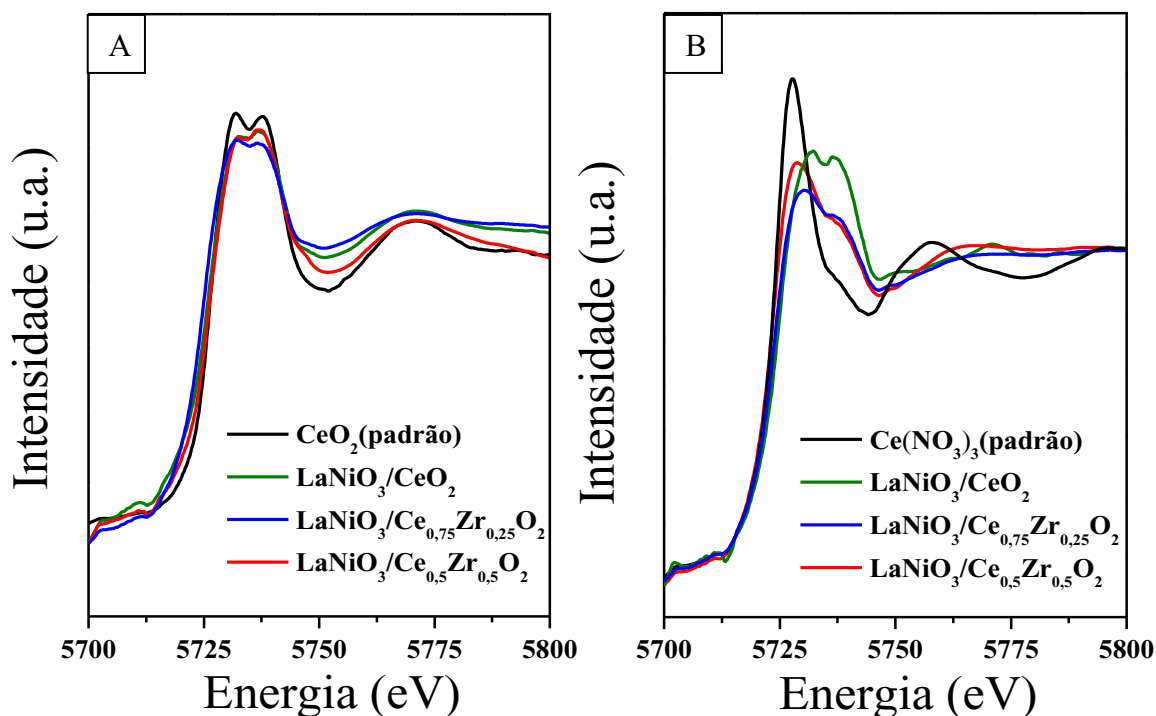
As mudanças dos estados de oxidação dos átomos de cério da temperatura ambiente até o final do processo de redução foram verificadas durante as análises de XANES na borda  $L_3$  do Ce. As condições de redução foram as mesmas utilizadas para as análises de DRX *in situ* durante a redução dos catalisadores sintetizados neste trabalho. Os resultados estão apresentados na Figura 4.5. No processo de redução do catalisador  $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$ , verifica-se que, com o aumento da temperatura, não houve mudanças significativas nos espectros de absorção do cério. Isso evidencia, que para este catalisador, o cério encontra-se em sua maior parte como  $\text{Ce}^{+4}$  na temperatura ambiente e também após passar pelo processo de tratamento térmico durante a redução.



**Figura 4.5:** Espectros na região XANES na borda  $L_3$  do Ce durante todo o processo de redução dos catalisadores suportados. Legenda: (A)  $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$  (B)  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  (C)  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ . Condições: massa de precursor = 10 mg; temperatura de redução = 700 °C; tempo de redução = 1h; taxa de aquecimento = 10 °C  $\text{min}^{-1}$ ; atmosfera = 5%  $\text{H}_2/\text{He}$  (100 mL  $\text{min}^{-1}$ )

Entretanto, os catalisadores suportados em óxido misto de cério zircônio mostraram uma tendência diferente do que foi apresentada pelo catalisador suportado somente em óxido de cério puro. Nos espectros de absorção para estas amostras, houve o desaparecimento do segundo pico característico do  $Ce^{+4}$  pelo surgimento de um ombro que se tornou mais evidente com o aumento da temperatura. O perfil apresentando por ambos após o processo de redução mostra que o estado de oxidação do cério mudou de  $Ce^{+4}$  para  $Ce^{+3}$ .

A Figura 4.6 compara os espectros de XANES *in situ* referentes a cada catalisador no início da redução (A) e no final do processo de redução (B). Percebe-se claramente que os todos catalisadores na temperatura ambiente (início da redução) apresentam perfis com tendência semelhante entre eles. Observa-se que para todas as amostras, o cério está como  $Ce^{+4}$ , pois quando comparados ao padrão  $CeO_2$  apresentam semelhante perfil. Analisando o perfil de cada catalisador suportado em cério-zircônio, após o processo de redução, constata-se que, ao menos parcialmente, o cério reduziu de  $Ce^{+4}$  para  $Ce^{+3}$ . Isso porque pode-se dizer que os perfis observados para essas amostras mostram uma transição entre o perfil do  $CeO_2$  (usado como padrão para o  $Ce^{+4}$ ) e o padrão  $Ce(NO_3)_3$  que foi utilizado como referência para  $Ce^{+3}$ . Entretanto, o catalisador  $LaNiO_3/CeO_2$  não sofreu notável alteração em relação ao seu perfil inicial.



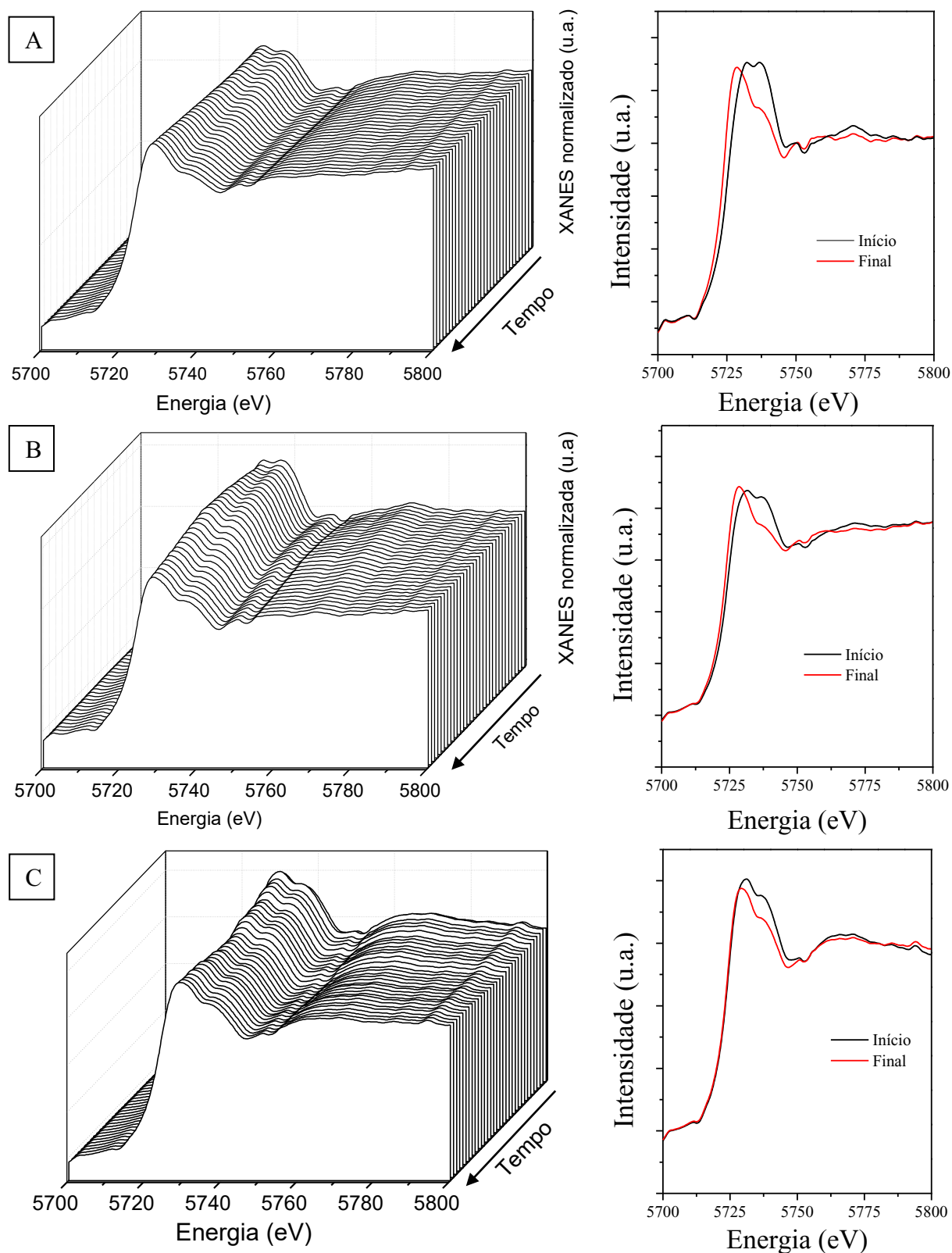
**Figura 4.6:** Espectros na região XANES na borda  $L_3$  do Ce nas etapas do processo de redução dos catalisadores suportados. (A) Início do processo de redução (B) Final do processo de redução.

Com intuito de verificar a ordem de redutibilidade dos suportes, foi realizada uma combinação linear do último espectro do processo de redução a 700°C com os espectros de referências de  $Ce^{+3}$  e  $Ce^{+4}$  para cada um dos catalisadores contendo cério. Ao final da redução, observa-se que o catalisador  $LaNiO_3/CeO_2$  apresenta 88% do cério em sua forma  $Ce^{+4}$  e 12% na forma  $Ce^{+3}$ . Assim, nota-se que o cério se encontra em sua maior parte como  $Ce^{+4}$ , mesmo após o tratamento de redução. Entretanto, os catalisadores suportados em óxidos mistos apresentaram resultados diferentes. O catalisador  $LaNiO_3/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$  apresentou uma porcentagem de 44% do cério como  $Ce^{+4}$  e 56% em sua forma  $Ce^{+3}$ . Além disso, evidenciou-se uma redução maior para o catalisador  $LaNiO_3/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  em que 38% do cério presente encontra-se na forma  $Ce^{+4}$  e 62% na forma  $Ce^{+3}$ . Logo, estes resultados mostram que a adição do zircônio facilita o processo de redução do cério e isto pode ser atribuído aos defeitos estruturais causados devido à introdução deste na rede cristalina aumentando a mobilidade de oxigênio presente em suportes contendo cério. Assim, a ordem de redutibilidade do cério nos catalisadores suportados é:  $LaNiO_3/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2 > LaNiO_3/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2 > LaNiO_3/CeO_2$ . Estes resultados estão de acordo com os obtidos por TPR e são similares com trabalhos da literatura (FORNASIERO et al. (1996); HORI et al. (1998) e TROVARELLI et al., (1997)).

#### 4.1.6. XANES *in situ* – Reação – Borda $L_3$ do Ce

A Figura 4.8 apresenta os perfis de XANES *in situ* durante a reação por uma hora e os espectros feitos no início e no final da reação. O catalisador  $LaNiO_3/CeO_2$  não apresentou significativas modificações em seus perfis durante o processo de redução a 700 °C, porém observa-se que, durante a primeira hora de reação, ocorre uma redução parcial  $Ce^{+4}$  para  $Ce^{+3}$ , uma vez que o perfil obtido é similar ao perfil do  $Ce(NO_3)_3$  apresentado na Figura 4.6 (B). Uma hipótese provável é que o hidrogênio produzido na reação está sendo consumido pelo cério.

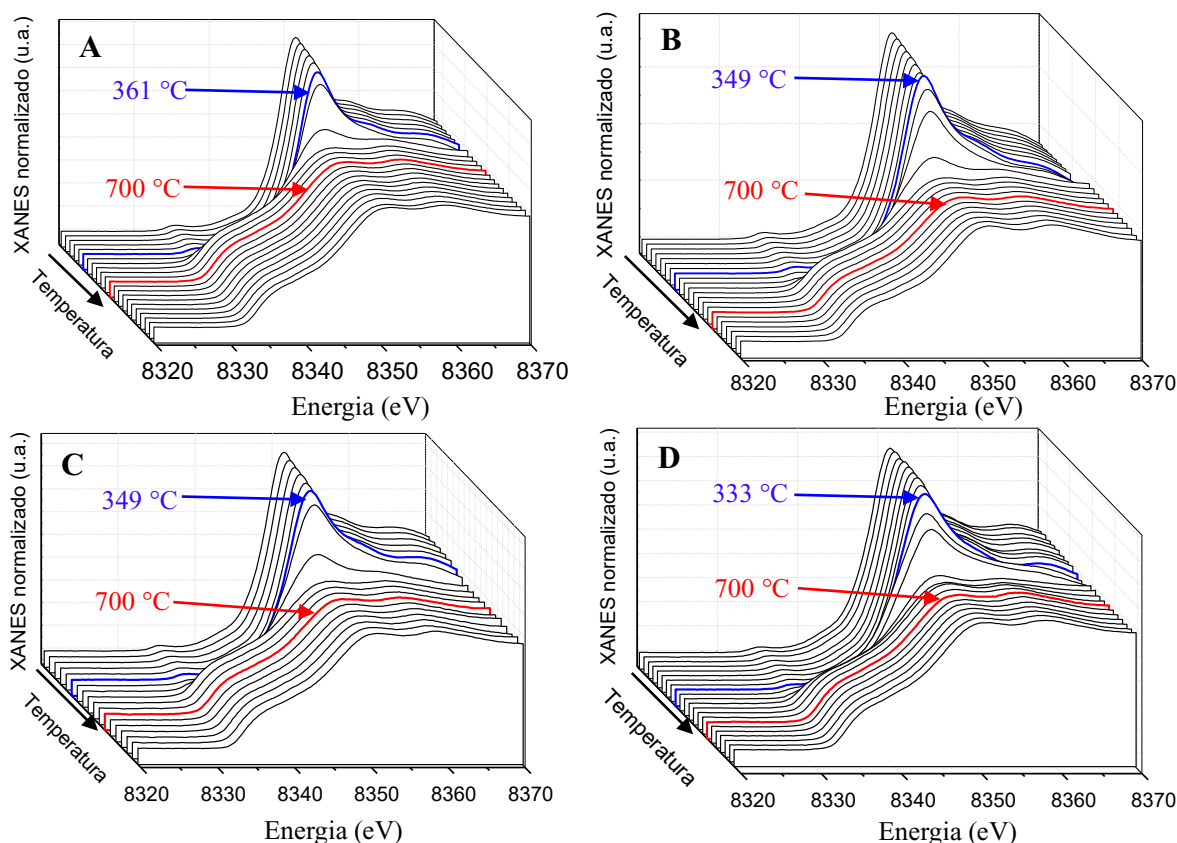
Para os catalisadores suportados em óxido misto de cério-zircônio, verifica-se que os mesmos continuam reduzidos e ao longo de 1 hora de reação, continua a ser reduzido, visto que ambos os perfis se aproximam mais ainda ao perfil obtido como padrão para  $Ce^{+3}$  na Figura 4.6 (B)



**Figura 4.8:** Espectros na região XANES na borda L<sub>3</sub> do Ce durante todo o processo de reação a 800 °C dos catalisadores suportados. Legenda: (A) LaNiO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> (B) LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (C) LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. Condições: massa de precursor = 10 mg; relação molar: 3CH<sub>4</sub>:2H<sub>2</sub>O:1CO<sub>2</sub>; tempo de reação = 1h; fluxos reagentes: CH<sub>4</sub> = 45 mL min<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O = 30 mL min<sup>-1</sup>; CO<sub>2</sub> = 15 mL min<sup>-1</sup>.

#### 4.1.7. XANES *in situ* – Borda K do Níquel

A Figura 4.9 apresenta os espectros de XANES na borda K do níquel durante o processo de redução desde a temperatura ambiente até a temperatura final de 700 °C mantida por 1 hora. As condições de redução foram as mesmas adotadas para as análises DRX *in situ* apresentadas neste trabalho. Todos os catalisadores, na temperatura ambiente, apresentam perfis semelhantes o que denota similaridade das estruturas do tipo perovskita  $\text{LaNiO}_3$  suportadas e não suportadas. Com o aumento da temperatura, percebe-se uma mudança completa do perfil dos espectros sendo que esta ocorre em diferentes temperaturas para cada catalisador. A redução dos catalisadores  $\text{LaNiO}_3$  (Figura 4.9A),  $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$  (Figura 4.9B),  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  (Figura 4.9C) e  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  (Figura 4.9D) foi iniciada em 361 °C, 349 °C, 349 °C e 333 °C, respectivamente.

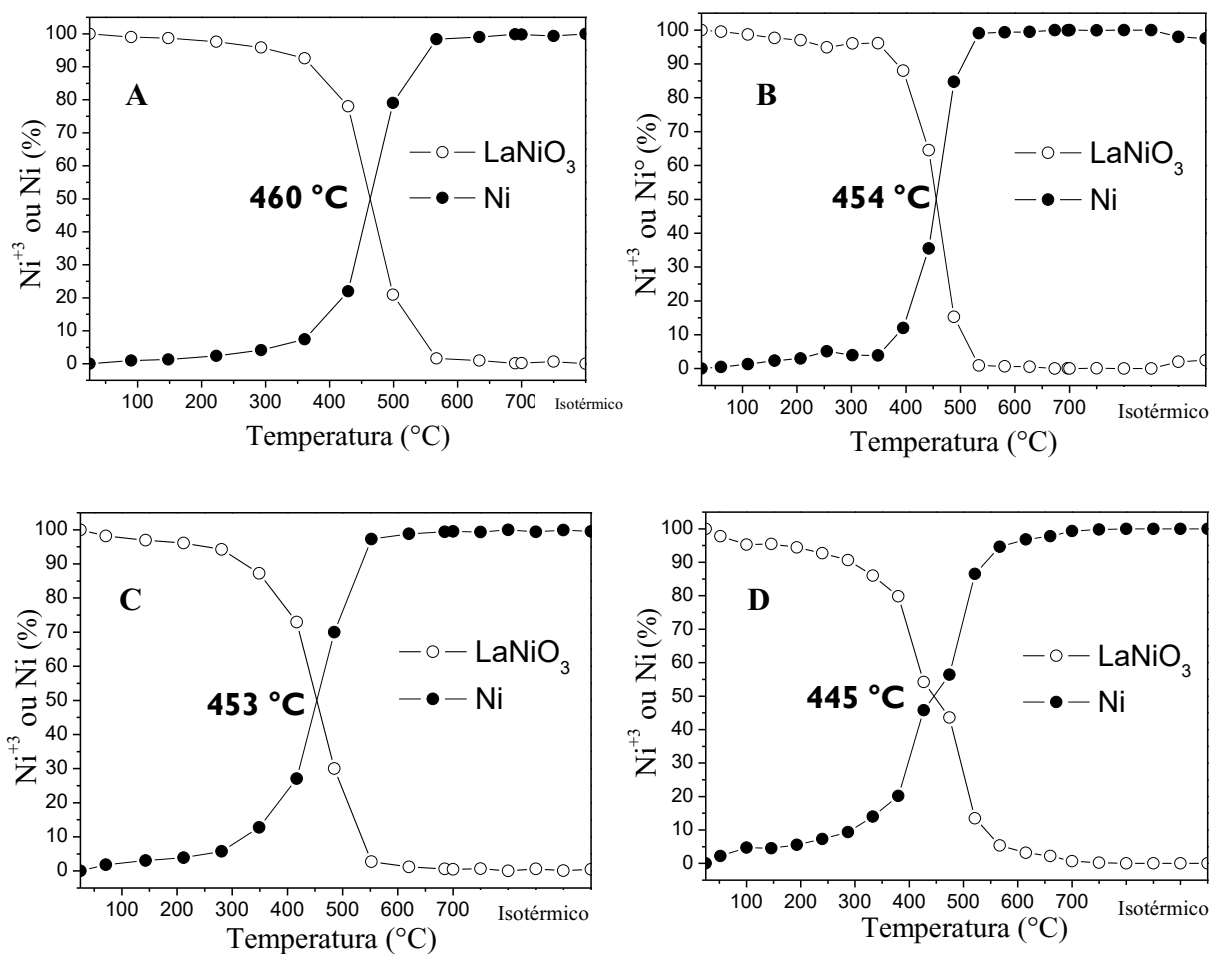


**Figura 4.9:** Espectros na região de XANES na borda K do níquel durante todo o processo de redução dos catalisadores. Legenda: (A)  $\text{LaNiO}_3$  (B)  $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$  (C)  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  (D)  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ .

Com o aumento da temperatura, nota-se que o níquel passa de  $\text{Ni}^{+3}$  para  $\text{Ni}^0$  para todos os catalisadores antes mesmo da temperatura final do processo de redução adotada neste trabalho. Após uma hora de redução, pode-se dizer que todos os catalisadores encontram-se

reduzidos e o níquel apresenta-se em seu estado metálico. Estes resultados estão de acordo com os resultados apresentados por DRX *in situ*, TPR e corroboram com resultados apresentados na literatura (MARINHO et al. 2016; SILVA et al. 2017).

A Figura 4.10 apresenta a combinação linear com os espectros de referência de  $\text{Ni}^{+3}$  e  $\text{Ni}^0$  para o processo de redução. Observou-se que, no início do processo de redução a 25 °C, o estado de oxidação do níquel era  $\text{Ni}^{+3}$  para todas as amostras. Entretanto, com o aumento da temperatura, verifica-se um processo de transição de  $\text{Ni}^{+3}$  para  $\text{Ni}^0$  sendo que este ocorre em temperaturas diferentes para cada amostra. A proporção de 50% na forma  $\text{Ni}^{+3}$  e 50% na forma  $\text{Ni}^0$  é encontrada para as amostras  $\text{LaNiO}_3$  (Figura 4.10A),  $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$  (Figura 4.10B),  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  (Figura 4.10C) e  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  (Figura 4.10D) nas temperaturas de 460 °C, 454 °C, 453 °C e 445 °C, respectivamente. Essas temperaturas de transição apresentam concordância com os resultados apresentados por XANES *in situ*, DRX *in situ* e TPR.



**Figura 4.10:** Combinação linear com os espectros de referência de  $\text{Ni}^{+3}$  e  $\text{Ni}^0$  para o processo de redução. Legenda: (A)  $\text{LaNiO}_3$  (B)  $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$  (C)  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  (D)  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ .

## 4.2. Testes Catalíticos

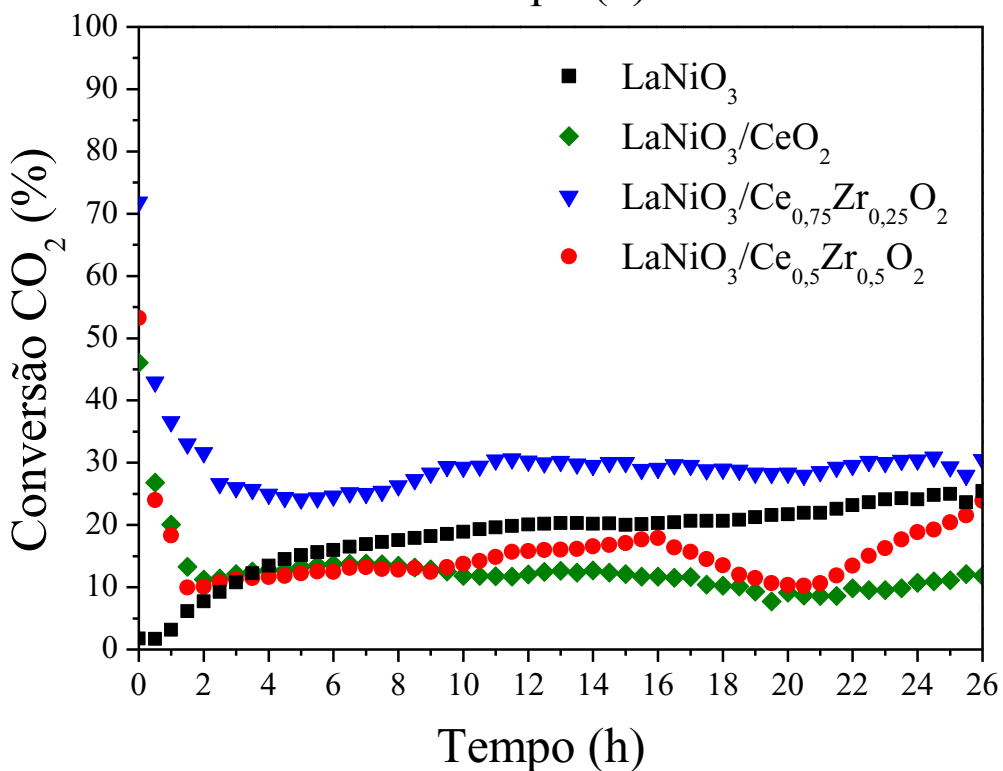
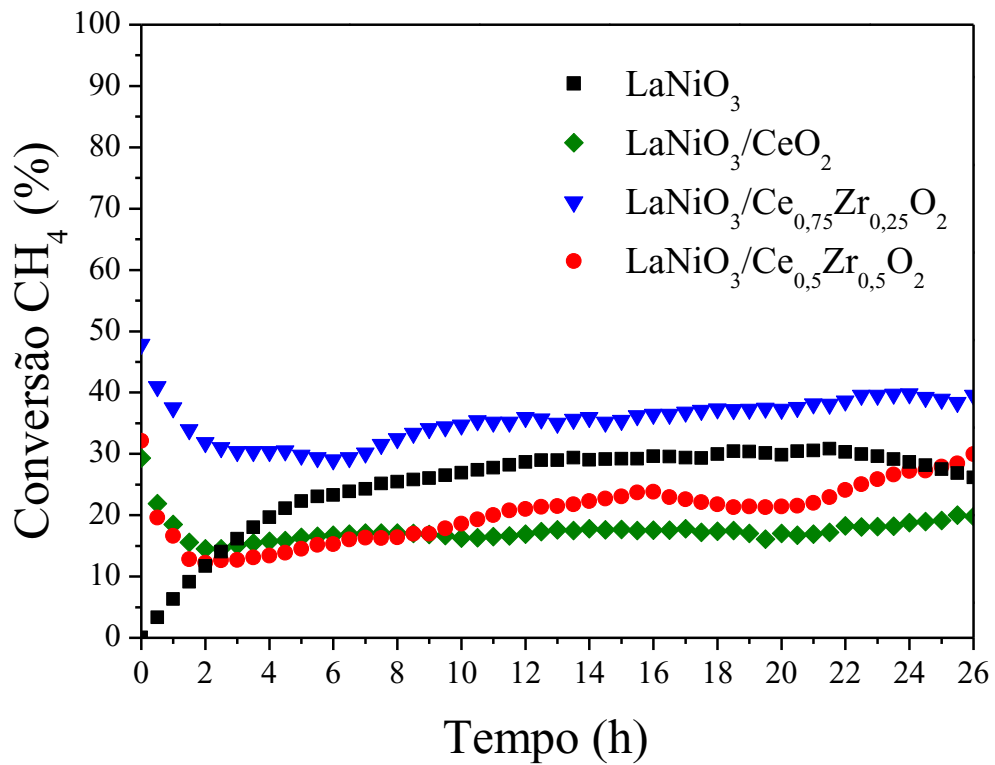
### 4.2.1. Comparativo catalisadores sintetizados

Com intuito de avaliar o desempenho dos catalisadores do tipo perovskita não suportado e suportados na bi-reforma do biogás, foram feitas reações mantendo-se uma composição de alimentação fixa de  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2 = 3:2:1$  e temperatura reacional igual a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Os resultados de conversão para  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  são apresentados na Figura 4.11 e a fração molar de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  na Figura 4.12, respectivamente.

Para o catalisador  $\text{LaNiO}_3$ , observa-se que, nas seis primeiras horas de reação, a conversão sofre um aumento gradativo para os reagentes  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . Após este período, a conversão de  $\text{CH}_4$  se torna aproximadamente constante e a conversão de  $\text{CO}_2$  apresentou um ligeiro aumento. Este fenômeno é conhecido na literatura como período de indução (TAKANABE et al., 2005) e geralmente é explicado como sendo um processo de oxidação superficial das partículas de níquel metálico no início da reação, causado pela presença de  $\text{CO}_2$  e/ou  $\text{H}_2\text{O}$ . Assim, à medida que  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  são produzidos, ocorre uma nova redução das partículas de óxido de níquel e, então, a atividade catalítica se torna aproximadamente constante.

Dentre os catalisadores suportados, o que apresentou maior atividade catalítica foi o precursor suportado em óxido misto  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  com  $x$  igual a 0,75. Para todos os catalisadores suportados, é evidente que a conversão de ambos os reagentes sofre uma queda brusca no período inicial de reação e essa aumenta em seguida. A queda brusca seguida de um aumento gradativo obedece a seguinte ordem:  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2 > \text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2 > \text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$ . Isso pode estar relacionado a um processo de oxidação superficial das partículas de níquel metálico. Essa oxidação pode ser proveniente do processo de dissociação da  $\text{H}_2\text{O}$  na superfície do suporte visto que pelas análises de XANES *in situ* redução/reação foi possível observar que o mesmo sofre um processo de redução para todas as amostras.



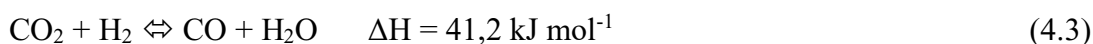


**Figura 4.11:** Conversão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em função do tempo de reação obtido durante a bi-reforma do biogás a 800 °C dos catalisadores do tipo perovskitas. Condições reacionais: massa de precursor: 5 mg LaNiO<sub>3</sub> e 16 mg LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>; temperatura de reação = 26 h; fluxos reacionais: 45 mL min<sup>-1</sup> CH<sub>4</sub>, 30 mL min<sup>-1</sup> de vapor de H<sub>2</sub>O, 15 mL min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> e 10 mL min<sup>-1</sup> de Argônio; relação molar: 3CH<sub>4</sub>:2H<sub>2</sub>O:1CO<sub>2</sub>; vazão total 100 mL min<sup>-1</sup>.

Com o decorrer da reação, os sítios ativos antes cobertos por uma fina camada de óxido de níquel são reduzidos utilizando o hidrogênio produzido pelas reações de reforma e pela reação de deslocamento gás-água. Dessa maneira, a atividade catalítica começa a aumentar gradativamente no decorrer do tempo de reação.

Evidencia-se também uma notável queda na conversão de CO<sub>2</sub> que pode estar relacionada com a ocorrência da reação de deslocamento gás-água em que H<sub>2</sub>O reage com CO produzindo H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Assim em um primeiro momento têm-se uma significativa produção de CO<sub>2</sub> em oposição ao consumo deste na reação de reforma com o metano.

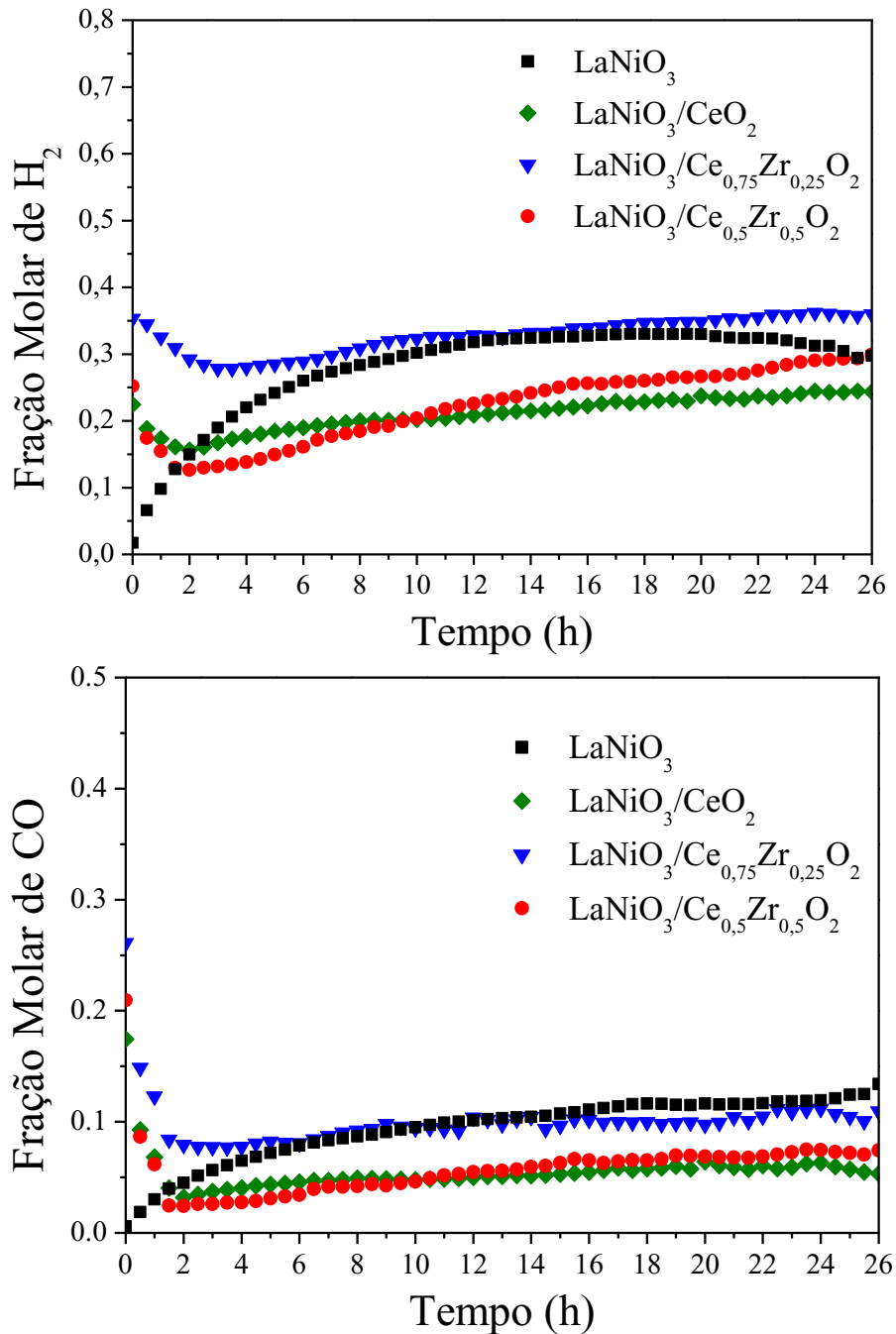
A Figura 4.12 apresenta as frações molares para H<sub>2</sub> e CO para a reação de bi-reforma do biogás. Pode-se observar que para o catalisador LaNiO<sub>3</sub>, a fração molar de H<sub>2</sub> aumenta no período inicial e, após 20 horas de reação, ocorre um decaimento da mesma. Entretanto, a fração molar de CO sofre um suave aumento no período inicial e se mantém aproximadamente constante ao longo do tempo. Isto pode estar relacionado à reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS) a qual é a reação em que CO<sub>2</sub> é consumido juntamente com hidrogênio para produzir CO e água conforme apresentado na Equação 4.3. Assim, para a perovskita não suportada, ocorre o aumento na conversão de CO<sub>2</sub> conforme foi observado anteriormente no resultado de conversão desse reagente e nesta reação ocorre simultaneamente o consumo de H<sub>2</sub> e a produção de CO.



Observa-se que para todos os catalisadores suportados, têm-se uma queda na fração molar de hidrogênio que pode ser devido ao consumo deste no processo de redução do cério nos suportes conforme mostrado nos resultados de XANES *in situ* reação. Logo após este período inicial, têm-se um aumento da fração molar de hidrogênio que pode estar vinculado ao aumento gradativo da conversão dos reagentes devido à redução da superfície catalítica no decorrer do tempo. Assim, nota-se que a queda e aumento da fração molar de hidrogênio e do monóxido de carbono seguem a mesma tendência apresentada pela conversão de metano e dióxido de carbono.

De maneira geral, apesar de todas as amostras apresentarem boa redutibilidade do níquel e dispersões similares, as amostras suportadas apresentaram um comportamento diferente no teste catalítico. Os dados indicam que há uma oxidação superficial do níquel metálico para todos os catalisadores, especialmente na perovskita não suportada. Com o decorrer da reação, observa-se um aumento gradativo da atividade e formação de hidrogênio. Pode-se dizer que a amostra LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> apresentou um melhor comportamento

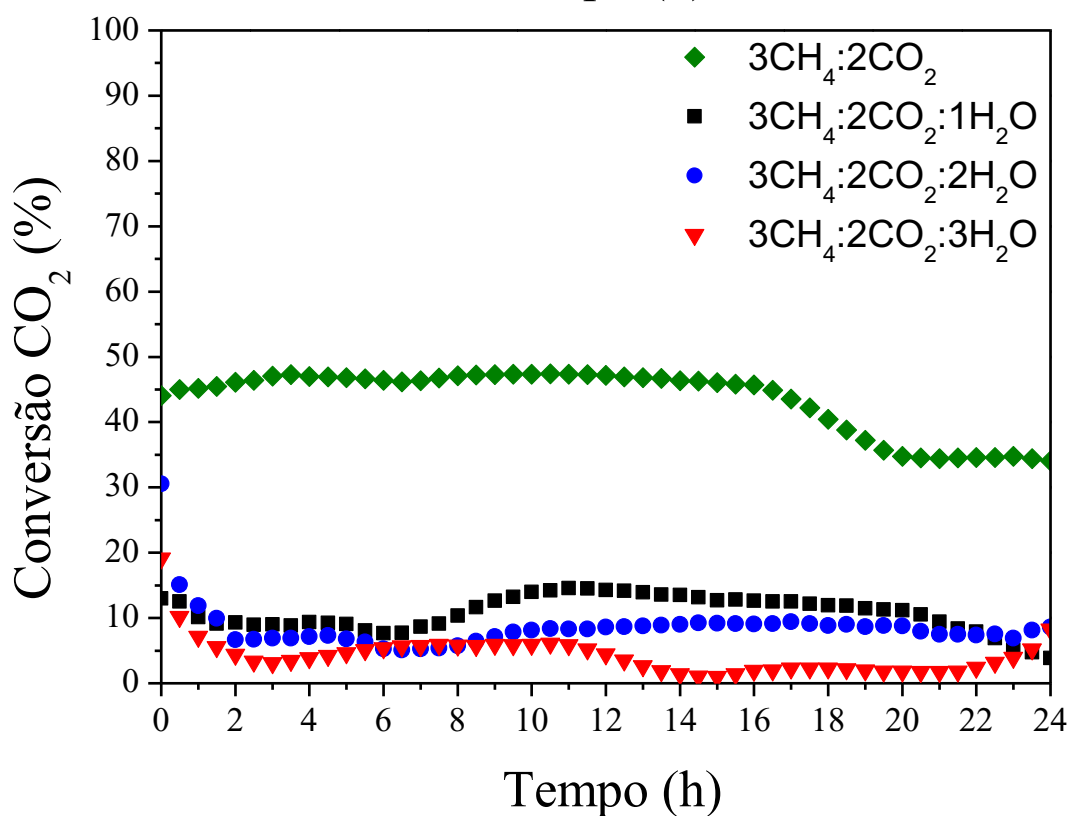
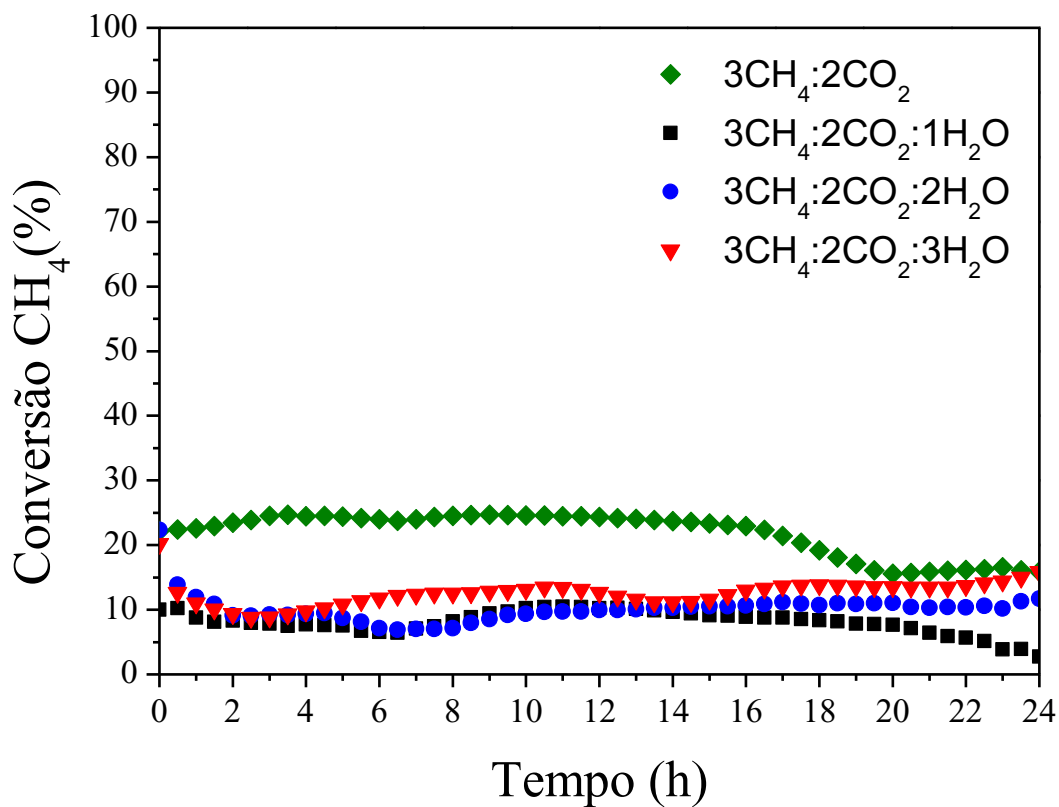
catalítico após as 26 horas de reação, embora ainda não esteja claro se a adição do suporte será mesmo vantajosa. Serão ainda necessários testes pós-reação para analisar a quantidade de carbono depositado e testes catalíticos em outras relações  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  para compreender melhor o papel do suporte nesse sistema reacional. Somente dessa maneira será possível avaliar se será vantajoso suportar a perovskita em óxidos a base de cério e cério-zircônio.



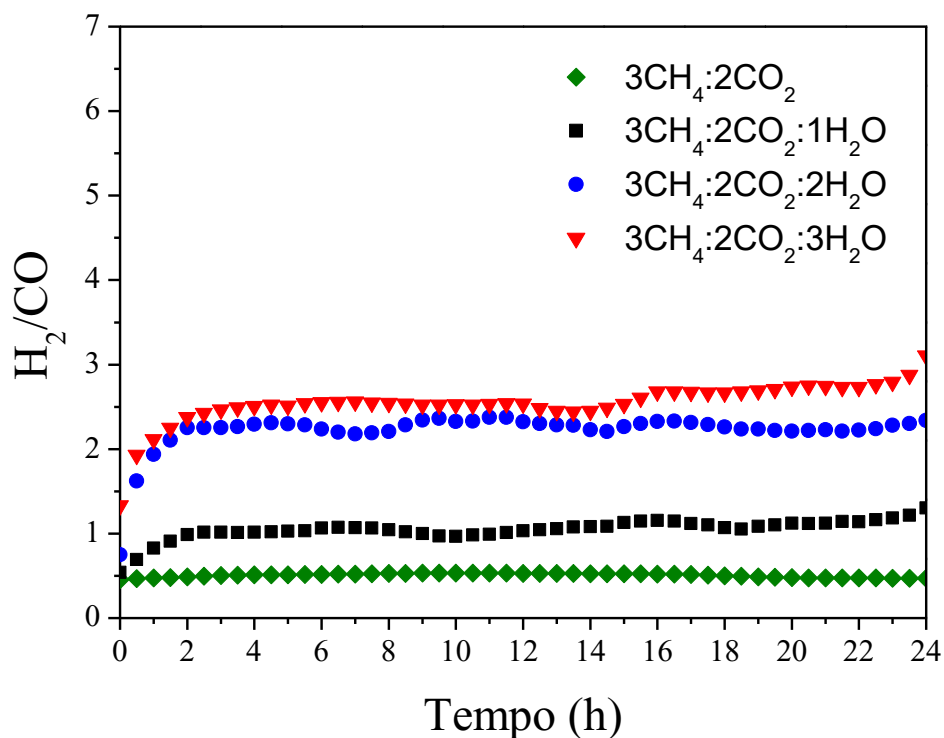
**Figura 4.12:** Fração molar dos produtos na fase gasosa em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade dos catalisadores tipo perovskita na bi-reforma do biogás a 800 °C.

#### 4.2.2. Efeito da adição de água

A Figura 4.13 mostra as conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  do catalisador  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  em função da alimentação de água no sistema reacional. Observa-se que as maiores conversões de metano e dióxido de carbono foram obtidas nas condições de reforma seca (alimentação contendo apenas  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ), sendo que ao final de 26 horas, verificou-se uma leve desativação. Com a adição de água ao sistema reacional, as conversões de 20% de metano e 45% de dióxido de carbono nas condições de reforma seca cai para cerca de 10% para ambos os reagentes, nas primeiras horas de reação. O período de indução observado na condição de bi-reforma usada anteriormente ainda ocorre, mas de maneira bem mais discreta. No que se refere a conversão de  $\text{CO}_2$ , nota-se que quanto maior a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  adicionada na alimentação, maior é a queda na conversão. Isto pode estar relacionado com a influência da reação de deslocamento gás-água em que ocorre a produção de  $\text{CO}_2$  a partir de água e  $\text{CO}$ , o que ocasiona queda na conversão de  $\text{CO}_2$ . A Figura 4.14 mostra a relação  $\text{H}_2/\text{CO}$  dos testes catalíticos com diferentes composições de  $\text{H}_2\text{O}$  utilizando o catalisador  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ . Por meio da literatura, sabe-se que na bi-reforma do biogás têm-se a flexibilidade na composição do gás de síntese produzido utilizando o controle da razão de alimentação  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  (KALTSCHMITT, 2001). Assim, nota-se que o aumento da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  resultou em um aumento da relação  $\text{H}_2/\text{CO}$  e isto pode estar correlacionado com a reação de deslocamento gás-água e ao favorecimento da reação de reforma a vapor do metano a qual é conhecida por produzir uma relação  $\text{H}_2/\text{CO}$  igual a 3. Este resultado pode ser confirmado também pelo comportamento apresentado na conversão de  $\text{CO}_2$ .



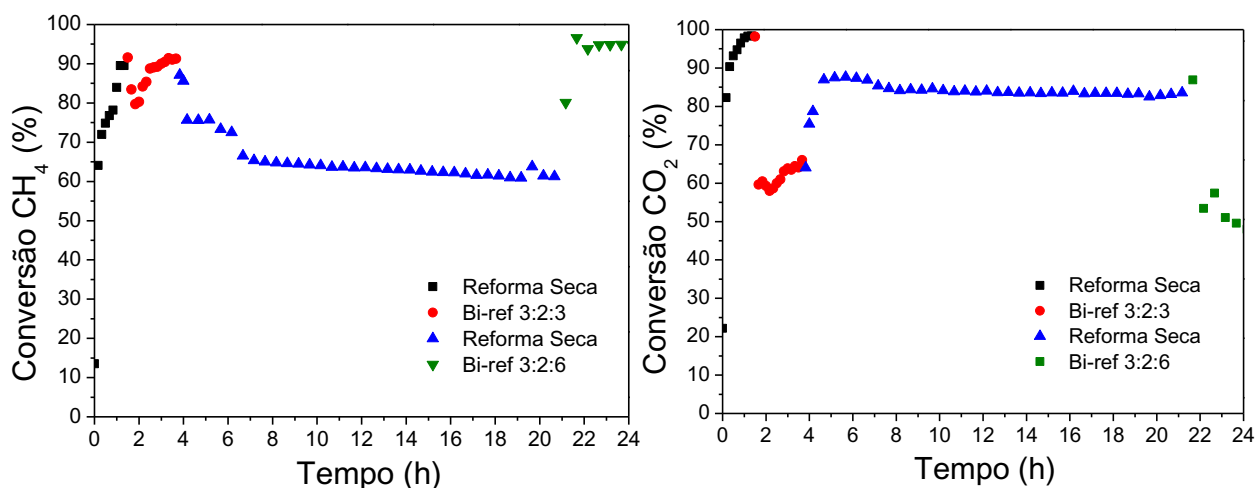
**Figura 4.13:** Conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  em função do tempo de reação de bi-reforma do biogás a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  utilizando o catalisador  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ . Condições reacionais: massa de precursor: 16 mg; temperatura de reação = 24 h; fluxos reacionais:  $45\text{ mL min}^{-1}$   $\text{CH}_4$ ,  $15\text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$ , 15 a  $45\text{ mL min}^{-1}$  de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $10\text{ mL min}^{-1}$  de argônio;



**Figura 4.14:** Relação H<sub>2</sub>/CO em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade do catalisador LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> na bi-reforma do biogás a 800 °C.

Uma vez que o comportamento das amostras de LaNiO<sub>3</sub> suportadas em óxidos mistos de cério-zircônio no processo de bi-reforma de biogás foi bastante inesperado, especialmente com a presença de períodos de indução, decidiu-se investigar o comportamento de um catalisador usual como Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dessa maneira, foram realizados testes catalíticos de reforma seca do metano, com relação molar 3CH<sub>4</sub>:2CO<sub>2</sub> e bi-reforma com diferentes composições de alimentação. A Figura 4.15 apresenta as conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> referentes ao catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na primeira etapa, o teste catalítico iniciou-se em condições de reforma seca. Para o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observou-se conversões iniciais em torno de 70% de metano e 80% de CO<sub>2</sub>. Ambas as conversões subiram sucessivamente, durante as primeiras 2 horas de reação, atingindo conversões de 90% de metano e 98% de CO<sub>2</sub>. Com a adição de H<sub>2</sub>O, notou-se uma oscilação na conversão de CH<sub>4</sub> e, logo após este comportamento, esta manteve-se em valores equivalentes ao observado durante as condições de reforma seca. Entretanto, houve um decréscimo na conversão de CO<sub>2</sub> para valores de 60%, que pode estar relacionado com a reação de deslocamento gás-água. Essas condições de bi-reforma (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 3:2:3) foram mantidas por 2 horas. No instante de t = 4h, a alimentação de água foi cortada no sistema, e voltou-se com as condições de reforma seca (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 3:2:0). A conversão de CH<sub>4</sub> caiu de cerca de 90% para cerca de 60% ao longo de 2 horas de

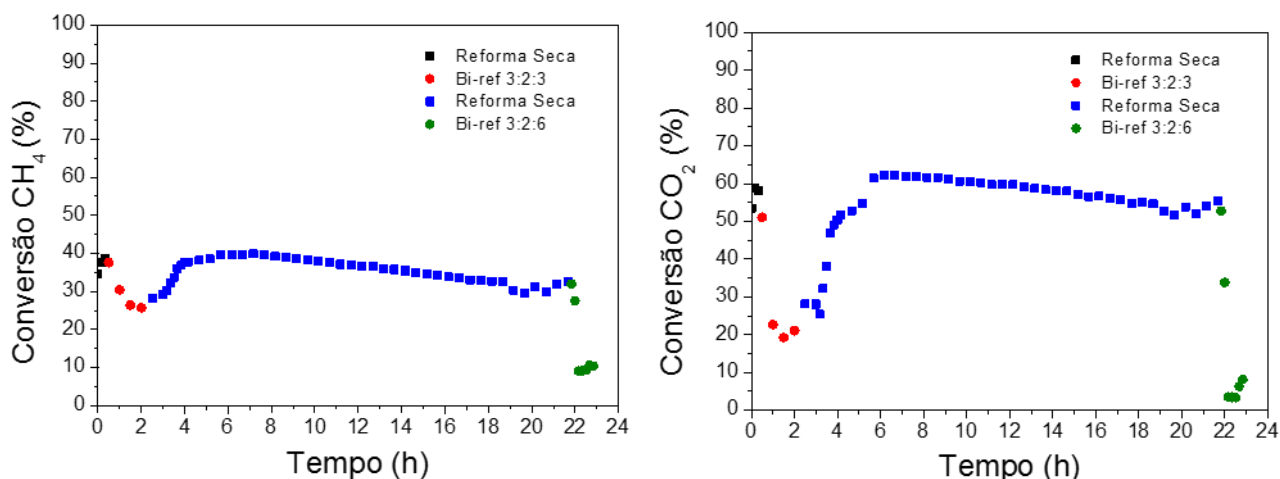
reação. Por outro lado, a conversão de  $\text{CO}_2$ , que estava em torno de 60%, subiu novamente para valores de 80%, permanecendo nesse nível. Após essas oscilações, as conversões de ambos se mantiveram praticamente constantes ao longo de 17 horas de reforma seca. Esta queda na conversão  $\text{CH}_4$  observada entre 4 e 6 horas pode ser atribuída à desativação devido à formação de carbono na superfície catalítica. Decorridas 21 horas de reação, iniciou-se novamente a injeção de água no sistema, sendo essa o dobro da quantidade alimentada anteriormente. Observa-se um significativo aumento na conversão de  $\text{CH}_4$ , de 60 para 95%. Novamente, nota-se uma queda brusca na conversão de  $\text{CO}_2$ , de 85 para cerca de 50%. Assim para este catalisador, nota-se que a adição de água causou um efeito positivo na conversão de metano, evidenciando que as reações de reforma a vapor e reforma seca estão ocorrendo simultaneamente. Para a conversão de  $\text{CO}_2$ , a presença de água desfavoreceu a reação de deslocamento gás-água, diminuindo a conversão de  $\text{CO}_2$  e produzindo mais hidrogênio.



**Figura 4.15:** Conversões de  $\text{CH}_4$  e de  $\text{CO}_2$  para o catalisador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Condições de reação:  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{cat}} = 22,5\text{ mg}$ . Reforma seca: 45 mL/min de  $\text{CH}_4$ , 30 mL/min de  $\text{CO}_2$ , 30 mL/min de argônio, Bi-reforma 3:2:3 = 45 mL/min  $\text{CH}_4$ , 30 mL/min de  $\text{CO}_2$ , 45 mL/min de vapor de água e 30 mL/min de argônio; Bi-reforma 3:2:6 = 45 mL/min  $\text{CH}_4$ , 30 mL/min de  $\text{CO}_2$ , 90 mL/min de vapor de água e 30 mL/min de argônio

Para efeito de comparação, o catalisador  $\text{LaNiO}_3/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  foi submetido às mesmas variações de composição de alimentação durante o teste catalítico. Os resultados estão apresentados na Figura 4.16. Observa-se que nos primeiros minutos de reação, em condições de reforma seca ( $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O} = 3:2:0$ ), houve um leve aumento na conversão inicial de ambos os reagentes. Quando a água é adicionada no sistema, iniciando a condição de bi-reforma ( $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O} = 3:2:3$ ), evidenciou-se uma notável queda nas conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . Esse foi o mesmo comportamento observado anteriormente nos testes catalíticos

apresentados na Figura 4.11. Após 2 horas, encerrou-se a alimentação de H<sub>2</sub>O e voltou-se às condições de reforma seca (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 3:2:0). Novamente, as conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> retomaram valores iguais aos apresentados nas primeiras horas de reforma seca mostrando assim que o catalisador retornou à sua atividade catalítica. Ao longo do período de 17 horas, a conversão de ambos reagentes sofreu uma leve desativação, provavelmente devido à formação de carbono na superfície. Após 21 horas de reação, adicionou-se o dobro da quantidade de H<sub>2</sub>O anteriormente inserida no sistema reacional. Nestas condições (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 3:2:6), verificou-se que as conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> apresentaram uma queda notável evidenciando assim um efeito negativo da adição de água para esse catalisador. Esse comportamento é bastante diferente do observado para o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quando a adição de água melhorou o desempenho.



**Figura 4.16:** Conversões de CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub> para o catalisador LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>. Condições de reação: T = 800 °C, m<sub>cat</sub> = 16 mg. Reforma seca: 45 mL/min de CH<sub>4</sub>, 30 mL/min de CO<sub>2</sub>, 30 mL/min de argônio, Bi-reforma 3:2:3 = 45 mL/min CH<sub>4</sub>, 30 mL/min de CO<sub>2</sub>, 45 mL/min de vapor de água e 30 mL/min de argônio; Bi-reforma 3:2:6 = 45 mL/min CH<sub>4</sub>, 30 mL/min de CO<sub>2</sub>, 90 mL/min de vapor de água e 30 mL/min de argônio.

Uma possível explicação seria que a presença de água pode estar causando a oxidação superficial do níquel, conforme observado no trabalho de Pereñíguez et al (2010) o qual utilizou catalisadores do tipo perovskita LaNiO<sub>3</sub>. Embora o estudo de Pereñíguez e colaboradores (2010) não tenha sido realizado em condições de bi-reforma como essa dissertação, os autores verificaram por XANES que em condições de reforma a vapor ocorria a oxidação parcial do níquel, com queda expressiva das conversões de metano ao longo do tempo reacional. Por outro lado, em condições de reforma seca, as conversões de metano permaneceram estáveis, assim como o níquel permaneceu totalmente reduzido, segundo as



análises de XANES. No presente trabalho, conforme Figura 4.17, não foi observada a oxidação do níquel durante as análises de XANES, nas condições de bi-reforma. Isso pode ter ocorrido devido ao uso de condições reacionais bastante diluídas usadas nas medidas de XANES. No entanto, o teste catalítico apresentado na Figura 4.16, mostrou que a queda na conversão de metano durante os períodos de bi-reforma não deve ter sido causada por desativação por formação de coque. Isso porque a atividade é reestabelecida quando a alimentação de água é cortada. Esse tipo de comportamento é mais coerente com a oxidação da fase ativa, pela presença de água. Quando a água é retirada da alimentação, o hidrogênio produzido reduz novamente o óxido de níquel formado na superfície e a atividade é restaurada. Sendo assim, novas análises de XANES e EXAFS devem ser realizadas a fim de confirmar esse comportamento.

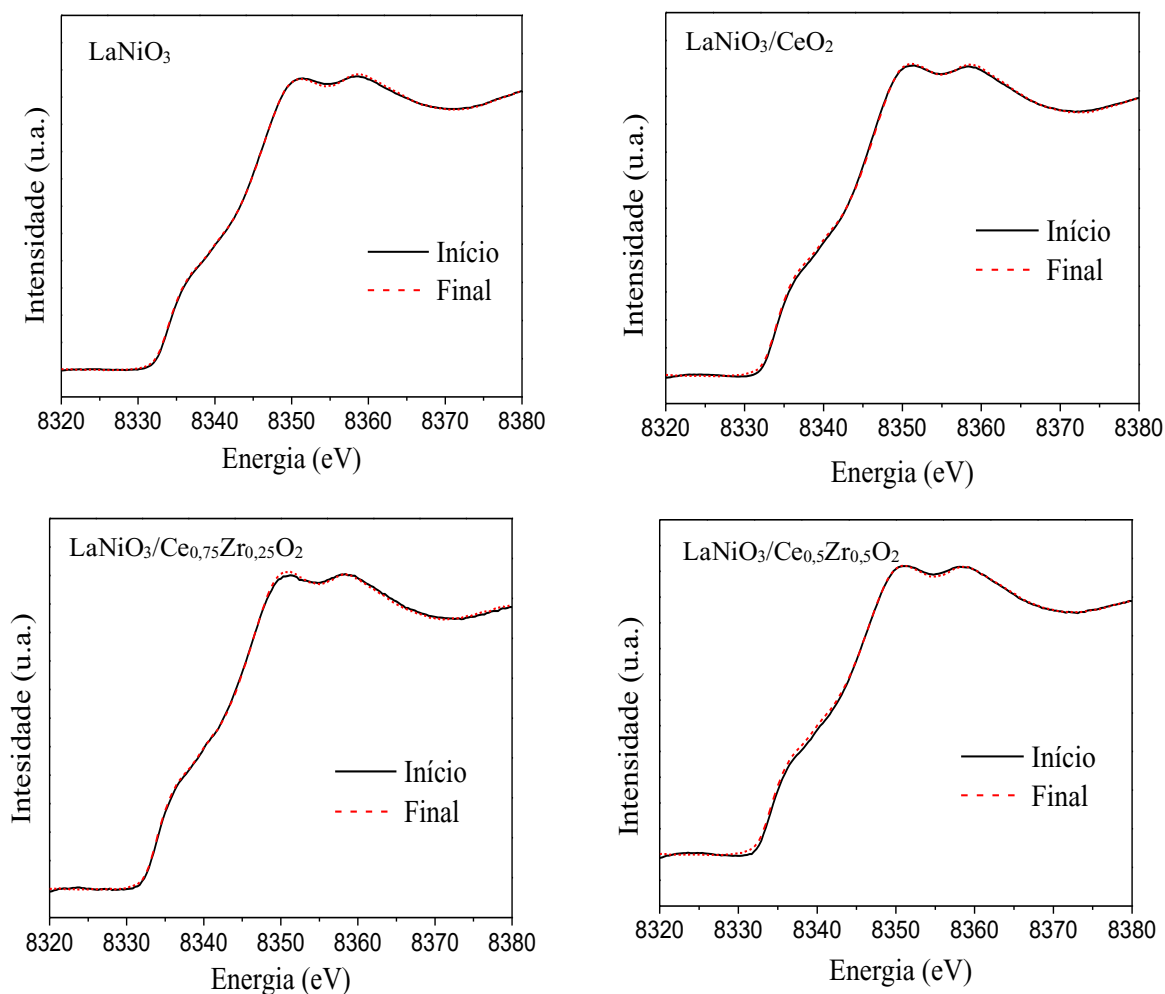


Figura 4.17: Espectros na região de XANES na borda K do níquel no início e no final da bi-reforma do biogás a 800°C e razão de alimentação  $3\text{CH}_4:2\text{H}_2\text{O}:1\text{CO}_2$ .

## CONCLUSÕES

- ✓ Neste trabalho evidenciou-se a possibilidade da adição dos suportes no momento da preparação da perovskita sem que houvesse alteração em sua formação. Também foi possível verificar que a adição do suporte promoveu um aumento parcial na área específica disponível.
- ✓ Por meio dos resultados de TPR, DRX in situ e XANES nas bordas do cério e do níquel foi possível perceber que todos os catalisadores reduzem antes da temperatura de 700 °C e que a ordem de redutibilidade foi influenciada pela adição de zircônio na estrutura cristalina do CeO<sub>2</sub>.
- ✓ A ordem de redutibilidade dos suportes nos catalisadores é: LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> > LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> > LaNiO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>.
- ✓ O catalisador LaNiO<sub>3</sub>/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> apresentou a melhor atividade catalítica quando comparado com os outros catalisadores.
- ✓ O período de indução foi atribuído à oxidação parcial do níquel metálico. Além disso, a presença de H<sub>2</sub>O afetou fortemente o período de indução nos catalisadores suportados e a intensidade desse efeito foi proporcional a redutibilidade.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realização de análises termogravimétricas com objetivo de quantificar a formação de carbono durante o processo de bi-reforma;
- ✓ Avaliação do efeito de diferentes relações molares  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$  no comportamento catalítico na reação de bi-reforma do biogás;
- ✓ Avaliação do desempenho de catalisadores de níquel suportados em céria ou lantânia separadamente no processo de bi-reforma do biogás para entender o efeito de cada um desses óxidos redutíveis no processo.
- ✓ Avaliação da introdução de outros metais de transição, como por exemplo nióbio, na rede cristalina do cério, a fim de verificar o efeito desse suporte no sistema reacional;

## ANEXO A

### SUPORTES:

#### Para 1g de suporte CeO<sub>2</sub>:

Massa Molecular CeO<sub>2</sub> = 172,12 g/mol

172,12 g CeO<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ 140,12 g Ce

1g CeO<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ X

X = 0,8141 g Ce

Massa Molecular (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> = 548,23 g/mol

548,23 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> \_\_\_\_\_ 140,12 g Ce

W \_\_\_\_\_ 0,8141 g Ce

W = 3,1852 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> \_\_\_\_\_ Pureza: 99%

W real = 3,2174 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>

#### Para 1g de suporte Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>:

Massa Molecular Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> = 0,75\*140,12+0,25\*91,22+32 = 159,89 g/mol

Massa de Cério:

159,89 g Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ 105,09 g Ce

1g Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ X

X = 0,6572 g Ce

Massa de Zircônio:

159,89 g Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ 22,80 g Zr

1g Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ X

X = 0,1426 g Zr

Massa Molecular (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> = 548,23 g/mol

548,23 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> \_\_\_\_\_ 140,12 g Ce

W \_\_\_\_\_ 0,6572 g Ce

W = 2,5716 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> \_\_\_\_\_ Pureza: 99%

W real = 2,5975 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>

Massa Molecular  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 = 231,23 \text{ g/mol}$   
 $548,23 \text{ g ZrO}(\text{NO}_3)_2 \underline{\hspace{10em}} 91,22 \text{ g Zr}$   
 $\text{Y} \underline{\hspace{10em}} 0,1426 \text{ g Zr}$   
 $\text{Y} = 0,3615 \text{ g ZrO}(\text{NO}_3)_2 \underline{\hspace{10em}} \text{Pureza: } 99\%$   
 $\text{Y real} = 0,3652 \text{ g ZrO}(\text{NO}_3)_2$   
 Massa Solução (35%) = 1,0434 g  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  em solução

Para 1g de suporte  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ :

Massa Molecular  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2 = 0,5*140,12+0,5*91,22+32 = 147,67 \text{ g/mol}$

Massa de Cério:

$147,67 \text{ g Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2 \underline{\hspace{10em}} 70,06 \text{ g Ce}$

$1 \text{ g Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2 \underline{\hspace{10em}} \text{X}$

$\text{X} = 0,4744 \text{ g Ce}$

Massa de Zircônio:

$147,67 \text{ g Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2 \underline{\hspace{10em}} 45,61 \text{ g Zr}$

$1 \text{ g Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2 \underline{\hspace{10em}} \text{X}$

$\text{X} = 0,3089 \text{ g Zr}$

Massa Molecular  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 = 548,23 \text{ g/mol}$

$548,23 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \underline{\hspace{10em}} 140,12 \text{ g Ce}$

$\text{W} \underline{\hspace{10em}} 0,4744 \text{ g Ce}$

$\text{W} = 1,8563 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \underline{\hspace{10em}} \text{Pureza: } 99\%$

$\text{W real} = 1,8750 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

Massa Molecular  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 = 231,23 \text{ g/mol}$

$548,23 \text{ g ZrO}(\text{NO}_3)_2 \underline{\hspace{10em}} 91,22 \text{ g Zr}$

$\text{Y} \underline{\hspace{10em}} 0,3089 \text{ g Zr}$

$\text{Y} = 0,7829 \text{ g ZrO}(\text{NO}_3)_2 \underline{\hspace{10em}} \text{Pureza: } 99\%$

$\text{Y real} = 0,7908 \text{ g ZrO}(\text{NO}_3)_2$

Massa Solução (35%) = 2,26 g  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  em solução

## ANEXO B

### Para 1 g de perovskita $\text{LaNiO}_3$ :

Massa molecular  $\text{LaNiO}_3$ :  $58,7 \text{ g Ni} + 138,9 \text{ g La} + 3 \cdot 16 \text{ g O} = 245,6 \text{ g/mol}$

$1 \text{ g LaNiO}_3 = 0,239 \text{ g Ni} + 0,566 \text{ g La} + 0,1954 \text{ O}_3$

Massa Molecular  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290,81 \text{ g/mol}$

Massa Molecular  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 433,01 \text{ g/mol}$

Massa Nitratos:

$290,81 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \underline{\hspace{10em}} \text{X}$

$58,7 \text{ g Ni} \underline{\hspace{10em}} 0,2390 \text{ g}$

$\text{X} = 1,1841 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \underline{\hspace{10em}} \text{Pureza: } 97\%$

$\text{X real} = 1,2207 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2$

$433,01 \text{ g La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \underline{\hspace{10em}} \text{Z}$

$138,9 \text{ g La} \underline{\hspace{10em}} 0,566 \text{ g}$

$\text{Z} = 1,7631 \text{ g La}(\text{NO}_3)_3 \underline{\hspace{10em}} \text{Pureza: } 99\%$

$\text{Z real} = 1,7809 \text{ g La}(\text{NO}_3)_3$

### Cálculo – Etileno Glicol e Ácido Cítrico:

*Número de Mols -  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$*

Mols de Ni =  $0,2390/58,7 = 0,004071$

Mols de  $\text{NO}_3 = 2 \cdot 0,004071 = 0,00814$

*Número de Mols -  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$*

Mols de La =  $0,566/138,9 = 0,004071$

Mols de  $\text{NO}_3 = 3 \cdot 0,004071 = 0,012215$

*Total Mols Nitrato:*  $0,00814 + 0,012215 = 0,020358$

*Etileno Glicol*: Massa molecular = 62,07 g/mol

Densidade = 1,11 g/ml

*Massa Etileno Glicol* =  $0,02036 \cdot 62,07 = 1,2636$  g

*Ácido Cítrico*: Massa molecular = 210,14 g/mol

Densidade = 1,66 g/ml

*Massa Ácido Cítrico* =  $0,02036 \cdot 210,14 = 4,2784$  g

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AASBERG-PETERSEN, K. et al. Technologies for large-scale gas conversion. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1–2, p. 379–387, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00811-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00811-0)
- ABBASI, T.; TAUSEEF, S. M.; ABBASI, S. A. Anaerobic digestion for global warming control and energy generation - An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3228–3242, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.046>
- AGRAFIOTIS, C. et al. Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 656–682, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.050>
- ALVES, H. J. et al. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5215–5225, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.057>
- ASENCIOS, Y. J. O.; RODELLA, C. B.; ASSAF, E. M. Oxidative reforming of model biogas over NiO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132–133, p. 1–12, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.032>
- ÁVILA-NETO, C. N. Sobre a estabilidade de catalisadores de cobalto suportados durante a reforma do etanol. **Tese (Doutorado em Engenharia Química)**, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- BALAT, M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 15, p. 4013–4029, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.047>
- BARBIR, F. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier. **Energy**, v. 34, n. 3, p. 308–312, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.07.007>
- BARELLI, L. et al. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. **Energy**, v. 33, n. 4, p. 554–570, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.10.018>
- BARRAI, F. et al. The role of carbon deposition on precious metal catalyst activity during dry reforming of biogas. **Catalysis Today**, v. 129, n. 3–4, p. 391–396, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.07.024>
- BATIOT-DUPEYRAT, C. et al. Pulse study of CO<sub>2</sub> reforming of methane over LaNiO<sub>3</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v. 248, n. 1–2, p. 143–151, ago. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00155-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00155-8)
- BEHROOZSARAND, A.; POUR, A. N. Modeling of microreactor for methane dry reforming: Comparison of Langmuir-Hinshelwood kinetic and microkinetic models. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 20, p. 99–108, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.06.011>



- BHAVANI, A. G.; KIM, W. Y.; LEE, J. S. Barium substituted lanthanum manganite perovskite for CO<sub>2</sub> reforming of methane. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 7, p. 1537–1544, 2013. <https://doi.org/10.1021/cs400245m>
- BISWAS, P.; KUNZRU, D. Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalyst: Effect of support and metal loading. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 8, p. 969–980, jun. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.031>
- BRASIL. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010 – 2025; **Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários**, Brasília, 2010. 68.
- CHEN, H. et al. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over perovskite LaNiO<sub>3</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 1, p. 333–339, 15 maio 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.054>
- CHOI, S. O.; MOON, S. H. Performance of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> perovskite catalysts for methane steam reforming. **Catalysis Today**, v. 146, n. 1–2, p. 148–153, ago. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.02.023>
- CHOUDHARY, V. R.; UPHADE, B. S.; MAMMAN, A. S. Simultaneous steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas over NiO / MgO / SA-5205 in presence and absence of oxygen. **Applied Catalysis A: General**, v. 168, p. 33–46, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00331-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00331-1)
- CONWAY, S. J.; GREIG, J. A.; THOMAS, G. M. Comparison of lanthanum oxide and strontium-modified lanthanum oxide catalysts for the oxidative coupling of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 86, n. 2, p. 199–212, jul. 1992. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)85148-5](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)85148-5)
- DE LIMA, S. M. et al. Evaluation of the performance of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared from LaNiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 377, n. 1–2, p. 181–190, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.036>
- DE LIMA, S. M.; ASSAF, J. M. Síntese e caracterização de perovskitas LaNi<sub>(1-x)</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 298–303, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.036>
- DUTTA, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1148–1156, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.037>
- ELTEJAEI, H. et al. Methane dry reforming on Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>- $\gamma$ -alumina: Effects of support composition and water addition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 5, p. 4107–4118, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.128>
- ESCRITORI, J. C. et al. Methane autothermal reforming on nickel-ceria-zirconia based catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 7, p. 1090–1094, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.01.001>

- FALLY, F. et al. Modification of the oxygen storage capacity of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides after redox cycling aging. **Catalysis Today**, v. 59, n. 3, p. 373–386, jun. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00302-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00302-3)
- FERREIRA-APARICIO, P.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I. Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 170, n. 1, p. 177–187, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00048-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00048-9)
- FIERRO, J. L. G.; TASCÓN, J. M. D.; TEJUCA, L. G. Surface properties of LaNiO<sub>3</sub>: Kinetic studies of reduction and of oxygen adsorption. **Journal of Catalysis**, v. 93, n. 1, p. 83–91, 1985. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90153-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90153-8)
- FORNASIERO, P. et al. Modification of the Redox Behaviour of CeO<sub>2</sub>: Induced by Structural Doping with ZrO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 164, n. 1, p. 173–183, 1996. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0373>
- FORNASIERO, P. et al. Rh-Loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties. **Journal of Catalysis**, 1995. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1019>
- HÜBERT, T. et al. Hydrogen sensors - A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 157, n. 2, p. 329–352, out. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.070>
- HARTMANN, H.; AHRING, B. K. Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of co-digestion with manure. **Water Research**, v. 39, n. 8, p. 1543–1552, abr. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.001>
- HOLLADAY, J. D. et al. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 244–260, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>
- HORI, C. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, n. 2, p. 105–117, 27 mar. 1998. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00060-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00060-X)
- HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 850–866, maio 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>
- IZQUIERDO, U. et al. Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 18, p. 7623–7631, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.107>
- JAIN, I. P. Hydrogen the fuel for 21<sup>st</sup> century. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 17, p. 7368–7378, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.093>
- KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H. **Energie aus Biomasse-Grundlagen, Techniken und Verfahren**. 2001. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-07025-3>. (2001).
- KHALESİ, A.; ARANDIYAN, H. R.; PARVARI, M. Effects of Lanthanum Substitution by Strontium and Calcium in La-Ni-Al Perovskite Oxides in Dry Reforming of Methane.

- Chinese Journal of Catalysis**, v. 29, n. 10, p. 960–968, out. 2008.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(08\)60079-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(08)60079-0)
- KUMAR, N.; SHOJAEE, M.; SPIVEY, J. J. Catalytic bi-reforming of methane: from greenhouse gases to syngas. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 9, p. 8–15, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.07.003>
- KURAS, M.; ROUCOU, R.; PETIT, C. Studies of LaNiO<sub>3</sub> used as a precursor for catalytic carbon nanotubes growth. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 265, n. 1–2, p. 209–217, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.10.014>
- LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst: Influences of Ce-ZrO<sub>2</sub> support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. **Applied Catalysis A: General**, v. 290, n. 1–2, p. 200–211, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.026>
- LIMA, S. M., ASSAF, J. M., PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G. Structural features of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> mixed oxides and performance for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 311, p. 94–104, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.010>
- MANEERUNG, T.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. LaNiO<sub>3</sub> perovskite catalyst precursor for rapid decomposition of methane: Influence of temperature and presence of H<sub>2</sub> in feed stream. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 24–35, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.080>
- MARINHO, A. L. A. et al. Steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts obtained from LaNiO<sub>3</sub> and LaNiO<sub>3</sub>/CeSiO<sub>2</sub> perovskite-type oxides for the production of hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v. 520, p. 53–64, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.03.032>
- MAZALI, I. O. EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações. Monografia. Instituto de Química, Unicamp, 1998.
- MIDILLI, A. et al. On hydrogen and hydrogen energy strategies I: Current status and needs. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, n. 3, p. 255–271, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.05.003>
- MOND, L., LANGER, C., Action of carbon monoxide on nickel, **Journal of Chemical Society**, v. 57, p. 749–753, 1890. <https://doi.org/10.1039/CT8905700749>
- NI, M. et al. Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 10, p. 1401–1412, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.11.005>
- NORMAN, A. .; MORRIS, M. . The preparation of the single-phase perovskite LaNiO<sub>3</sub>. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 92–93, p. 91–96, ago. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(99\)00187-9](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(99)00187-9)
- OLAH, G. A. et al. Bi-reforming of Methane from Any Source with Steam and Carbon Dioxide Exclusively to Metgas (CO – 2H<sub>2</sub>) for Methanol and Hydrocarbon Synthesis. p. 2012–2014, 2013. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02029>
- OVERBURY, S. H. et al. XANES studies of the reduction behavior of (Ce<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>2</sub> and

- Rh/(Ce<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>2</sub>. **Catalysis Letters**, v. 51, p. 133–138, 1998. <https://doi.org/10.1023/A:1019086428874>
- OZAWA, M.; KIMURA, M.; ISOGAI, A. The application of CeZr oxide solid solution to oxygen storage promoters in automotive catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 193, n. 1–2, p. 73–75, 1993. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90314-D](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90314-D)
- PASSOS, F. B. et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: The effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts. **Catalysis Today**, v.101, p. 23-30, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.006>
- PECCHI, G. et al. Effect of the preparation method on the catalytic activity of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> perovskite-type oxides. **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 420–427, abr. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.011>
- PECHINI, M.P., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, **US Patent** No. 3,330,697. 1967.
- PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981–2017, 2001. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>
- PEREÑÍGUEZ, R. et al. Synthesis and characterization of a LaNiO<sub>3</sub> perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3–4, p. 346–353, 12 jan. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.040>
- RAO, G. R. et al. NO decomposition over partially reduced metallized CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions. **Catalysis Letters**, v. 24, n. 1–2, p. 107–112, 1994. <https://doi.org/10.1007/BF00807380>
- REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure. **Physical Review B**, v. 41, n. 12, p. 8139-8149, 1990. <https://doi.org/10.1103/physrevb.41.8139>
- REHR, J. J.; MUSTRE DE LEON, J.; ZABINSKY, S. I.; ABERSL, R. C. Theoretical X-ray Absorption Fine Structure Standards. **Journal of The American Chemical Society**, v. 113, n. 14, p. 5135-5140, 1991. <https://doi.org/10.1021/ja00014a001>
- RICHARD M., SHEENOY. A. H<sub>2</sub>-mhr pre-conceptual design summary for hydrogen production. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 39, nº 1, 2007. <https://doi.org/10.5516/NET.2007.39.1.001>
- RIDA, K. et al. Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO<sub>3</sub> perovskite prepared by Pechini method. **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 3, p. 210–216, 2012. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60025-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60025-8)
- RIVAS, M. E. et al. Structural features and performance of LaNi<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>O<sub>3</sub> system for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 344, n. 1–2, p. 10–19, jul. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.03.023>
- RODRIGUES, M. Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema Sr<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>SnO<sub>3</sub>. 178 f. **Tese (Doutorado em Química)** – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2007.

- ROH, H. S.; EUM, I. H.; JEONG, D. W. Low temperature steam reforming of methane over Ni-Ce<sub>(1-x)</sub>Zr<sub>(x)</sub>O<sub>2</sub> catalysts under severe conditions. **Renewable Energy**, v. 42, p. 212–216, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.08.013>
- ROH, H. S. et al. Combined H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni-Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts for gas to liquids (GTL). **Catalysis Letters**, v. 125, n. 3–4, p. 283–288, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9560-z>
- ROH, H. S. et al. Combined reforming of methane over supported Ni catalysts. **Catalysis Letters**, v. 117, n. 1–2, p. 85–90, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9113-x>
- ROH, H. et al. Highly stable Ni catalyst supported on Ce–ZrO<sub>2</sub> for oxy-steam reforming of methane. **Catalysis Letters**, v. 74, n. 1, p. 1–6, 2001. <https://doi.org/10.1023/A:1016699317421>
- RUCKENSTEIN, E.; HANG HU, Y. Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 183, n. 1, p. 85–92, jul. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00047-2)
- SANCHEZSANCHEZ, M.; NAVARRO, R.; FIERRO, J. Ethanol steam reforming over Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 10–11, p. 1462–1471, jul. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.025>
- SILVA, P. P. et al. Hydrogen production from steam and oxidative steam reforming of liquefied petroleum gas over cerium and strontium doped LaNiO<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v. 289, p. 211–221, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.003>
- 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. <https://doi.org/10.1515/iupac.57.0007>
- SINGH, S. et al. Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 623–633, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.040>
- SOBRINO, F. H.; MONROY, C. R.; PÉREZ, J. L. H. Critical analysis on hydrogen as an alternative to fossil fuels and biofuels for vehicles in Europe. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 772–780, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.021>
- SOONGPRASIT, K. et al. Synthesis and catalytic activity of sol-gel derived La-Ce-Ni perovskite mixed oxide on steam reforming of toluene. **Current Applied Physics**, v. 12, p. S80–S88, set. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.02.025>
- SOUZA, M. M. V. M. Tecnologia do hidrogênio. Editora Synergia, Rio de Janeiro – RJ, 2009.
- SPATH, P. L.; DAYTON, D. C. Preliminary Screening -- Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. **National Renewable Energy Laboratory**, n. December, p. 1–160, 2003. <https://doi.org/10.2172/15006100>
- SRISIRIWAT, N.; THERDTHIANWONG, S.; THERDTHIANWONG, A. Oxidative steam

- reforming of ethanol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted by CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 5, p. 2224–2234, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.058>
- SUN, D. et al. Effect of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on the tri-reforming of the simulated biogas to syngas over Ni-based SBA-15 catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 369–374, 2010. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(09\)60096-7](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(09)60096-7)
- TAKANABE, K. et al. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v. 232, n. 2, p. 268–275, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.011>
- TROVARELLI, A. et al. Nanophase Fluorite-Structured CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical Milling. **Journal of Catalysis**, v. 169, n. 2, p. 490–502, jul. 1997. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1705>
- VALDERRAMA, G. et al. Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 785–791, out. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.010>
- VALENTINI, A. et al. Estudo microestrutural do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Efeito da adição de CeO<sub>2</sub> na reforma do metano com dióxido de carbono. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 648–654, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000500005>
- WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 224, n. 2, p. 370–383, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.032>
- WEILAND, P. Biogas production: Current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 849–860, 2010. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7>
- XU, J. G.; FROMENT, G. F. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift .1. Intrinsic Kinetics. **Aiche Journal**, v. 35, n. 1, p. 88–96, 1989. <https://doi.org/10.1002/aic.690350109>
- YADVIKA et al. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques - A review. **Bioresource Technology**, v. 95, n. 1, p. 1–10, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.02.010>
- YANG, E. H. et al. Steam CO<sub>2</sub> reforming of methane over La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 35, p. 11831–11839, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.021>
- YAO, H. Ceria in automotive exhaust catalysts I. Oxygen storage. **Journal of Catalysis**, v. 86, n. 2, p. 254–265, abr. 1984. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90371-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90371-3)
- YAO, M. H. et al. An XRD and TEM Investigation of the Structure of Alumina-Supported Ceria-Zirconia. **Journal of Catalysis**, v. 166, n. 1, p. 67–74, 1997. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1504>
- ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 307–326, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>

ZHAI, X. et al. Catalytic performance of Ni catalysts for steam reforming of methane at high space velocity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 1, p. 482–489, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.10.053>

ZHANG, Q. H.; LI, Y.; XU, B. Q. Reforming of methane and coalbed methane over nanocomposite Ni/ZrO<sub>2</sub>. **ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints**, v. 49, n. 1, p. 601–605, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.09.015>