Universidade Federal de São João Del Rei Campus Alto Paraopeba Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

CAMYLLA KAREN SALES SILVA

Catalisadores de Ni/Al₂O₃ Sintetizados Via Polimerização em uma Etapa Aplicados à Reforma Seca do Metano: Avaliação do Teor de Lantânio

Ouro Branco, 2018

CAMYLLA KAREN SALES SILVA

CATALISADORES DE NI/Al₂O₃ Sintetizados Via Polimerização em uma Etapa Aplicados à Reforma Seca do Metano: Avaliação do Teor de Lantânio

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal de São João del-Rei como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Sistemas e Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Jorge David Alguiar Bellido.

Ouro Branco, 2018

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586c	Silva, Camylla Karen Sales. Catalisadores de Ni/Al2O3 sintetizados via polimerização em uma etapa aplicados à reforma seca do metano : Avaliação do teor de lantânio / Camylla Karen Sales Silva ; orientador Jorge David Alguiar Bellido Ouro Branco, 2018. 59 p.
	Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal de São João del-Rei, 2018.
	1. Catálise Heterogênea. 2. Reforma Seca de Metano. 3. Perovskita. I. Bellido, Jorge David Alguiar, orient. II. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **CAMYLLA KAREN SALES SILVA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI, EM 14 DE JULHO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Jorge David Alguiar Bellido

PPGEQ/UFSJ

Prof. Dr. Eduardo Prado Baston

PPGEQ/UFSJ

Prof. Dr. André Gustavo Sato

UFV

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por cada pedra no caminho, pois sem elas eu não teria me tornado quem sou hoje.

À minha família - pai, mãe, irmã e avós - por todo apoio a cada novo desafio e por sempre acreditarem em mim, mesmo quando eu não acreditava.

Ao meu noivo e companheiro, Jorge, por todo suporte e carinho, tanto nos dias tranquilos quanto nos dias turbulentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jorge Bellido, pela paciência, orientação e amizade nesses sete anos de UFSJ.

À Flaviana Pena pela amizade e suporte em vários experimentos.

À USP pelos resultados de Área Específica dos catalisadores.

À UFMG pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos guardas da universidade pela companhia nos fins de semana e feriados.

Aos colegas de mestrado, Jussara, Felipe, Volney, Flávia, Arnaldo, David e Laura, por compartilharem comigo esta etapa tão importante.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia Química pela companhia nos dias de trabalho e nos cafés da tarde.

Aos membros das bancas de qualificação e de defesa pelas orientações e correções.

À Universidade Federal de São João del-Rei por todas as oportunidades ao longo dos últimos sete anos de graduação e mestrado.

Por fim, não poderia deixar de agradecer aos meus amigos de longa data e familiares que, mesmo longe, sempre acreditaram no meu potencial.

"I have not failed 10.000 times. I have not failed once. I have succeeded in proving that those 10.000 ways will not work."

Thomas Edison

RESUMO

Catalisadores de níquel suportados em alumina, com diversos teores de lantânio, foram preparados pelo método de polimerização em uma etapa, com a finalidade de formar precursores catalíticos que permitam melhor dispersão do metal ativo e que melhorem a interação Ni-La em catalisadores contendo níquel, alumínio e lantânio. A caracterização dos materiais foi realizada pelas técnicas de análise de difratometria de raios X, fisissorção de N₂ para determinação da área específica, redução à temperatura programada com hidrogênio, dessorção à temperatura programada de CO_2 e H_2 , e microscopia eletrônica de varredura. Os testes catalíticos foram conduzidos durante um período de 6 horas e com proporção estequiométrica de reagentes CH₄/CO₂ igual a 1. A adição de lantânio nos catalisadores levou a formação de perovskitas LaNiO₃ e LaAlO₃, com redução significativa da área específica. O catalisador sem a presença de lantânio (NiAl) apresentou maior conversão de metano ao longo do teste catalítico, porém o catalisador NiAlLa0.5 foi o que apresentou maior atividade catalítica ao levar em consideração o número de sítios ativos expostos para reação. A maior atividade deste catalisador foi explicada por sua basicidade moderada e formação preferencial da perovskita LaNiO₃. Além disso, foi observada que a formação da perovskita LaNiO₃ reduz a sinterização da fase ativa, aumentando o grau de dispersão do catalisador, e proporciona melhor interação Ni-La na reforma seca de metano.

Palavras-chaves: LaNiO₃, LaAlO₃, Reforma Seca de Metano, Catálise Heterogênea.

ABSTRACT

Ni catalysts supported on alumina with various lanthanum contents were prepared by the onestep polymerization method to form catalytic precursors that allow better dispersion of the active metal and improve the Ni-La interaction in catalysts containing nickel, aluminum and lanthanum. The characterization of the materials was performed by X-ray diffraction analysis, N_2 physisorption to determine specific area, H_2 -temperature programmed reduction, CO_2 and H₂-temperature programmed desorption and scanning electron microscopy. The catalytic tests were conducted over a period of 6 hours and with stoichiometric ratio of reactants CH₄/CO₂ equal to 1. The addition of lanthanum in the catalysts led to the formation of perovskites LaNiO₃ and LaAlO₃, with a significant reduction of the specific area. The catalyst without the presence of lanthanum (NiAl) presented higher methane conversion during the catalytic test but the NiAlLa0.5 catalyst showed the highest catalytic activity when taking into account the number of active sites exposed for reaction. The high activity of this catalyst was explained by its moderate basicity and preferential formation of perovskite LaNiO₃. In addition, it was observed that the formation of perovskite LaNiO₃ reduces the sintering of the active phase, increasing the degree of dispersion of the catalyst, and provides better Ni-La interaction in dry reforming of methane.

Keywords: LaNiO₃, LaAlO₃, Dry Reforming of Methane, Heterogeneous Catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reações na reforma seca de metano.	17
Figura 2 - Transformação do carbono na superfície do catalisador	20
Figura 3 - Representação esquemática do método de polimerização em uma etapa	26
Figura 4 - Etapas da síntese dos catalisadores de NiO/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	28
Figura 5 - Etapas da Dessorção à Temperatura Programada de CO ₂	31
Figura 6 - Etapas da Dessorção à Temperatura Programada de H ₂	32
Figura 7 - Difratogramas de raios-X dos catalisadores. (+) NiO, (0) NiAl ₂ O ₄ , (α) LaNiO ₃ , (x	:)
LaAlO ₃ , (*) La ₂ O ₃	35
Figura 8 - Perfis de redução à temperatura programada com hidrogênio (100 mg de	
catalisador)	38
Figura 9 - Perfis de dessorção à temperatura programada de CO ₂ (150 mg de catalisador)	40
Figura 10 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores: (a) NiAl,	
(b) NiAlLa0.5, (c) NiAlLa2 e (d) NiAlLa4. Escala: 1µm	42
Figura 11 - Imagens de MEV-EDS para o catalisador NiAlLa4. Escala: 5µm	43
Figura 12 - Perfis de dessorção à temperatura programada de Hidrogênio dos catalisadores	
(500 mg de catalisador)	44
Figura 13 - Conversão de CH ₄ e CO ₂ na RSM: 1 atm, 750 °C, 50 mg de catalisador, 48	
ml.min ⁻¹	46
Figura 14 - Turnover Frequency para o metano após 6 horas de reação	47
Figura 15 - Interações Ni-La na dispersão da fase ativa e efeito da adição de La ₂ O ₃ na	
formação de coque na RSM.	48
Figura 16 - Formação de CH ₄ (C+2H ₂ \rightarrow CH ₄) na RSTP-H ₂ : 10 ml.min ⁻¹ (10 % de H ₂ /He	
(v/v))	49

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 - Mecanismos de desativação de catalisadores	18
Quadro 2 - Propriedades de suportes típicos	21
Tabela 3 - Proporção molar usada na síntese dos catalisadores.	27
Tabela 4 - Área específica dos catalisadores obtida pelo método B.E.T.	37
Tabela 5 - Consumo de hidrogênio nos picos de redução dos catalisadores	39
Tabela 6 - Sítios ativos de Ni, grau de dispersão e dessorção de CO2 relativa dos catalisado	ores.
	45
Tabela 7 - Quantificação do coque reativo dos catalisadores	49

LISTA DE SIGLAS

DRX	Difratometria de Raios X
DTP	Dessorção à Temperatura Programada
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
GEE	Gases de Efeito Estufa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OPM	Oxidação Parcial do Metano
RSM	Reforma Seca de Metano
RSTP	Reação na Superfície à Temperatura Programada
RTP	Redução à Temperatura Programada
RVM	Reforma a Vapor do Metano
S _{BET}	Área Específica pelo método B.E.T.
TOF	Turnover Frequency

1.	INT	TRODUÇÃO	13
2.	REV	VISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
	2.1.	Gás Natural	15
	2.2.	Reforma Seca de Metano (RSM)	16
	2.3.	Catalisadores para RSM	18
	2.3.	1. Sinterização	19
	2.3.2	2. Formação e deposição de coque	19
	2.3.	3. Suportes para catalisador à base de Ni	21
	2.3.4	4. Alumina	23
	2.3.	5. Lantânio	24
	2.4.	Método de Polimerização em uma Etapa	26
3.	ME	TODOLOGIA	27
	3.1.	Síntese dos Catalisadores	27
	3.2.	Caracterização dos Catalisadores	28
	3.2.	1. Difratometria de raios X (DRX)	29
	3.2.2	2. Determinação da Área Específica – Método de B.E.T	29
	3.2	3. Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio (RTP-H ₂)	30
	3.2.4	4. Dessorção à Temperatura Programa de Dióxido de Carbono (DTP-CO ₂)	30
	3.2.3	5. Dessorção à Temperatura Programa de Hidrogênio (DTP- H ₂)	31
	3.2.0	6. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	33
	3.3.	Testes Catalíticos	33
	3.4.	Avaliação de Formação de Coque por meio da Reação de Superfície à Temperatura	l
	Progra	amada com Hidrogênio (RSTP-H ₂)	34
4.	RES	SULTADOS E DISCUSSÃO	35
	4.1.	Difratometria de raios X (DRX)	35
	4.2.	Área Específica	36
	4.3.	Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio (RTP-H2)	37

SUMÁRIO

2	1.4.	Dessorção à Temperatura Programada de Dióxido de Carbono (DTP-CO ₂)	40
Z	1.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	41
Z	1.6.	Dessorção à Temperatura Programada de Hidrogênio (DTP-H ₂)	44
Ζ	1.7.	Testes Catalíticos	45
Ζ	1.8.	Formação de Coque	48
5.	CON	NCLUSÕES	51
6.	SUC	GESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	52
RE	FERÍ	ÈNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1. INTRODUÇÃO

O gás natural é uma fonte vital de energia de baixo carbono. É composto, em sua maioria, pelo gás metano e produz cerca da metade das emissões de gases de efeito estufa (GEE). O metano (CH₄) tem um forte efeito de aquecimento sobre o clima, armazenando maior quantidade de calor que o dióxido de carbono (CO₂). Porém, o primeiro apresenta um tempo de vida na atmosfera relativamente mais curto que o segundo, já que uma vez que é liberado se quebra mais rapidamente. Em relação ao potencial de aquecimento global, o CH₄ é pelo menos 84 vezes maior do que o CO₂ em um período de 20 anos. Entretanto, esse potencial diminui para um valor próximo de 25 quando calculado ao longo de um período de 100 anos - período esse que a maioria dos governos e empresas usa para avaliar o impacto desses gases (BP GLOBAL, 2017).

A aplicação mais bem sucedida do gás natural na indústria é a sua conversão em gás de síntese (H₂ e CO), para posterior produção de combustíveis líquidos ou produtos químicos oxigenados valiosos (XU *et al.*, 2001). As principais rotas de produção de gás de síntese a partir do gás natural são: reforma seca do metano (RSM), reforma a vapor do metano (RVM) e oxidação parcial do metano (OPM). A primeira rota se destaca dentre as outras, já que possui duas importantes características: (1) utiliza como reagentes os principais causadores do efeito estufa (CH₄ e CO₂) e (2) proporciona razões H₂/CO mais baixas, o que é desejável para produção de hidrocarbonetos líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch. Contudo, a RSM apresenta uma desvantagem do ponto de vista operacional, que é a formação e deposição de coque no leito catalítico (BELLIDO, 2008). Assim, é necessário o desenvolvimento de catalisadores que apresentem tanto resistência à formação de coque quanto elevada atividade catalítica.

Diversos catalisadores à base de metais nobres, como Pt, Rh e Pd, têm sido estudados e testados, por possuírem elevada atividade catalítica e resistência ao coque. Porém, possuem baixa disponibilidade e elevado valor agregado, tornando-os pouco acessíveis (ABREU, 2012). Catalisadores à base de Ni suportados são muito utilizados industrialmente, por não apresentarem essas desvantagens. Entretanto, apresentam o inconveniente associado à formação de coque (BELLIDO, 2008). A partir disso, pesquisadores têm focado na preparação de catalisadores de Ni com elevada dispersão de fase ativa e boa interação metal/suporte com o objetivo de melhorar o desempenho desse tipo de material (NEWNHAM *et al.*, 2012).

Os catalisadores de Ni comercialmente disponíveis são suportados em materiais cerâmicos, como a α -Al₂O₃, ZrO₂ e MgO. A alumina (Al₂O₃) é o suporte mais utilizado para o Ni nos processos de reforma e oxidação parcial do metano, pois possui elevada área e forte interação com a fase ativa. Contudo, é sabido que catalisadores de Ni suportados nesse material desativam durante o processo devido às elevadas temperaturas de reação. Para reverter esse problema, óxidos da família dos lantanídeos, como La, Ce, Pr e Nd, podem ser adicionados aos catalisadores durante a sua síntese (ABREU, 2012).

Sepehri e colaboradores (2016) investigaram o efeito da adição de pequenos teores de La, Zr, Sr e Ce em Ni suportado em alumina na reforma autotérmica de metano. Os autores concluíram que a adição de Sr, Ce e La melhora a dispersão das partículas de Ni sobre o suporte, além de elevar a estabilidade catalítica e inibir a formação de coque. Já Mazumder e de Lasa (2014a) observaram que a adição de lantânio em catalisadores Ni/Al₂O₃ desloca os picos de redução do níquel para temperaturas mais baixas, facilitando sua dispersão e reduzindo a formação do aluminato (NiAl₂O₄).

Vários autores têm estudado o efeito do lantânio em catalisadores de níquel suportado em alumina para reforma seca de metano. Yang e colaboradores (2010) estudaram o efeito da adição de cátions de cério e lantânio em catalisadores de Ni/Al₂O₃ e concluíram que a presença destes cátions na estrutura do catalisador reduzem de forma expressiva a formação e deposição de carbono do tipo filamentoso. Xu e colaboradores (2009) mostraram que a presença de lantânio no catalisador Ni/La₂O₃/γ-Al₂O₃ tem efeito positivo na formação de espécies de carbono que não afetam o desempenho catalítico. Xu e colaboradores (2001) observaram que a adição de lantânio no catalisador NiO-La₂O₃-Al₂O₃ melhora a capacidade absortiva de CO₂, aumentando a reatividade da reação de reforma.

A partir dessas informações, o objetivo desse trabalho foi investigar a influência do lantânio (La) na estrutura de catalisadores de Ni suportados em alumina na reforma seca de metano, sendo que os objetivos específicos foram:

- a) Sintetizar catalisadores de níquel suportados em alumina, com adição de lantânio em diferentes proporções, através do método de polimerização em uma etapa;
- b) Caracterizar os materiais por meio de DRX, RTP-H₂, Área Específica, DTP-CO₂, DTP-H₂ e MEV;
- c) Avaliar a atividade catalítica e formação de coque dos catalisadores na reação de reforma seca de metano.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Gás Natural

Gás natural, hidrocarboneto incolor e altamente inflamável, é constituído principalmente por metano (teores acima de 70%), seguida de etano e, em menores proporções, propano (com teores abaixo de 2%) (ANP, 2017). É um produto resultante da decomposição da matéria orgânica, de origem animal, durante milhões de anos, sendo encontrado no subsolo em rochas porosas isoladas do meio ambiente por uma camada impermeável. Nas primeiras etapas de decomposição da matéria orgânica é produzido o petróleo e, só nos últimos estágios, é produzido o gás natural. Por isso, é comum a descoberta do gás natural associado ao petróleo ou não associado, em campos isolados (ANEE, 2017). O gás natural associado se encontra dissolvido em óleo nas altas pressões existentes em um reservatório, podendo estar presente como uma camada de gás acima do óleo. Assim, em muitos casos, é a pressão do gás natural exercida sobre o reservatório de óleo subterrâneo que fornece o impulso para forçar o óleo até a superfície (BRITANNICA ACADEMIC, 2017).

No Brasil, o gás natural é encontrado, em sua maior parte, associado ao petróleo. Tanto que a maioria das reservas se localiza no mar e não em terra (ANEE, 2017). Segundo a Agência Nacional de Petróleo – ANP (2017), em 2015 a produção de gás natural em mar, no Brasil, correspondeu a 93,4% do total, e o Rio de Janeiro manteve a liderança da produção total do País, sendo responsável por 71,8% da produção em mar e 67,1% da produção total.

No geral, o gás natural é utilizado, em sua maior parte, como combustível para geração de energia elétrica. A geração de energia é seguida por usos industriais, domésticos e comerciais - principalmente como fonte de energia, mas também, por exemplo, como matéria-prima para produção de hidrocarbonetos superiores (BRITANNICA ACADEMIC, 2017).

O processamento comercial de gás natural em hidrocarbonetos superiores é realizado em três fases, e cada estágio é, em essência, um ramo separado da indústria (ELISEEF, 2009):

- 1. Produção de gás de síntese ($H_2 e CO$) a partir do metano;
- Conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos superiores (Reações 1 e 2), como αolefinas e parafinas, principalmente lineares:

$$nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_n H_{2n+2} + nH_2O$$
 (1)

$$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_n H_{2n} + nH_2 0 \tag{2}$$

3. Separação e processamento final dos produtos.

A conversão de metano pode se dar através de duas rotas: direta e indireta. Na rota indireta, o metano é primeiro convertido em gás de síntese antes de ser convertido em produtos de maior valor agregado. No entanto, é um processo intensivo em custo e em energia. Já na rota direta, o metano reage com oxigênio para fornecer o produto desejado, como, por exemplo, acoplamento oxidativo para formação de etano. Esse tipo de rota apresenta vantagens potenciais, mas permanece não comercializada devido à baixa conversão de metano e seletividade de produtos pobres (LIN *et al.*, 2010).

A rota indireta de conversão do metano pode ser dar através de três processos principais ou da combinação deles (BELLIDO, 2008):

1. Reforma seca de metano (RSM):

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$$
 $\Delta H_{298K} = 247 \ kJ. \ mol^{-1}$ (3)

2. Reforma a vapor de metano (RVM):

$$CH_4 + H_2O \to 3H_2 + CO$$
 $\Delta H_{298K} = 206 \ kJ.\ mol^{-1}$ (4)

3. Oxidação parcial do metano (OPM):

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \to 2H_2 + CO$$
 $\Delta H_{298K} = -38 \, kJ. \, mol^{-1}$ (5)

Cada um desses processos leva a uma determinada razão de H_2/CO , que será necessária em processos industriais subsequentes, como: síntese de Fischer-Tropsch, produção de metanol, amônia e etc (BELLIDO, 2008).

2.2. Reforma Seca de Metano (RSM)

A reforma seca de metano, uma reação catalítica altamente endotérmica (Reação 3), tem despertado grande interesse científico nos últimos anos, uma vez que oferece a possibilidade de remoção simultânea de duas fontes baratas e abundantes de carbono, que também são gases de efeito estufa. Ao comparar com a reforma a vapor, a reforma seca apresenta um aspecto importante que é a razão de produtos H_2 /CO mais próxima de um, o que é favorável para produção posterior de hidrocarbonetos com maior valor agregado (SERRANO-LOTINA; DAZA, 2014).

Um esquema das reações que ocorrem durante a reforma seca do metano é apresentado na Figura 1, sendo que as principais reações são: reforma seca (Reação 3) e a vapor (Reação 4) de metano, que são fortemente endotérmicas; reação de metanação (Reação 6); reação de deslocamento gás-água (Reação 7); reação de decomposição do metano (Reação 8); reação de Boudouard (Reação 9) e reação de gaseificação de carbono (Reação 10) (HAGHIGHI *et al.*, 2007).

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$$
 $\Delta H_{298K} = -165 \ kJ. \ mol^{-1}$ (6)

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \qquad \Delta H_{298K} = 41 \ kJ. \ mol^{-1} \tag{7}$$

$$CH_4 \rightleftharpoons 2H_2 + C \qquad \Delta H_{298K} = 75 \ kJ. \ mol^{-1} \tag{8}$$

$$2CO \rightleftharpoons C + CO_2 \qquad \Delta H_{298K} = -171 \ kJ. \ mol^{-1} \tag{9}$$

$$C + H_2 0 \rightleftharpoons C0 + H_2 \qquad \Delta H_{298K} = 131 \, kJ. \, mol^{-1} \tag{10}$$



Figura 1 - Reações na reforma seca de metano.

2.3. Catalisadores para RSM

Nos processos de reforma, em geral, têm sido testados diferentes catalisadores baseados em metais nobres e não nobres. Os catalisadores suportados de metais nobres, tais como: Pt, Ir, Rh, Pd, Ru, proporcionam elevadas atividade e seletividade nos processos de reforma do metano e seu comportamento catalítico depende fortemente do tipo de suporte usado, do método de preparação, do tipo de metal e sua concentração, das condições de reação e etc (MORTOLA *et al.*, 2011). No entanto, o elevado custo e a baixa disponibilidade associados a esses metais levam a pesquisa científica à procura de novos sistemas baseados em metais não nobres, tais como: Ni, Co e Fe (BELLIDO, 2008).

Os catalisadores à base de Ni têm sido muito utilizados nos processos industriais de reforma, por apresentarem, justamente, alta disponibilidade na natureza e, portanto, baixo custo. Entretanto, as principais desvantagens associadas a esse tipo de catalisador na reforma seca de metano, são: sinterização das partículas de metal ativo e produção de carbono (ou coque) significativa - Reações 8 e 9, principalmente - (NEWNHAM *et al.*, 2012; KIM *et al.*, 2000; HAN *et al.*, 2017). Esses dois fatores são extremamente importantes já que são uns dos tipos de mecanismos de desativação de catalisadores sólidos (Quadro 1).

Mecanismo	Тіро	Breve definição/descrição		
Envenenamento	Químico	Quimissorção forte de espécies em sítios catalíticos, que bloqueiam locais para reação catalítica.		
<i>Fouling</i> , coqueamento e deposição de coque	Mecânico	Depósito físico de espécies de fase fluida sobre superfície catalítica e em poros de catalisador.		
Degradação térmica e sinterização	Térmico Térmico / químico	Perda induzida termicamente da área de superfície catalítica, área de suporte e reações de suporte de fase ativa.		
Formação de vapor	Químico	Reação de gás com a fase catalítica para produzir composto volátil.		
Reações vapor-sólido e sólido-sólido	Químico	Reação de vapor, suporte ou promotor com fase catalítica para produzir fase inativa.		
Atrito/esmagamento	Mecânico	Perda de material catalítico devido à abrasão; Perda de área interna devido ao esmagamento induzido por mecânica da partícula de catalisador.		

Quadro 1 - Mecanismos de desativação de catalisadores.

Fonte: Argyle e Bartholomew (2015, p. 147) – Adaptado.

2.3.1. Sinterização

Na sinterização, as partículas metálicas sofrem uma desativação (induzida termicamente) que pode resultar em (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015):

- a) Perda de área da superfície catalítica, devido ao crescimento de cristalitos da fase ativa, sendo que existem três mecanismos principais de crescimento de cristalitos (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015):
 - a. Migração atômica;
 - b. Migração de cristalitos;
 - c. Transporte de vapor em elevadas temperaturas.
- b) Perda de área do suporte e da superfície catalítica, devido ao colapso do suporte e dos poros nos cristalitos da fase ativa, respectivamente (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015).

Na migração atômica há o desprendimento de átomos de metal ou aglomerados de metal a partir dos cristalitos, seguida da migração desses átomos sobre o suporte e da sua captura por cristalitos maiores. Já na migração de cristalitos ocorre o movimento de cristais inteiros sobre a superfície do suporte, seguida de colisão e coalescência (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015).

2.3.2. Formação e deposição de coque

A formação e deposição de coque são funções do metal utilizado, da dispersão sobre o suporte, da duração da reação, da temperatura de reação e da taxa de ativação de CO₂. O que vai dizer se o catalisador irá ou não sofrer o efeito de desativação é a morfologia do carbono formado (PAKHARE; SPIVEY, 2014). Segundo Argyle e Bartholomew (2015), o carbono pode causar os seguintes efeitos durante sua deposição:

- a) Adsorver quimicamente como uma monocamada ou fisicamente em multicamadas e, em ambos os casos, bloquear o acesso de reagentes à fase ativa;
- b) Encapsular totalmente a partícula de metal ativo, desativando-a;
- c) Ligar micro e mesoporos de modo que o acesso de reagentes seja negado a muitos cristalitos dentro desses poros. Em casos extremos, os filamentos de carbono podem se acumular nos poros à medida que estressam e fraturam o material do suporte, ocasionando a desintegração de pellets de catalisador e a obstrução dos vazios do reator.

Existem diferentes tipos de carbono e dentre eles se destacam: C_{α} , C_{β} , carbono carbídico (C_{c}) ou grafítico e o carbono filamentoso (C_{v}). C_{α} é o carbono atômico formado no processo de craqueamento de hidrocarbonetos na superfície do níquel. Em elevadas temperaturas, o carbono atômico pode ser transformado em carbono polimérico, C_{β} , que possui um forte efeito de desativação. O carbono C_{α} também pode se dissolver nos metais e formar carbonetos metálicos ou iniciar o crescimento de carbono filamentoso (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009). Na Figura 2 é apresentado um esquema da transformação do carbono sobre o níquel.

Figura 2 - Transformação do carbono na superfície do catalisador.



Fonte: Bartholomew¹ (1982 apud ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015, p. 161) – Adaptada.

Os depósitos de carbono formados sobre o catalisador podem ser removidos por gaseificação com, H₂, O₂, CO₂ e H₂O. A temperatura necessária para obter uma taxa razoável de remoção irá depender do tipo de gás, da estrutura do carbono/coque e da atividade do catalisador (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015). A escolha adequada do suporte e o uso de metais nobres e promotores básicos podem ajudar a evitar o surgimento desses depósitos. A adição de metais nobres ao catalisador ajuda a aumentar a dispersão de Ni e a adição de promotores básicos ajuda a manter um equilíbrio entre a formação e a oxidação do carbono, resultando em um prolongado desempenho ininterrupto do catalisador. Além disso, a escolha de um método apropriado de ativação/calcinação do catalisador e de uma razão adequada de promotor/metal leva a obtenção de um catalisador com maior atividade catalítica (PAKHARE; SPIVEY, 2014).

¹ BARTHOLOMEW, C.H. Carbon deposition in steam reforming and methanation. Catalysis Reviews – Science and Engineering, v. 24, 67-112. 1982.

2.3.3. Suportes para catalisador à base de Ni

Os catalisadores suportados possuem grande importância em muitos processos industriais. O suporte proporciona uma grande área e, ao mesmo tempo, estabiliza a dispersão do componente ativo. Dessa forma, o suporte necessita apresentar boa resistência mecânica, alto volume de poros e elevada estabilidade térmica (VASCONCELOS, 2006; DEUTSCHMANN *et al.*, 2009). Os suportes para catalisadores mais utilizados são óxidos binários, incluindo aluminas de transição, α-Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ (tetragonal), TiO₂ MgO, MCM-41 e etc; e óxidos ternários, incluido zeólitas e SiO₂-Al₂O₃. O Carbono, em suas várias formas, pode ser usado como suporte, desde que, em elevadas temperaturas, não seja necessário oxigênio na alimentação (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009). No Quadro 2 são apresentadas algumas propriedades importantes de típicos suportes de óxido e carbono (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009).

Suporte	Fases cristalográficas	Propriedades	Aplicações
Al_2O_3	Principalmente $\alpha \in \gamma$	 - AS até 400 m²/g - Catalisador trifásico termicamente estável 	Catalisadores de reforma a vapor e outros.
SiO ₂	Amorfo	 - AS até 1000 m²/g - Termicamente estável 	Catalisadores de hidrogenação.
Carbono	Amorfo	 AS até 1000 m²/g Instável em ambiente oxidante 	Catalisadores de hidrogenação.
TiO ₂	Anatase e rutilo	 AS até 150 m²/g Estabilidade térmica limitada 	Catalisadores de redução catalítica seletiva.
MgO	Fcc	 AS até 200 m²/g A reidratação pode ser problemática 	Catalisadores de reforma a vapor.
Zeólitas	Várias (<i>Faujasites,</i> ZSM-5)	- Sistema de poros altamente definidos - Forma seletiva	Catalisadores bifuncionais.
Sílica/alumina	Amorfo	 AS até 800 m²/g Sítios ácidos de força média 	Catalisadores bifuncionais e de dehidrogenação.

ſ	Juadro	2 -	Pro	nriedade	es de	suportes	tínicos
4	juadio	4 -	110	pricuau	uc uc	suportes	upicos.

AS =Área. Fonte: Deutschmann e colaboradores (2009, p. 37) – Adaptado.

As seletividade e atividade dos catalisadores podem ser influenciadas por fatores que devem ser levados em consideração na dispersão da fase ativa sobre o suporte, sendo eles: os estados de oxidação do íon metálico e o caráter do raio atômico. Geralmente, os íons metálicos, utilizados como fase ativa, possuem tamanhos e valências menores do que o íon do suporte utilizado (ABREU, 2012).

Outra característica importante do suporte é a sua interação com a fase ativa (Ni). Interações mais fortes são muito utilizadas para manter o pequeno tamanho das partículas de Ni em elevadas temperaturas de reação. Além disso, essas interações também contribuem para reter as moléculas de metal ativo no suporte, evitando o processo de sinterização. Entretanto, este efeito é limitado após longas reações (HAN *et al.*, 2017). Estudos mostram que o diâmetro da partícula de Ni está diretamente associado à atividade do catalisador e que partículas menores são mais vantajosas devido à sua elevada área e resistência ao coque (HAN *et al.*, 2017). Baudouin e colaboradores (2013) investigaram a influência do diâmetro das partículas de metal ativo (1,6 - 7,3 nm) na taxa de conversão de catalisadores à base de níquel, suportados em SiO₂, na reforma seca de metano a 773 K, e verificaram que a razão de gás de síntese (H₂/CO) está diretamente relacionada à atividade, sendo que esta última apresenta decaimento exponencial com o aumento do tamanho da partícula e do tempo de reação.

Resultados similares ao encontrados por Baudouin e colaboradores (2013) foram relatados por Råberg e colaboradores (2007) ao analisarem o efeito do suporte e de parâmetros operacionais na atividade e estabilidade dos catalisadores à base de níquel na reforma seca de propano. Este fato evidencia que, independente do tipo de reforma seca, esses catalisadores se comportam de forma análoga quanto ao diâmetro das partículas de fase ativa.

Outra característica do suporte a ser levada em consideração é a sua basicidade. Mecanicamente, a etapa mais rápida na RSM é a ativação do metano que ocorre principalmente na fase ativa. Já a ativação do dióxido de carbono é relativamente mais lenta e, no caso dos suportes ácidos e básicos, ocorre, principalmente, no suporte ou na sua interface. Dessa forma, na maioria dos catalisadores com suportes ácidos ou básicos, o CH_4 e o CO_2 ativam em diferentes locais e os intermediários reacionais reagem nos locais de interface. Em contrapartida, nos catalisadores com suporte inerte, a ativação de CH_4 e CO_2 ocorre somente no metal, tornando-o mais propenso a perda de atividade, devido à deposição de carbono (PAKHARE; SPIVEY, 2014)

Råberg e colaboradores (2007) realizaram um estudo para correlacionar a basicidade do suporte com as atividade e seletividade do catalisador. Os autores observaram que, em geral, o diâmetro das partículas de Ni diminui com o aumento de sítios básicos do suporte. Entretanto, ao final de suas considerações, concluíram que para melhorar o desempenho de catalisadores nos processos de reforma é necessário haver uma maior dispersão de níquel combinada com uma basicidade moderada.

Das e colaboradores (2017) investigaram a relação entre acidez e basicidade com a desativação de catalisadores de Ni suportados em sílica e alumina na reforma seca de metano. Os autores observaram que uma basicidade superficial excessiva leva a desativação do catalisador devido ao favorecimento da reação de Boudouard (Reação 9) e da formação de óxidos metálicos. Além disso, verificaram que uma acidez superficial excessiva também leva a desativação, mas, neste caso, devido à formação de coque, ocasionada pela decomposição do metano. Ao final do estudo, os autores concluíram que acidez e basicidade moderadas são ideais para manter a atividade do catalisador, confirmando, assim, um dos resultados encontrados por Råberg e colaboradores (2007).

A partir dessas informações, pesquisas têm focado na preparação de catalisadores com ótima dispersão de metal/tamanho de partícula e boa interação suporte/metal, com o intuito de melhorar a vida útil dos catalisadores à base de Ni. Medidas utilizadas para atingir tal objetivo envolvem, sobretudo, a adição de dopantes e/ou a investigação da influência de diferentes suportes (NEWNHAM *et al.*, 2012).

2.3.4. Alumina

O catalisador mais utilizado em processos de reforma de metano é o Ni suportado em γ -Al₂O₃, por apresentar maior área de superfície. As aluminas são óxidos anfóteros que possuem uma grande variedade de fases, sendo a α - Al₂O₃ mais estável, e que dependem da natureza do hidróxido/precursor de óxido de hidróxido e das condições de sua decomposição térmica. Boemita, baierita, gibsita e nordstrandita são precursores que podem ser utilizados como materiais de partida para obtenção da várias fases da alumina, sendo o primeiro mais utilizado (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009). Utilizando a Boemita como material de partida, a transição de fase da alumina segue, com o aumento da temperatura, a seguinte sequência: γ - δ - θ - α .

Durante a transição, a γ -Al₂O₃ apresenta uma estrutura cúbica, com um empacotamento tetragonal de átomos de oxigênio distorcido em relação aos átomos de alumínio. Já na última fase, α -Al₂O₃, a alumina apresenta um empacotamento hexagonal

compacto de átomos de oxigênio (SOLED², 1983 *apud* ABREU, 2012; SOUZA, 2016). Assim, ao final de cada transformação de fase há perda de área específica (ARAI; MACHIDA, 1996).

A alumina apresenta grande área específica e forte interação com partículas metálicas de Ni, proporcionando uma melhor dispersão de fase ativa e menor sinterização. HOU e colaboradores (2003) investigaram o efeito de vários suportes de óxido (Al₂O₃ mesoporo, α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, SiO₂, MgO, La₂O₃, CeO₂ e ZrO₂) em catalisadores à base de níquel na reforma seca de metano. Os autores concluíram que, dentre os óxidos estudados, os suportes Yas1-2, Yas3-8 e α -Al₂O₃ desempenharam um papel importante na natureza e dispersão das espécies de Ni e também na deposição de carbono. Esses resultados se devem, em grande parte, a forte interação da alumina com o metal ativo, resultante da formação da espécie NiAl₂O₄.

Han e colaboradores (2017) estudaram a efeito de diferentes óxidos metálicos (Al₂O₃, SiO₂, MgO, TiO₂ e ZrO₂) como suporte para nanopartículas de Ni (5,2 nm) na reforma seca de metano. Os autores mediram a atividade especifica do catalisador, através dos valores de *Turnover Frequency* (TOF), e constataram que as atividades diminuíram na seguinte ordem: $Al_2O_3 > MgO > SiO_2 > ZrO_2 > TiO_2$. O menor valor de TOF associado ao TiO₂ se deve ao fato de que, neste suporte, as nanopartículas de metal são severamente agregadas, resultando em baixa atividade devido ao grande tamanho das partículas de Ni. Já as elevadas atividades exibidas pelos suportes Al_2O_3 e MgO são, provavelmente, consequência de uma maior adsorção de CO₂ conduzida pela propriedade básica desses materiais.

Os resultados apresentados até o momento evidenciam as vantagens de se utilizar a alumina como suporte para catalisadores de Ni na reforma seca de metano.

2.3.5. Lantânio

Aluminas de transição, tais como: γ , $\delta \in \theta$, apresentam áreas maiores do que a α -Al₂O₃, como já mencionado. A mesma estabilidade térmica da α -Al₂O₃ pode ser atingida para as aluminas de transição através nucleação da estrutura cúbica LnAlO₃ (perovskita) sobre a superfície do suporte, onde "Ln" representa o grupo de elementos químicos denominados lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd e Sm). A transição da γ para a α -Al₂O₃ é impedida pelas fortes interações superficiais envolvendo a γ -alumina e LnAlO₃ (ABREU, 2012). Esta forte

² SOLED, S. γ-Al₂O₃ viewed as a defect oxihidroxide. Journal of Catalysis, v. 81, p. 252. 1983.

interação é devida a analogia estrutural existente entre essas duas estruturas, que advém da similaridade de acomodação das moléculas de oxigênio nas vacâncias da estrutura (ARAI; MACHIDA, 1996).

Chen e colaboradores (2001) investigaram a interação na interface da fase sólida entre Al_2O_3 e La_2O_3 em elevadas temperaturas e comparou os resultados da transformação da alumina, usando diferentes teores de lantânio. Os autores concluíram que, em baixíssimo teor de lantânio, as espécies desse metal, altamente dispersas, são responsáveis por diminuir a perda de área devida à transformação e a sinterização da alumina. Além disso, quando a relação atômica La/Al vai até um valor igual a 0,1, a formação de LaAlO₃, que é resultante da forte interação na interface entre Al_2O_3 e La_2O_3 em temperaturas elevadas, é mais favorável termodinamicamente do que α -Al₂O₃, formada a partir da γ -Al₂O₃, retardando a perda de área resultante da transformação.

Além de evitar a diminuição de área do suporte, o lantânio inibe a deposição de coque sobre o catalisador de Ni suportado em alumina (XU *et al.*, 2001). Como relatado por Pakhare e Spivey (2014), a ativação de CH₄ ocorre na fase ativa do catalisador, já a ativação do CO₂ ocorre, preferencialmente, no suporte. Levando essas informações em consideração e o efeito do lantânio na reforma seca de metano, Tsipouriari e Verykios (1999) propuseram as seguintes etapas de reações para descrever a interação dos reagentes com a superfície do catalisador:

$$CH_4 + Ni \to Ni \dots CH_4 \to NiC + 2H_2 \tag{11}$$

$$CO_2 + La_2O_3 \rightleftharpoons La_2O_2CO_3 \tag{12}$$

A decomposição de $La_2O_2CO_3$ é promovida pela espécie H(s) derivada da decomposição do metano. Assim, para limpar a superfície do catalisador dos depósitos de carbono, as seguintes reações foram propostas (TSIPOURIAI; VERYKIOS, 1999):

$$La_2O_2CO_3 + H(s) \to La_2O_3 + CO + OH^-$$
 (13)

$$OH^- + C(s) \to CO + H(s) \tag{14}$$

$$La_2 O_2 CO_3 + C(s) \to La_2 O_3 + 2CO \tag{15}$$

A adição de La_2O_3 na síntese de catalisadores de Ni tem mais duas vantagens, além das já citadas: melhora a dispersão do metal ativo sobre o suporte, levando a exposição de mais sítios ativos, e diminui o tamanho das partículas de Ni, melhorando a atividade catalítica (CUI *et al.*, 2007b).

2.4. Método de Polimerização em uma Etapa

Os catalisadores podem ser sintetizados a partir de diferentes rotas. A escolha adequada do método de síntese é uma etapa muito importante, uma vez que pode influenciar em algumas características do material, como: localização da fase ativa, interação metalsuporte, tamanho das partículas e etc. Existem diferentes métodos na literatura e os mais utilizados são a co-precipitação, a impregnação e a polimerização (SCHMAL, 2011).

A polimerização em uma etapa é uma técnica de síntese que tem como fundamento o método de Pechini. Ela consiste em sintetizar o metal e o suporte em apenas uma etapa, aproveitando, assim, a afinidade química entre as espécies.

Na polimerização em uma etapa (Fig. 3) obtém-se uma resina polimérica em que vários íons metálicos estão distribuídos uniformemente em cadeias macromoleculares. Para atingir esse objetivo, sais inorgânicos, em proporções estequiométricas específicas, são adicionadas ao ácido cítrico, formando complexos de quelato estáveis. Na solução de citrato metálico, resultante do processo de quelação, é adicionado um álcool poli-hidroxilado (usualmente etilenoglicol) que, sob aquecimento prolongado, dá início ao processo de poliesterificação e a formação de uma resina polimérica (PERDOMO, 2015). Diversos sais de cátions podem ser utilizados, tais como nitratos, cloretos hidróxidos, carbonatos e isopropóxidos (BRITO, 2009).





Devido à fixação dos cátions na resina polimérica, problemas encontrados em métodos convencionais de síntese, como segregação e precipitação, são evitados. Esta característica favorece a síntese de óxidos-mistos multicomponentes através de um controle maior relacionado à estequiometria (PERDOMO, 2015).

3. METODOLOGIA

3.1. Síntese dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de polimerização em uma etapa e na proporção molar mostrada na Tabela 3.

Catalisador	Proporção molar (Ni:Al:La)
NiAl	1:2:0
NiAlLa0.5	1:2:0.5
NiAlLa1	1:2:1
NiAlLa2	1:2:2
NiAlLa4	1:2:4

Tabela 3 - Proporção molar usada na síntese dos catalisadores.

No preparo dos catalisadores foram utilizados os seguintes reagentes:

- Ni(NO₃)₂.6H₂O (Dinâmica, 98%)
- Al(NO₃)₃.9H₂O (Neon, 98%)
- LaNO_{3.}6H₂O (Sigma, 99%)
- $C_6H_8O_7$ (Synth, 99,5%)
- NH₄OH (Vetec, 30%)

Inicialmente foram dissolvidos em água aquecida os nitratos e o ácido cítrico $(C_6H_8O_7)$. Após, o pH da solução de ácido cítrico foi ajustado para um valor próximo de 9,0, e, então, a mesma solução foi colocada sob aquecimento para que atingisse uma temperatura de 60 °C. Em seguida, as soluções aquosas dos nitratos foram adicionadas ao ácido cítrico sob agitação, e, por último, foi adicionado o etilenoglicol $(C_2H_4(OH)_2)$. A solução resultante foi mantida a 60 °C, durante um período de 15 minutos, para formação de um polímero. Ao final

da síntese, a solução foi deixada em banho de areia a 130 °C até que toda a água evaporasse (aproximadamente 72 horas). O material seco foi, então, calcinado em mufla a 750 °C durante 2 horas e com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. A relação molar de ácido cítrico para cátions foi de 3:1, e a relação mássica de ácido cítrico para etilenoglicol foi de 60:40 (NATIVIDADE, 2017). Na Figura 4 são apresentadas todas as etapas de síntese.





3.2. Caracterização dos Catalisadores

As técnicas de caracterização utilizadas para descrever as particularidades de cada catalisador foram: Difratometria de raios X (DRX), Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio (RTP- H₂), Dessorção à Temperatura Programada de Dióxido de Carbono e de Hidrogênio (DTP-CO₂ e DTP-H₂, respectivamente), Fisissorção de N₂ para determinação da Área Específica pelo método B.E.T. e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As quatro primeiras foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del-Rei. A Fisissorção de N₂ foi realizada no Instituto de Química de São

Carlos da Universidade de São Paulo e a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi feita no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.2.1. Difratometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada com o intuito de determinar as estruturas cristalinas presentes no material. O equipamento empregado foi um difratômetro da marca Rigaku, modelo MiniFlex (40 kV – 15 mA), operado com radiação CuK α ($\lambda = 1,54178$ Å), e a velocidade do goniômetro utilizada foi igual a 0.5° .min⁻¹, com intervalo de varredura de 5° - 80° (20).

3.2.2. Determinação da Área Específica – Método de B.E.T.

A área específica de um catalisador pode ser obtida por método de adsorção, no qual é medido o volume de gás, geralmente N_2 , necessário para formar uma monocamada de moléculas fissisorvidas na superfície do material. O volume adsorvido a uma dada pressão de equilíbrio pode ser determinado por métodos estáticos - medições volumétricas ou gravimétricas (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009). Os resultados encontrados na análise são, então, tratados de acordo com o método proposto por Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.). A partir disso, o volume de N_2 adsorvido para formar uma monocamada é dado pela Equação 1 (NATIVIDADE, 2017).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{C - 1}{CV_m} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{CV_m} \tag{1}$$

 P_0 = pressão de saturação de N₂ líquido;

C =constante do sistema gás-solido;

V = volume de N₂ adsorvido à pressão p/p_0 ;

 V_m = volume de N₂ necessário para formar a monocamada de moléculas fissisorvidas.

A curva $\frac{P}{V(P-P)}$ em função de $\frac{P}{P_0}$ é dita isoterma de adsorção. A partir do valor de v_m , encontrado através do coeficiente angular da isoterma, é possível determinar a área específica (S_{BET}) do catalisador (Eq. 2) (NATIVIDADE, 2017).

$$S_{BET} = \frac{n\sigma V_m}{m_a} \tag{2}$$

n = número de moléculas necessárias para formação da monocamada;

 σ = área de cobertura de uma molécula de N₂ adsorvido;

 m_a = massa de catalisador, em gramas.

O equipamento utilizado na análise foi um Quantachrome Nova, modelo 1200, e os resultados encontrados foram tratados pelo método descrito.

3.2.3. Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio (RTP-H₂)

Esta técnica tem como finalidade fornecer informações sobre o estado de oxidação e a interação entre o óxido metálico e suporte. O número de picos encontrados na curva de consumo de hidrogênio *versus* temperatura vai depender da capacidade de redução dos componentes presentes.

A redução à temperatura programada foi realizada em um equipamento da Termolab com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) com detector de condutividade térmica (TCD). Na análise, colocou-se 100 mg de amostra em um reator de quartzo, em formato de U, sob fluxo gasoso de uma mistura de 2% de H_2/Ar (30 ml.min⁻¹) e rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, da temperatura ambiente até 1000 °C (NATIVIDADE, 2017).

3.2.4. Dessorção à Temperatura Programa de Dióxido de Carbono (DTP-CO₂)

A Dessorção à Temperatura Programada (DTP) é uma técnica de caracterização superficial de catalisadores que pode ser usada para avaliar tanto qualitativamente, quanto quantitativamente, as moléculas quimissorvidas sobre o catalisador, permitindo, por exemplo, verificar a influência dos parâmetros sobre a molécula adsorvida. O DTP de CO_2 tem por objetivo avaliar a propriedade básica do catalisador através da interação e da força de adsorção entre a molécula de CO_2 e a superfície do material (SCHMAL, 2011).

Na análise, inicialmente foram colocadas 150 mg de amostra em um reator de quartzo, em formato de U, para ocorrer a etapa de redução. A redução ocorreu sob fluxo de H₂ (30 ml.min⁻¹) a 750 °C no período de uma hora e com uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Após, foi realizada uma etapa de limpeza com fluxo de He (50 ml.min⁻¹) a 750 °C, durante 30 minutos. Em seguida, deixou-se a amostra resfriando ainda sob fluxo de He. Ao chegar a temperatura ambiente, iniciou-se a etapa de adsorção com fluxo de CO₂ (20 ml.min⁻¹) durante 2 horas. Decorrido este tempo, foi realizada outra limpeza da amostra com fluxo de He, para retirada das moléculas fisissorvidas, por 60 minutos. Na última etapa, foi realizada a dessorção das moléculas de CO₂ com fluxo de He, partindo da temperatura ambiente até 1000 °C em uma rampa de 10 °C.min⁻¹. Para quantificar as moléculas dessorvidas foi utilizado um espectrômetro de massas da Pfeiffer Vacuum, modelo Thermo Star GSD320T. As etapas descritas são apresentadas na Figura 5.





3.2.5. Dessorção à Temperatura Programa de Hidrogênio (DTP-H₂)

A Dessorção à Temperatura Programada de Hidrogênio é uma técnica importante para avaliar a dispersão metálica da fase ativa, uma vez que nos dá a informação percentual de átomos metálicos acessíveis na reação em relação ao total de átomos do metal. O método se baseia na quantificação de moléculas de hidrogênio dessorvidas após quimissorção dos catalisadores reduzidos, pois o número de sítios metálicos é proporcional ao número de átomos de hidrogênio adsorvidos.

Para o cálculo da dispersão (Eq. 3) considera-se que um átomo de hidrogênio adsorvido ocupa um sítio metálico, ou seja, $H_{adsorvido} = Ni^0_{acessivel}$. Além disso, considera-se que a densidade de sítios ativos superficiais é igual a 1,54x10¹⁹ átomos.m⁻² (SCHMAL, 2011).

$$D_M(\%) = \frac{n \text{úmero total de átomos metálicos acessíveis}}{n \text{umero total de átomos metálicos}} . 100\%$$
(3)

 D_M = dispersão metálica.

Inicialmente, 500 mg de amostra foram colocadas em um reator de quartzo, em formato de U, para redução. A redução ocorreu sob fluxo de H₂ (30 ml.min⁻¹) a 750 °C, durante uma hora, e com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Na sequência, a amostra foi resfriada sob fluxo de N₂ (90 ml.min⁻¹) até a atingir a temperatura ambiente. Após, foi realizada a quimissorção por meio de fluxo gasoso de uma mistura de 5% de H₂/N₂ (50 ml.min⁻¹) por 1 hora. Após adsorção, foi realizada uma limpeza com N₂ (90 ml.min⁻¹) durante 30 minutos para retirada de moléculas de H₂ fissisorvidas. Ao final da análise, foi feita a dessorção das moléculas de H₂ com fluxo de N₂ (90 ml.min⁻¹), partindo da temperatura ambiente até 1000 °C em uma rampa de 10 °C.min⁻¹. Esta metodologia foi adaptada de Özdemir, Faruk Öksüzömer e Ali Gürkaynak (2014). Para quantificar as moléculas dessorvidas foi utilizado um espectrômetro de massas da Pfeiffer Vacuum, modelo Thermo Star GSD320T. As etapas descritas são apresentadas na Figura 6.



Figura 6 - Etapas da Dessorção à Temperatura Programada de H₂

3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura tem um papel importante na caraterização de catalisadores, visto que fornece imagens da morfologia externa da amostra. Nesse tipo de análise, um feixe primário interage com os átomos do material, provocando espalhamento e emissão de vários tipos de radiação. Os tipos de radiação possuem grande importância, pois estão associados ao tipo de material analisado (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2009; SCHMAL, 2011).

A análise de MEV foi realizada no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais no Microscópio Eletrônico de Varredura FEG com Sistema de Nanofabricação FIB - Quanta FEG 3D FEI.

3.3. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em pressão atmosférica e a 750 °C em um reator de quartzo, em formato de U. Inicialmente, 50 mg de amostra foram reduzidas sob fluxo de H_2 (30 ml.min⁻¹) a 750 °C, por uma hora, com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Na sequência, foi dado início ao teste catalítico, que foi conduzido sob fluxo de CH₄ e CO₂ (48 ml.min⁻¹), com proporção de reagentes de 1:1 (NATIVIDADE, 2017). O fluxo de reagentes foi controlado por um controlador de fluxo da BrooksInstrument, modelo 0254, acoplado na entrada do reator. A quantificação de produtos ao final do reator foi realizada por um espectrômetro de massas da Pfeiffer Vacuum, modelo Thermo Star GSD320T.

A conversão de cada reagente (CH₄ e CO₂) foi calculada por meio da Equação 4.

$$x_{reagente}(\%) = \left(\frac{F_{entrada} - F_{saida}}{F_{entrada}}\right). 100\%$$
(4)

 $F_{entrada}$ = fluxo de entrada (24 ml.min⁻¹); $F_{saída}$ = fluxo de saída.

Turnover Frequency (TOF) é a taxa de moléculas de reagentes (CH₄ ou CO₂) convertidas por átomo de Ni acessível. O cálculo do TOF requer certo cuidado, pois depende do mecanismo de reação, da quantidade e da natureza dos sítios ativos (WOLFBEISSER *et al.*, 2016). É recomendável que se utilize baixas conversões, a fim de evitar erros associados aos efeitos difusivos e cinéticos. Entretanto, alguns autores aplicam o cálculo para conversões

mais altas (WOLFBEISSER *et al.*, 2016; YANG, WANG e WANG, 2015b). A Equação 5 apresenta o cálculo do TOF (CUI *et al.*, 2007a).

$$TOF = x_{reagente} \cdot F_{entrada} \cdot N_A \cdot \frac{22400}{Ni^0}$$
(5)

 $N_A = 6,02 \ge 10^{23} \text{ mol}^{-1};$

 Ni^0 = Quantidade de sítios acessíveis por grama de catalisador.

3.4. Avaliação de Formação de Coque por meio da Reação de Superfície à Temperatura Programada com Hidrogênio (RSTP-H₂)

Formação de coque durante ensaios catalíticos podem ocorrer e, como já foi relatado, é algo indesejável, uma vez que pode levar a desativação do catalisador. A partir disso, foi realizado um ensaio para quantificar a formação de coque na reação através do método de Reação de Superfície à Temperatura Programada com Hidrogênio. Neste método é possível identificar as espécies de carbono formadas pela análise da temperatura de formação dos picos, além disso, é possível quantificar a formação de coque através das áreas de cada pico.

A partir disso, após o teste catalítico, o reator com a amostra foi resfriado lentamente até a temperatura ambiente. Em seguida, o catalisador foi colocado sob fluxo de uma mistura gasosa 10% H₂/He (10 ml min⁻¹) e em uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 1000 °C. Esta metodologia foi adaptada de Natividade (2017). A quantificação do gás produzido ao final da reação (C + 2H₂ \rightarrow CH₄) foi realizada por um espectrômetro de massas da Pfeiffer Vacuum, modelo Thermo Star GSD320T.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Difratometria de raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada com o intuito de investigar as fases cristalinas presentes em cada amostra de catalisador. Na análise dos difratogramas, os valores das posições dos picos dependem da geometria da molécula, já as intensidades dependem das espécies e do arranjo de átomos dentro da célula (SCHMAL, 2011). Os difratogramas de raios X encontrados para as amostras são apresentados na Figura 7.



Figura 7 - Difratogramas de raios X dos catalisadores. (+) NiO, (o) NiAl₂O₄, (α) LaNiO₃, (x) LaAlO₃, (*) L = O

No padrão de DRX do catalisador NiAl são mostradas as fases cristalinas de óxido de níquel (37,28°, 43,36° e 62,98°, 75,55° - PDF 75-197) e NiAl₂O₄ (45,04° e 65,56° - PDF 77-1877). A presença de picos de NiO indica que nem todo o níquel formou o espinélio NiAl₂O₄ nas condições em que foram sintetizados. No catalisador NiAlLa0.5 (proporção Ni:Al:La=1:2:0,5), que tem a menor adição de lantânio, observa-se um decréscimo na intensidade dos picos de NiO e NiAl₂O₄, não sendo observada estruturas contendo lantânio. Esta tendência se acentua no catalisador NiAlLa1 (proporção Ni:Al:La= 1:2:1), reduzindo ainda mais a intensidade desses picos e, portanto, os diâmetros de seus cristalitos. A ausência de picos associados a espécies de lantânio sugere que essas estruturas cristalinas estão altamente dispersas nas amostras.

No padrão de DRX do catalisador NiAlLa2 (proporção Ni:Al:La= 1:2:2) pode ser observado um pico próximo a $2\theta = 33^{\circ}$ que é referente ao pico principal da estrutura perovskita romboédrica LaNiO₃ (23,13°, 32,73°, 46,95° e 58,47° - PDF 33-710). Entretanto, este ângulo de difração também corresponde ao pico mais intenso da perovskita romboédrica LaAlO₃ (33,44°, 41,34°, 47,95°, 54,16°, 59,87° e 70,28° - PDF 85-848). Ao contrário do que ocorre com a estrutura LaNiO₃, outros picos de menor intensidade são observados para LaAlO₃, indicando há preferência pela formação da fase LaAlO₃. Isto possivelmente é devido à maior proporção entre os cátions de La e Al. Por fim, no catalisador NiAlLa4 (proporção Ni:Al:La = 1:2:4), são observados picos de La₂O₃ (25,43°, 27,83° e 29,03° - PDF 24-554; 37,24° e 45,25° - PDF 22-369) em consequência do excesso deste óxido na estrutura do catalisador, evidenciando que parte do lantânio não reage para formar perovskitas LaNiO₃ e LaAlO₃.

A presença de NiO em todos os catalisadores indica que nem todo o níquel presente no catalisador participa da formação de perovskitas e aluminatos. Entretanto, o método de polimerização em uma etapa possibilita a interação entre todos os cátions para a formação destas estruturas.

4.2. Área Específica

Na Tabela 4 são apresentadas as áreas específicas encontradas pela fisissorção de N₂, utilizando o método B.E.T. no tratamento dos dados. Como relatado por Arai e Machida (1996), a γ -Al₂O₃ em elevadas temperaturas de calcinação tende a perder área à medida que passa pelas fases de transição até chegar na α -Al₂O₃, que é a estrutura mais estável. No entanto, a transição de fase e, consequentemente, a perda de área só ocorrem em temperaturas elevadas (> 900 °C). Como, neste estudo, foi utilizada uma temperatura de calcinação igual a 750 °C, não houve perda de área justificável pela temperatura. Isto é confirmado pelo catalisador NiAl que apresentou área igual a 164,6 m².g⁻¹.

A Adição de lantânio nos catalisadores levou a redução drástica da área superficial para valores entre 11 e 13 m².g⁻¹. Este comportamento é devido à formação preferencial das fases perovskitas LaAlO₃ (SILVA e MIRANDA, 2015) e LaNiO₃ (SU, PAN e CHANG, 2014), que apresentam altos valores de densidade ao redor de 6,51 g.cm⁻³ quando comparados aos sistemas Ni/ γ -Al₂O₃ ou NiAl₂O₄, com valores inferiores e ao redor de 3,50 g.cm⁻³ (ZYGMUNTOWICZ *et al.*, 2016). Embora estas fases perovskitas não sejam detectadas nos difratogramas dos catalisadores NiAlLa0.5 e NiAlLa1, o forte decréscimo na área superficial

é um indicativo de sua formação, mas em baixas proporções. Nos demais catalisadores, o aumento do teor de lantânio permitiu confirmar a formação das fases perovskitas nos seus padrões de DRX.

Catalisador	$S_{BET} (m^2.g^{-1})$
NiAl	164,6
NiAlLa0.5	11,4
NiAlLa1	11,9
NiAlLa2	12,2
NiAlLa4	12,6

Tabela 4 - Área específica dos catalisadores obtida pelo método B.E.T.

 $*S_{BET}$ = área específica do catalisador determinada pelo método B.E.T.

Na síntese dos catalisadores, esperava-se que o espinélio NiAl₂O₄ mantivesse sua estrutura e área superficial frente à adição de lantânio, porém, pelos resultados de DRX e área superficial, o alumínio demonstra ter maior afinidade química pelo lantânio do que pelo níquel. Portanto, a formação de LaAlO₃ nos catalisadores origina a perda da área superficial devido à diminuição dos diâmetros dos poros, o qual ocorre pela incorporação de La dentro da rede da alumina (KATHIRASER *et al.*, 2013).

4.3. Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio (RTP-H₂)

Os perfis de redução são mostrados na Figura 8. O catalisador NiAl apresenta três picos de redução. O primeiro pico é referente à redução do óxido de níquel (NiO + H₂ \rightarrow Ni⁰ + H₂O) que possui fraca interação com o suporte (LÓPEZ-FONSECA *et al.* 2012) e ocorre na temperatura de 350 – 600 °C (ASENCIOS, ELIAS e ASSAF, 2014; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ *et al.* 2013). Os segundo e terceiro picos pertencem à redução do aluminato de níquel (Ni²⁺ \rightarrow Ni⁰), que é devida a maior interação entre o níquel e o suporte. Yang e colaboradores (2009) relataram que o aluminato de níquel pode existir em duas formas: i) aluminato de níquel não estequiométrico (NiAl_xO_y, x > 2), presente nas partes mais internas do suporte; e ii) aluminato de níquel estequiométrico (NiAl₂O₄), acomodado na superfície do suporte. Ainda não há um consenso sobre a posição relativa dos picos destinados a cada aluminato. Alguns autores reportaram que o pico de redução do aluminato de níquel não estequiométrico verte na posição relativa dos picos destinados a cada aluminato.

temperaturas abaixo de 700 °C, enquanto o aluminato de níquel estequiométrico possui pico de redução acima de 700 °C (ASENCIOS, ELIAS e ASSAF, 2014; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ *et al.* 2013). Outros autores relataram que o aluminato de níquel não-esquiométrico possui temperatura de redução mais elevada quando comparado ao estequiométrico, uma vez que está localizado na parte interna do suporte (YANG *et al.* 2009). De qualquer forma, ambos representam interação mais forte entre o níquel e a alumina e apresentam menor redutibilidade em relação ao óxido de níquel.



Figura 8 - Perfis de redução à temperatura programada com hidrogênio (100 mg de catalisador).

Nos perfis dos demais catalisadores, que possuem lantânio em sua estrutura, além dos picos já mencionados, aparecem picos referentes à redução da perovskita LaNiO₃. A estrutura LaNiO₃ possui dois picos de redução, sendo próximos a 350 °C e 500 °C (YANG *et al.*, 2015a; SLAGTERN *et al.*, 1996) e as reações que ocorrem em cada pico são descritas por Batiot-Dupeyrat e colaboradores (2003).

i) 1º pico:

$$4LaNiO_3 + 2H_2 \to La_4Ni_3O_{10} + Ni^0 + 2H_2O \tag{16}$$

$$La_4 Ni_3 O_{10} + 3H_2 \rightarrow La_2 NiO_4 + 2Ni^0 + La_2 O_3 + 3H_2 O \tag{17}$$

ii) 2° pico:

$$La_2NiO_4 + H_2 \to Ni^0 + La_2O_3 + H_2O$$
(18)

Para os catalisadores em que há LaNiO₃, no pico β ocorre a primeira etapa da redução da perovskita LaNiO₃. No pico γ ocorre a redução do intermediário La₂NiO₄, o que leva a redução completa da perovskita LaNiO₃. Nesta região de redução da perovskita também ocorre a redução da fase NiO, que possui baixa interação com o suporte (KATHIRASER *et al.*, 2013). E nos picos σ e ε ocorrem as reduções dos aluminatos de níquel.

Pode ser observado que os picos β e γ são associados às espécies de Ni com menor interação com o suporte, sendo o oposto observado para os pico σ e ε , uma vez que interações químicas mais fortes entre o metal e o suporte resultam em uma mudança de pico de redução para temperaturas mais elevadas (BELLIDO e ASSAF, 2009).

Na Tabela 5 são apresentadas as porcentagens de consumo de hidrogênio obtidas a partir da deconvolução gaussiana dos picos.

Catalicador	Porcer	Consumo total de			
Catalisadul	β	γ	σ	3	$H_2 (x \ 10^{-4} \text{ moles})^a$
NiAl	0,00	4,13	70,68	25,18	5,50
NiAlLa0.5	3,31	25,87	37,71	33,12	3,18
NiAlLa1	1,60	$0,00^{b}$	31,08	67,32	2,79
NiAlLa2	0,69	0,52	56,31	42,49	1,99
NiAlLa4	20,84	7,93	66,27	12,89	1,05

Tabela 5 - Consumo de hidrogênio nos picos de redução dos catalisadores.

^aValores experimentais para 100 mg de amostra.

^bO pico γ está sobreposto ao pico σ , não sendo possível deconvolui-lo.

Pela análise de DRX não foram detectadas espécies de aluminato de níquel nos catalisadores que possuem lantânio. Entretanto, nos perfis de redução são mostrados picos referentes às espécies. A partir disso, conclui-se que os aluminatos de níquel estão presentes em todos os catalisadores. Também é possível observar que as temperaturas de redução nos perfis diminuem à medida que o teor de lantânio aumenta, evidenciando que há perda de interação Ni-Al₂O₃ com o acréscimo de La₂O₃ na síntese. Ao analisar as porcentagens de consumo de H₂ (Tab. 5) é perceptível que ocorre aumento do consumo de H₂ pela perovskita

LaNiO₃ e, consequentemente, a redução do consumo pelos aluminatos, corroborando o fato de que a adição de óxido de lantânio reduz a interação do níquel com a alumina.

4.4. Dessorção à Temperatura Programada de Dióxido de Carbono (DTP-CO₂)

Na Figura 9 são apresentados os perfis de dessorção de CO_2 dos catalisadores. Os sítios básicos podem ser classificados segundo a natureza química das moléculas de CO_2 adsorvidas, como: fracos, que correspondem a espécies de bicarbonato; médios, devido a carbonatos bidentados; e fortes, relativos a carbonatos unidentados, formados a partir de ânions de baixa coordenação (O^2) (COLEMAN *et al.*, 2009; MORAIS BATISTA *et al.*, 2010).

Figura 9 - Perfis de dessorção à temperatura programada de CO₂ (150 mg de catalisador).



O perfil referente ao catalisador NiAl possui dois picos de dessorção: um a 708 °C para espécies de oxigênio do par Al³⁺ – O²⁻ e outro a 895 °C para o O₂ de baixa coordenação na superfície. Os catalisadores de Ni suportados em alumina apresentam picos de dessorção de CO₂ em temperaturas (na faixa entre 110-330 °C) muito inferiores às encontradas neste estudo, conforme dados da literatura (COLEMAN *et al.*, 2009; SONG *et al.*, 2017). Uma explicação para isso pode estar na escolha da polimerização em uma etapa como método de

síntese dos catalisadores, uma vez que o método a ser utilizado afeta diretamente as propriedades físico-químicas do catalisador (USMAN, DAUD e ABBAS, 2015).

Os demais catalisadores, exceto o NiAlLa4, apresentam apenas um pico de dessorção, que é referente a espécies de carbonato unidentado. Os catalisadores NiAlLa0.5 e NiAlLa1 apresentam picos de dessorção em 910 e 895 °C, respectivamente. A adição de La_2O_3 em catalisadores de Ni suportados em alumina aumenta tanto a força quando a quantidade de sítios básicos do suporte e dos catalisadores, como relatado em alguns estudos (MAZUMDER e de LASA, 2014a; ZHANG *et al.*, 2017).

A partir do catalisador NiAlLa2, a intensidade dos picos diminuem a medida que o teor de lantânio é aumentado. Uma possível explicação para este fato pode ser dada pelos padrões de DRX dos materiais. Nos padrões de DRX dos catalisadores de NiAlLa2 e NiAlLa4 são detectados picos de perovskita LaAlO₃. Boukha e colaboradores (2010) investigaram o efeito da temperatura de calcinação (773, 973 e 1073 K) em amostras de lantânio suportado em alumina. Em um dos seus resultados, os autores verificaram que o aumento da temperatura de calcinação levou ao decaimento do número de sítios básicos no material. O material calcinado a 1073 K apresentou menor porcentagem de sítios básicos e o pelo seu padrão de DRX foi observada a presença de picos de perovskita LaAlO₃. Nos padrões de DRX dos outros dois matérias calcinados em 773 e 973 K, respectivamente, não foram observados picos dessa perovskita. Neste estudo, o aumento do teor de lantânio, a partir de certo ponto, levou a formação progressiva de LaAlO₃ e, na direção oposta, houve redução contínua da intensidade dos picos de moléculas CO₂ adsorvidas. A partir das informações apresentadas, é possível concluir que a redução da basicidade está diretamente relacionada à formação da perovskita LaAlO₃.

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Na Figura 10 são apresentadas as imagens de MEV para os catalisadores com diferentes teores de La₂O₃. Na micrografia para o catalisador de Ni suportado em γ -Al₂O₃ (NiAl) é observada a presença de poros nanométricos, o que justifica a elevada área de superfície encontrada pelo método B.E.T.. Situação completamente diferente é encontrada para catalisadores de Ni suportados em α -Al₂O₃ (FIGUEREDO *et al.*, 2018).



Figura 10 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores: (a) NiAl, (b) NiAlLa0.5, (c) NiAlLa2 e (d) NiAlLa4. Escala: 1µm.

Nos demais catalisadores não é observada a presença de poros, mas sim aglomerados micrométricos, explicando a significativa perda de área superficial desses materiais. O

catalisador NiAlLa4, em particular, apresenta aglomerados de nanopartículas esféricas, o que é condizente com a presença de perovskitas LaNiO₃ (SU, PAN e CHANG, 2014) e LaAlO₃ (SILVA e MIRANDA, 2015) encontradas nos padrões de DRX dessas estruturas. Caso semelhante de perda de área superficial foi reportado por Mazumder e de Lasa (2014b). Os autores observaram que a perda de área específica de catalisadores de Ni, suportados em γ -Al₂O₃, foi devida ao bloqueio dos poros da alumina pela formação de LaAlO₃.

Na Figura 11 são mostradas as imagens de MEV-EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) para o catalisador NiAlLa4. A análise de EDS permite determinar os elementos químicos em cada região da amostra. Como pode ser observado, o método de polimerização em uma etapa permite ótima homogeneização dos cátions provenientes dos sais precursores. Isso é explicado pelo fato de se adicionar todos os sais em apenas uma etapa, aproveitando a afinidade química entre eles.



Figura 11 - Imagens de MEV-EDS para o catalisador NiAlLa4. Escala: 5µm.

4.6. Dessorção à Temperatura Programada de Hidrogênio (DTP-H₂)

O número de sítios catalíticos expostos e o grau de dispersão das partículas de Ni foram avaliados pela dessorção a temperatura programada de Hidrogênio (DTP-H₂). Na Figura 12 são apresentados os perfis de dessorção para os catalisadores. De acordo com a literatura, os perfis podem ser divididos em duas regiões distintas, denominadas como tipo-I e tipo-II (VELU e GANGWAL, 2006). Os picos de menores temperaturas correspondem aos átomos de hidrogênio adsorvidos aos sítios expostos de níquel, sendo utilizada a proporção atômica $H_{superficie}$:Ni igual 1. Já os picos localizados em temperaturas mais elevadas são correspondentes ao hidrogênio adsorvido nas camadas subsuperficiais (VELU e GANGWAL, 2006; MIHET e LAZAR, 2018).

Figura 12 - Perfis de dessorção à temperatura programada de Hidrogênio dos catalisadores (500 mg de catalisador).



A quantidade de sítios expostos é bastante distinta entre os catalisadores, uma vez que os teores de níquel são diferentes ao considerar uma mesma porção mássica. Dessa forma, é necessário determinar o grau de dispersão para efeito de comparação. O grau de dispersão do catalisador relaciona o número de sítios ativos com a quantidade total de níquel no catalisador. Na Tabela 6 são apresentados os sítios ativos e grau de dispersão dos catalisadores.

Catalisador	Sítios ativos de Ni $(10^{19}.g_{cat}^{-1})^{a}$	Grau de dispersão de Ni (%)	Dessorção relativa de CO2 ^b
NiAl	3,96	0,78	0,05
NiAlLa0.5	2,67	0,86	0,16
NiAlLa1	8,18	3,23	0,44
NiAlLa2	14,48	10,58	0,35
NiAlLa4	7,10	9,64	0,00

Tabela 6 - Sítios ativos de Ni, grau de dispersão e dessorção de CO₂ relativa dos catalisadores.

^aCalculado pela área dos picos de dessorção (< 550 °C) de DTP-H₂. ^bDeterminada pela área dos picos de dessorção de DTP-CO₂.

Argyle e Bartholomew (2015) relataram em um estudo que uma das consequências possíveis da sinterização é a perda de superfície catalítica devido ao crescimento do cristalito da fase ativa que, dentre outros fatores, pode ser ocasionada pela migração de átomos e/ou de cristais inteiros. A adição de La₂O₃ ao catalisador de níquel aumenta a grau de dispersão das partículas de metal de acordo com a Tabela 6 e com dados da literatura (MAZUMDER e de LASA, 2014b). Uma explicação plausível é a formação da perovskita LaNiO₃ detectada nos padrões de DRX e nos perfis de RTP-H₂. O aluminato de níquel também contribui para a dispersão do metal, como relatado por Znak e colaboradores (2005). Essas espécies impedem a sinterização da fase ativa, melhorando sua dispersão. É necessário observar que neste estudo os catalisadores foram reduzidos a 750 °C e, nesta faixa de temperatura, grande parte do aluminato de níquel não é reduzido, de acordo com os perfis de RTP-H₂. Dessa forma, a maior contribuição para o aumento da dispersão do níquel, nas condições analisadas, é devida a perovskita LaNiO₃.

Ao analisar a dispersão dos catalisadores NiAlLa2 e NiAlLa4 é perceptível uma pequena redução do grau de dispersão da fase metálica. A explicação para este fato está relacionada à formação preferencial da perovskita LaAlO₃, que pode ser observada nas imagens de MEV desses catalisadores. Mazumder e Lasa (2014b) observaram que a adição excessiva de La₂O₃ leva a formação indesejável de LaAlO₃, resultando em aglomeração dos cristalitos de Ni e consequente queda do grau de dispersão do catalisador.

4.7. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos para amostras frescas de catalisador durante um período de 6 horas. Na Figura 13 são apresentadas as conversões de CH₄ e CO₂. Como já

mencionado, os catalisadores apresentam diferentes teores de Ni e diferentes interações com o suporte (Fig. 8), o que leva a variações consideráveis de sítios expostos (Tab. 6). Dessa forma, para efeito de comparação, as taxas de conversões são insuficientes para atingir tal objetivo. A partir disso, na Figure 14 são mostrados os valores de TOF calculados para o metano após 6 horas de reação.

Figura 13 - Conversão de CH₄ e CO₂ na RSM: 1 atm, 750 °C, 50 mg de catalisador, 48 ml.min⁻¹.





O catalisador NiAl, embora apresente um valor de TOF elevado para o metano (4,92 s⁻ ¹) em relação ao catalisadores NiAlLa1, NiAlLa2 e NiAlLa4 (1,78 s⁻¹, 0,92 s⁻¹ e 2,28 s⁻¹, respectivamente), possui queda na conversão de CO2, conforme pode ser observado pela Figure 13. Isso evidencia a formação de coque não reativo (por exemplo, carbono grafítico -C_c) durante o craqueamento do metano, que é responsável pela perda da atividade catalítica (ARGYLE e BARTHOLOMEW, 2015). O catalisador NiAlLa0.5 apresenta maior valor associado ao TOF (5,75 s⁻¹) em comparação com os demais que possuem lantânio, que pode ser explicada pela presença da perovskita LaNiO₃. Na Tabela 5 é mostrado que os catalisadores NiAlLa1 e NiAlLa2 possuem maior interação com alumina, exibindo menores porcentagens de picos relacionados a redução de LaNiO₃. As maiores porcentagens de consumo relativo de H₂ associado aos picos β e γ pertencem aos catalisadores NiAlLa0.5 e NiAlLa4. A redução do NiO está localizada no pico β, uma vez que possui interação mais fraca com o suporte. O consumo relativo do pico β dos catalisadores NiAlLa0.5 e NiAlLa4 são, respectivamente, 3,81% e 20,84%, demonstrando que no catalisador NiAlLa4 o níquel está preferencialmente na forma de NiO em relação a LaNiO₃. Além disso, no padrão de NiAlLa4 é detectada a presença de La₂O₃ disperso no material. Como a etapa de redução, anterior a reação, ocorre a 750 °C pode-se afirmar que, nas condições de reação, tanto óxido de níquel quanto a perovskita estão na forma de Ni⁰ e La₂O₃. Mesmo as espécies Ni⁰ e La₂O₃ estando presentes em ambos catalisadores, NiAlLa0.5 e NiAlLa4, a interação do Ni-La derivada da perovskita é diferente da interação Ni-La obtida a partir da redução do óxido de

Figura 14 - Turnover Frequency para o metano após 6 horas de reação.

níquel, conforme pode ser observada na Figura 15. Este fato demonstra que a perovskita LaNiO₃, como precursora da interação entre Ni^0 e La₂O₃, influencia positivamente na atividade do catalisador.



Figura 15 - Interações Ni-La na dispersão da fase ativa e efeito da adição de La₂O₃ na formação de coque na RSM.

Outro fator que pode estar associado ao desempenho do catalisador é a basicidade. Na Tabela 6 são apresentados os valores de dessorção relativa de CO_2 obtida a partir das áreas encontradas nos perfis de TPD-CO₂. O catalisador NiAlLa0.5 apresenta basicidade intermediária em comparação aos demais. Raberg e colaboradores (2007) observaram que uma basicidade intermediária pode induzir a um ótimo equilíbrio de CO_2 /carbonato, propiciando uma alimentação permanente de O_2 na superfície metálica, além de carbonato suficientemente estável para impedir a desativação do catalisador pelo acúmulo excessivo de coque. Este fato é comprovado pelos baixos valores de TOF e elevada basicidade associados aos catalisadores NiAlLa1 e NiAlLa2.

4.8. Formação de Coque

A formação de coque foi avaliada através da reação de superfície à temperatura programada com hidrogênio (RSTP- H₂). Na Figura 16 são apresentados os picos de metano formados a partir da reação C + 2H₂ \rightarrow CH₄. Segundo Argyle and Bartholomew (2015) coque não reativo deposita-se em locais ativos, levando ao declínio da atividade, enquanto coque relativamente reativos podem ser removidos pela reação com hidrogênio ou outro agente de

gaseificação. Na Tabela 7 são apresentadas as quantidades de coque formadas após 6 horas de teste catalítico e obtidas a partir da deconvolução gaussiana dos picos.



Figura 16 - Formação de CH₄ (C+2H₂ \rightarrow CH₄) na RSTP-H₂: 10 ml.min⁻¹ (10 % de H₂/He (v/v)).

Tabela 7 - Quantificação do coque reativo dos catalisadores.

Catalisador	Coque reativo total (10 ¹⁵ átomos)	Coque reativo por sítio ativo de Ni (10 ⁻³)
NiAl	2,16	1,09
NiAlLa0.5	2,29	1,72
NiAlLa1	3,20	0,78
NiAlLa2	1,76	0,25
NiAlLa4	0,67	0,19

O catalisador NiAl apresenta menor valor total de coque reativo (por exemplo, carbono atômico - C_{α}) em relação ao NiAlLa0.5. Entretanto é importante mencionar que, diferente dos demais catalisadores, para o NiAl foi observada a presença de grande quantidade de material carbonáceo no leito catalítico ao final da reação na superfície com hidrogênio, evidenciando a presença de coque não reativo e comprovando o motivo pelo qual

houve queda acentuada da conversão de CO_2 para este catalisador (Fig. 13). Outros autores também reportaram a presença de depósitos de coque bastante severos em catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ na RSM (ZHANG *et al.*, 2017). Ao comparar o coque reativo por sítio ativo é visível a redução dos valores à medida que maior quantidade de lantânio é adicionado. As espécies de La₂O₃ atuam na limpeza da superfície catalítica, conforme Reações 12-15 propostas por Tsipouriai e Verykios (1999).

A partir de todos os resultados encontrados até o momento, é perceptível que existe um limite em que a adição de La_2O_3 na estrutura do catalisador é benéfica, mesmo que o aumento sucessivo deste óxido resulte em redução expressiva do coque depositado no leito catalítico. Utilizando o método de polimerização em uma etapa na síntese dos materiais, a proporção de cátions Ni:Al:La se mostrou interessante quando igual a 1:2:0,5, uma vez favorece a formação de coque reativo em comparação ao coque não reativo, observado para o catalisador NiAl (Fig. 15), e também apresenta melhor interação Ni-La sem comprometer, no entanto, a atividade do catalisador, através da formação preferencial da perovskita LaNiO₃.

5. CONCLUSÕES

A adição de lantânio, nas proporções utilizadas, ocasionou redução significativa da área específica dos catalisadores devido a formação das perovskitas $LaNiO_3$ e $LaAlO_3$, detectas nos padrões de DRX e nos perfis de redução. Pelas imagens de MEV dos catalisadores também foi possível concluir que a perda de área foi consequência do bloqueio dos poros da alumina por essas partículas nanométricas.

A presença excessiva de LaAlO₃ no catalisador, além de causar redução da área específica, também acarretou diminuição da intensidade dos picos de dessorção de CO₂ e redução do grau dispersão da fase ativa. De forma contrária, a presença da perovskita LaNiO₃ contribuiu positivamente na dispersão do catalisador, por evitar a sinterização das partículas de níquel. Nos testes catalíticos foi observado melhor desempenho para o catalisador NiAlLa0,5 que apresenta basicidade intermediária e maior quantidade de LaNiO₃, uma vez que a interação Ni-La proveniente da perovskita favorece a reação de RSM quando comparada a interação derivada das espécies NiO e La₂O₃.

Por fim, na análise de coque foi possível concluir que a adição de lantânio beneficia a limpeza do leito catalítico, como já discutido em vários trabalhos na literatura, principalmente devido à redução da formação de carbono não reativo. Entretanto, também se pode observar que há um ponto ótimo da adição de lantânio que proporciona uma ótima limpeza do leito sem afetar o desempenho do catalisador, que foi a proporção molar 1:2:0,5 (Ni:Al:La).

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Através dos resultados encontrados neste estudo, são sugeridos os seguintes trabalhos:

- Sintetizar catalisadores em proporções de lantânio intermediárias, entre 0,5 e 1, a fim de verificar se a proporção Ni:Al:La = 1:2:0,5 se mantém com os melhores resultados.
- ii. Para as proporções de lantânio utilizadas:
 - a. Sintetizar os catalisadores por outra rota de síntese, com o intuito averiguar o comportamento do lantânio nas estruturas dos materiais obtidos a partir de diferentes métodos.
 - b. Avaliar a reação de RSM em um período de tempo maior (aproximadamente 36 horas), para determinar se ocorre alguma mudança na estabilidade catalítica.
 - c. Realizar DTP-NH₃ para quantificar os sítios ácidos presentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A. J. Desenvolvimento e caracterização de catalizadores de níquel suportados em matrizes CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ e ZrO₂-La₂O₃-Al₂O₃ avaliados para as reações de reforma de metano. 2012. 130 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Fontes Não-Renováreis:** Gás Natural. http://www2.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap6.pdf>. Acesso em 20 de maio de 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. **Anuário Estatístico 2016.** Disponível em <<u>http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf</u>>. Acesso em 20 maio 2017.

ARAI, H.; MACHIDA, M.; Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion. **Applied Catalysis A: General,** v. 138, p. 161-176.1996.

ARGYLE, M. D.; BARTHOLOMEW. C. H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. **Catalysts**, v. 5, p. 145-269. 2015.

ASENCIOS, Y. J. O.; ELIAS, K. F. M.; ASSAF, E. M. Oxidative-reforming of model biogas over NiO/Al₂O₃ catalysts: The influence of the variation of support synthesis conditions, **Applied Surface Science**, v. 317, p. 350-359. 2014.

BATIOT-DUPEYRAT, C.; VALDERRAMA, G.; MENESES, A.; MARTINEZ, F.; BARRAULT, J.; TATIBOUET, J. M. Pulse study of CO₂ reforming of methane over LaNiO₃. **Applied Catalysis A: General**, v. 248, 143-151. 2003.

BATISTA, A. H. M.; RAMOS, F. S. O.; BRAGA, T. P.; LIMA, C. L.; SOUZA, F. F.; BARROS, E. B. D.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. S.; SOUSA, J. R.; VALENTINI, A.; OLIVEIRA, A. C. Mesoporous MAl_2O_4 (M= Cu, Ni, Fe or Mg) spinels: Characterization and application in the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, 148-157. 2010.

BAUDOUIN, D.; RODEMERCK, U.; KRUMEICH, F.; MALLMANN, A.; SZETO, K. C.; MÉNARD, H.; VEYRE, L.; CANDY, J. P.; WEBB, P. B.; THIEULEUX, C.; COPÉRET, C. Particle size effect in the low temperature reforming of methane by carbon dioxide on silica-supported Ni nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v. 297, 27-34. 2013.

BELLIDO, J. D. A. Estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO2 modificados aplicados em reações de reforma. 2008. 203 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Effect of the Y₂O₃-ZrO₂ support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 352, 179-187. 2009.

BOUKHA, Z.; FITIAN, L.; LÓPEZ-HARO, M.; MORA, M.; RUIZ, J.R.; JIMÉNEZ-SNACHIDRIÁN, C.; BLANCO, G.; CALVINO, J.J.; CIFREDO, G.A.; TRASOBARES, S.; BERNAL, S. Influence of the calcination temperature on the nano-structural properties, surface basicity, and catalytic behavior of alumina-supported lanthana samples. **Journal of Catalysis**, v. 272, p. 121-130. 2010.

BP GLOBAL. **Sustainability Report 2016.** Disponível em < http://www.bp.com/content/da m/bp/en/corporate/pdf/sustainability-report/group-reports/bp-sustainability-report-2016.pdf >. Acesso em 22 maio 2017.

BRITANNIC ACADEMIC. **Natural gas.** Disponível em: http://academic-eb-britannica.ez3 2.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/natural-gas/110439>. Acesso em 20 maio de 2017.

BRITO, S. L. M. Síntese, Caracterização e Modificação Superficial de Nano Partículas de Titanato de Bário Produzidas pelo Método de Pechini. 2009. 136 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CHEN, X.; LIU,Y.; NIU, G.; YANG, Z.; BIAN, M.; HE, A. High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species. **Applied Catalysis A: General,** v. 205, p. 159-172. 2001.

COLEMAN, L. J. I.; EPLING, W.; HUDGINS, R.R.; CROISET, E. Ni/Mg–Al mixed oxide catalyst for the steam reforming of ethanol, **Applied Catalysis A: General,** v. 363, p. 52-63. 2009.

CUI,Y.; ZHANG, H.; XU, H.; LI, W. Kinetic study of the catalytic reforming of CH₄ with CO₂ to syngas over Ni/ α -Al2O₃ catalyst: The effect of temperature on the reforming mechanism. **Applied Catalysis A: General,** v. 318, p. 79-88. 2007a.

CUI,Y.; ZHANG, H.; XU, H.; LI, W. The CO_2 reforming of CH_4 over $Ni/La_2O_3/a-Al_2O_3$ catalysts: The effect of La_2O_3 contents on the kinetic performance. Applied Catalysis A: General, v. 331, p. 60-69. 2007b.

DAS, S.; SENGUPTA, M.; PATEL, J.; BORDOLOI, A. A study of the synergy between support surface properties and catalyst deactivation for CO₂ reforming over supported Ni nanoparticles. **Applied Catalysis A: General,** v. 545, p. 113-126. 2017.

DEUTSCHMANN, O.; KNÖZINGER, H.; KOCHLOEFL, K.; TUREK, T. **Heterogeneous** Catalysis and Solid Catalysts. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 110 p.

FIGUEREDO, G.P.; MEDEIROS, R. L. B. A.; MACEDO, H. P.; DE OLIVEIRA, A. A. S.; BRAGA, R. M.; MERCURY, J. M. R.; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A. A comparative study of dry reforming of methane over nickel catalysts supported on perovskite-type LaAlO₃and commercial α -Al₂O₃. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 43, p. 11022-11037. 2018.

HAGHIGHI, M.; SUN, Z.; WU, J.; BROMLY, J.; WEE, L. H.; NG, E.; WANG, Y.; ZHANG, D. On the reaction mechanism of CO_2 reforming of methane over a bed of coal char. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, p. 1983-1990. 2007.

HAN, J. W.; PARK, J. S.; CHOI, M. S.; LEE, H. Uncoupling the size and support effects of Ni catalysts for dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 625-632. 2017.

HOU, Z.; YOKOTA, O.; TANAKA, T.; YASHIMA, T. Investigation of CH_4 reforming with CO_2 on meso-porous Al_2O_3 -supported Ni catalyst. **Catalysis Letters,** v. 89, n. 1-2, p. 121-127. 2003.

JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, C.; BOUKHA, Z.; de RIVAS, B.; DELGADO, J. J.; CAUQUI, M. A.; GONZÁLEZ-VELASCO, J. R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I.; LÓPEZ-FONSECA, R. Structural characterisation of Ni/alumina reforming catalysts activated at high temperatures, **Applied Catalysis A: General**, v. 466, p. 9-20. 2013.

KATHIRASER, Y.; THITSARTARN, W.; SUTTHIUMPORN, K.; KAWI, S. Inverse NiAl₂O₄ on LaAlO₃–Al₂O₃: Unique Catalytic Structure for Stable CO₂ Reforming of Methane. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 8120–8130. 2013.

KIM, J. H.; SUH, D. J.; PARK, T. J.; KIM, K. L. Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni–alumina aerogel catalysts. **Applied Catalysis A:** General, v. 197, p. 191-200. 2000.

LIN, R; DING, Y.; GONG, L.; DONG, W.; WANG, J.; ZHANG, T. Efficient and stable silica-supported iron phosphate catalysts for oxidative bromination of methane. **Journal of Catalysis**, v. 272, p. 65-73. 2010.

LÓPEZ-FONSECA, R.; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, C.; DE RIVAS, B.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I. Partial oxidation of methane to syngas on bulk NiAl₂O₄ catalyst. Comparison with alumina supported nickel, platinum and rhodium catalysts, **Applied Catalysis A: General**, v. 437-438, p. 53-62. 2012.

MAZUMDER, J.; de LASA, H. Fluidizable Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalyst for steam gasification of a cellulosic biomass surrogate. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 160–161, p. 67–79. 2014a.

MAZUMDER, J.; de LASA, H. Ni catalysts for steam gasification of biomass: Effect of La₂O₃ loading, **Catalysis Today**, v. 237, p. 100-110. 2014b.

MIHET, M.; LAZAR, M.D. Methanation of CO_2 on Ni/γ -Al₂O₃: Influence of Pt, Pd or Rh promotion. **Catalysis Today**, v. 306, p. 294-299. 2018.

MORAIS BATISTA, A.H.; RAMOS, F.S.O.; BRAGA, T.P.; LIMA, C.L.; SOUSA, F.F.; BARROS, E.B.D.; FILHO, J.M.; OLIVEIRA, A.S.; SOUSA, J.R.; VALENTINI, A.; OLIVEIRA, A. C. Mesoporous MAl_2O_4 (M = Cu, Ni, Fe or Mg) spinels: Characterisation and application in the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂. Applied Catalysis A: General, v. 382, p. 148-157. 2010.

MORTOLA, V. B.; DAMYANOVA, S.; ZANCHET, D.; BUENO, J. M. C. Surface and structural features of Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ catalysts for partial oxidation and steam reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, p. 221-236. 2011.

NATIVIDADE, F. P. Influência do pH na síntese via polimerização em uma etapa de catalisadores de níquel suportados em YSZ aplicados na reação de reforma seca do metano. 2017. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco, 2017.

NEWNHAM, J.; MANTRI, K.; AMIN, M. H.; TARDIO, J.; BHARGAVA S. K. Highly stable and active Ni-mesoporous alumina catalysts for dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 1454-1464. 2012.

ÖZDEMIR, H.; FARUK ÖKSÜZÖMER, M.A.; ALI GÜRKAYNAK, M. Effect of the calcination temperature on Ni/MgAl₂O₄ catalyst structure and catalytic properties for partial oxidation of methane. **Fuel**, v. 116, 63-70. 2014.

PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 43, 7813-7837. 2014.

PERDOMO, C. P. F. Síntese *in situ* pelo método de Pechini e sinterização por métodos não convencionais de compósitos magnetoelétricos particulados. 2015. 260 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

RÅBERG, L. B.; JENSEN, M. B.; OLSBYE, U.; DANIEL, C.; HAAG, S.; MIRODATOS, C.; OLAFSEN SJÅSTAD, A. Propane dry reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts: Influence of support and operating parameters on catalyst activity and stability. **Journal of Catalysis**, v. 249, 250-260. 2007.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. **Princípios de Análise Instrumental.** Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055 p.

SEPEHRI, S.; REZAEI, M.; GARBARINO, G.; BUSCA, G. Preparation and characterization of mesoporous nanocrystalline La-, Ce-, Zr-, Sr containing Ni-Al₂O₃ methane autothermal reforming catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 8855-8862. 2016.

SERRANO-LOTINA, A.; DAZA, L. Influence of the operating parameters over dry reforming of methane to syngas. **International Journal of Hrydrogen Energy**, v. 39, 4089-4094. 2014.

SILVA, C. A.; MIRANDA, P. E. V. Synthesis of LaAlO₃ based materials for potential use as methane-fueled solid oxide fuel cell anodes, **International Journal of Hrydrogen Energy**, v. 40, p. 10002-10015. 2015.

SLAGTERN, A.; OLSBYE, U.; BLOM, R.; DAHL, I. M.; FJELLVAG, H. In situ XRD characterization of La-Ni-Al-O model catalysts for CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis A: General,** v. 145, p. 375-388. 1996.

SONG, F.; ZHONG, Q.; YU, Y.; SHI, M.; WU, Y.; HU, J.; SONG, Y. Obtaining welldispersed Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ methanation with a microwave-assisted method. **International Journal of Hrydrogen Energy**, v. 42, p. 4174-4183. 2017.

SOUZA, A. D. V. Evolução microestrutural e de propriedades físicas de cerâmicas porosas moldáveis de alta alumina durante calcinação e sinterização. 2016. 126 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

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

TSIPOURIARI, V. A.; VERYKIOS, X. E. Carbon and Oxygen ReactionPathways of CO₂ Reforming of Methane over Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ Catalysts Studied by Isotropic Tracing Techniques. **Journal of Catalysis,** v. 187, p. 85-94.1999.

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

VASCONCELOS, N. **Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de niquel promovidos com nióbia.** 2006. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

VELU, S.; GANGWAL, S.K. Synthesis of alumina supported nickel nanoparticle catalysts and evaluation of nickel metal dispersions by temperature programmed desorption. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 803-811. 2006.

WOLFBEISSER, A.; SOPHIPHUN, O.; BERNARDI, J.; WITTAYAKUN, J.; FÖTTINGER, K.; RUPPRECHTER, G. Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts. **Catalysis Today**, v. 277, p. 234-245. 2016.

XU, J.; ZHOU, W.; WANG, J.; LI, Z.; MA, J. Characterization and Analysis of Carbon Deposited during the Dry Reforming of Methane over Ni/La₂O₃/Al₂O₃ Catalysts, **Chinese Journal of Catalysis**, v. 30(11), p. 1076-1084. 2009.

XU, Z.; LI, Y.; ZHANG, J.; CHANG, L.; ZHOU, R.; DUAN, Z. Ultrafine NiO-La₂O₃-Al₂O₃ aerogel: a promissing catalyst for CH_4/CO_2 reforming. **Applied Catalysis A: General,** v. 213, p. 65-71. 2001.

YANG, E.H.; KIM, N. Y..; NOH, Y.S..; LIM, S .S.; JUNG, J.S.; LEE, J. S. ; HONG, G. H.; MOON, D. J. Steam CO₂ reforming of methane over $La_{1-x}Ce_xNiO_3perovskite$ catalysts. **International Journal of Hrydrogen Energy**, v. 40, p. 11831-11839. 2015a.

YANG, R.; LI, X.; WU, J.; ZHANG, X.; ZHANG, Z.; CHENG, Y.; GUO, J. Hydrotreating of crude 2-ethylhexanol over Ni/Al₂O₃catalysts: Surface Ni species-catalytic activity correlation. **Applied Catalysis A: General,** v. 368, p. 105-112. 2009.

YANG, R.; XING, C.; LV, C.; SHI, L.; TSUBAKI, N. Promotional effect of La_2O_3 and CeO_2 on Ni/γ -Al₂O₃ catalysts for CO₂ reforming of CH₄. **Applied Catalysis A: General,** v. 385, p. 92-100. 2010.

YANG, X.; WANG, Y.; WANG, Y. Significantly Improved Catalytic Performance of Ni-Based MgO Catalyst in Steam Reforming of Phenol by Inducing Mesostructure. **Catalysts**, v. 5, p. 1721-1736. 2015b.

ZHANG, L.; WANG, X.; CHEN, C.; ZOU, X.; DING, W.; LU, X. Dry reforming of methane to syngas over lanthanum-modified mesoporous nickel aluminate/γ-alumina nanocomposites by one-pot synthesis. **International Journal of Hrydrogen Energy**, v. 42, p. 11333-11345. 2017.

ZNAK, L.; STOLECKI, K.; ZIELINSKI, J. The effect of cerium, lanthanum and zirconium on nickel/alumina catalysts for the hydrogenation of carbon oxides. **Catalysis Today,** v. 101, p. 65-71. 2005.

ZYGMUNTOWICZ, J.; WIECIN'SKA, P.; MIAZGA, A.; KONOPKA, K. Characterization of composites containing NiAl₂O₄ spinel phase from Al₂O₃/NiO and Al₂O₃/Ni systems. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, p. 1079-1086. 2016.