UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Reforma de metano com CO_2 sobre catalisadores Níquel/Zircônia promovidos com Lantânio

DENNIS JÚNIOR LARA FALEIRO DE REZENDE

Ouro Branco

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Reforma de metano com CO_2 sobre catalisadores Níquel/Zircônia promovidos com Lantânio

Dissertação de metrado apresentada à Universidade Federal de São João Del Rei como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Orientador:

Prof. Dr. Jorge David Alguiar Bellido

OURO BRANCO

2019

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)

R467r

Rezende, Dennis Júnior Lara Faleiro de.
Reforma de metano com CO2 sobre catalisadores Níquel/Zircônia promovidos com Lantânio / Dennis Júnior Lara Faleiro de Rezende ; orientador Jorge David Alguiar Bellido. -- Ouro Branco, 2019.
50 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2019.

1. Reforma de Metano. 2. Zircônia. 3. Lantânio. 4. Catalise. 5. Gás de síntese. I. Bellido, Jorge David Alguiar, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Dr. Jorge pela orientação, compreensão, dedicação, amizade e paciência, sem o qual este trabalho não seria possível. E por todas as risadas que me proporcionou durante nossas conversas.

À Flaviana por toda a ajuda e companheirismo durante a realização deste trabalho.

À Maria Emília por ter sido minha companheira e confidente durante toda essa caminhada, por estar ao meu lado nas horas mais difíceis e por todo seu amor.

À meus pais e minha irmã apoio incondicional em toda a minha caminhada.

Por fim, agradeço a todos os funcionários da UFSJ que trabalham fortemente para que o ensino e a pesquisa sobrevivam mesmo nos piores momentos da história deste país.

“Happiness can be found even in the darkest of times
if one only remembers to turn on the light”

Albus Dumbledore

RESUMO

O metano é uma excelente alternativa à utilização do petróleo para obtenção de diversos materiais, pois através dele pode-se produzir gás de síntese através da Reforma Seca do Metano (RSM). Catalisadores de Ni, Zr e La, sintetizados pelo método de Pechini foram estudados com o intuito de compreender a influência do La na estrutura da ZrO_2 e sua interação com as espécies de níquel presentes na superfície do catalisador. Os catalisadores foram caracterizados com as técnicas de DRX, RTP-H_2, DTP-CO_2, DTP-O_2 e quantificação de coque após a reação de reforma. Os resultados encontrados mostram que a adição de lantânio é de grande importância para estabilização da RSM e aumento da atividade de catalisadores de níquel suportados em zircônia devido à formação de vacâncias de oxigênio na estrutura.

Keywords: Reforma Seca do Metano; Gás de Síntese; Vacâncias de oxigênio; Lantânio; Zircônia.

ABSTRACT

Methane is an excellent alternative to the use of petroleum to obtain various materials, because it can produce syngas through Dry Methane Reform (DMR). Nickel catalysts are excellent alternatives to this reaction, however, they deactivate due to the formation of coke. The ZrO_2, because of its physical properties, presents itself as a promising suport. In addition, we can modify it by adding lanthanides to provide changes in its structure. Ni, Zr and La catalysts, synthesized by the Pechini method, were studied in order to understand the influence of La on the structure of ZrO_2 and its interaction with the nickel species present on the surface of the catalyst. The catalysts were characterized with the techniques of XRD, TPR-H_2, TPD-CO_2, TPD-O_2 and quantification of coke formed after the reforming reaction. The results show that the addition of lanthanum is of great importance for the stabilization of DMR and the increase of the activity of nickel catalysts supported in zirconia due to the formation of oxygen vacancies in the structure.

Keywords: Dry Methane Reform; Syngas; Oxygen vacancies; Lanthanum; Zirconia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rotas direta e indireta para consumo do metano. **14**

Figura 2 - Esquema de mecanismo para a Reforma Seca do Metano **16**

Figura 3 – Óxidos do tipo pervskita ABO_3 ..... **20**

Figura 4 – Óxidos do tipo pervskita A_2BO_4 ..... **20**

Figura 5 - Esquema representativo da RSM em catalisadores com e sem vacâncias de oxigênio **25**

Figura 6 – Perfis de redução à temperatura programada com hidrogênio nos catalisadores. **32**

Figura 7 – Perfis de redução à temperatura programada com hidrogênio nos catalisadores que possuem Zr na estrutura **33**

Figura 8 – Difratogramas de raios-x dos catalisadores sintetizados **36**

Figura 9 - Perfis de DTP-CO2 dos catalisadores estudados **39**

Figura 10 - Perfis de DTP-O2 dos catalisadores estudados **40**

Figura 11 - Conversão de (a) metano e (b) dióxido de carbono na reação de reforma seca a 750ºC em proporção 1:1 de reagentes por 6 horas **41**

Figura 12 – Formação de CH4 durante a Reação de superfície à Temperatura Programada **43**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química teórica dos catalisadores sintetizados.....**28**
Tabela 2 - Área dos picos de RTP para cada catalisador. **33**
Tabela 3 - Tamanho do cristalito das estruturas de cada catalisador **37**
Tabela 4 - Área dos picos de dessorção de CO_2 abaixo de 600 ºC. **39**
Tabela 5 - Área dos picos de formação de CH_4 durante a RSTP. **44**

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 11
2. OBJETIVO 13
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 14
3.1. PRODUÇÃO DE HIDROGENIO 14
3.2. REFORMA SECA DO METANO 15
3.3. CATALISADORES 17
3.3.1 CATALISADORES DE NIQUEL 17
3.3.2 SUPORTE DE ZRO_2 18
3.3.3 PEROVSKITAS 19
3.3.4 SÍNTESE POR PRECURSORES POLIMÉRICOS (PECHINI) 22
3.3.5 ADIÇÃO DE LANTÂNIO 23
3.3.6 VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO 24
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL 28
4.1 SINTESE DE CATALISADORES 28
4.2 CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES 29
4.2.1 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP) 29
4.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) 29
4.2.3 DESSORÇÃO DE CO_2 À TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-CO_2) 30
4.2.4 DIESSORÇÃO DE O_2 À TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-O_2) 30
4.3 TESTES CATALITICOS 30
4.4 AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE COQUE POR MEIO DA REAÇÃO DE SUPERFÍCIE À TEMPERATURA PROGRAMADA (RSTP-H2) 31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 32
5.1 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP) 32
5.2 DIFRATOMETRIA DE RAOS-X (DRX) 35
5.3 DESSORÇÃO DE CO_2 À TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-CO_2) 38
5.4 DIESSORÇÃO DE O_2 À TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-O_2) 40
5.5 TESTES CATALITICOS 41
5.6 AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE COQUE POR MEIO DA REAÇÃO DE SUPERFÍCIE À TEMPERATURA PROGRAMADA (RSTP-H2) 42

6. CONCLUSÃO 45
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 47

1. INTRODUÇÃO

O metano é um gás que pode ser encontrado em grandes proporções, em conjunto com o petróleo. Também na forma de biogás, em biodigestores e aterros sanitários. Sendo o metano a principal matéria prima para a obtenção de gás de síntese (Syngas).

Entre as opções para se produzir Syngas, destaca-se a Reforma Seca do Metano (RSM). Nela, o metano reage com dióxido de carbono através da reação expressa na Equação 1:

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO \qquad \text{Equação 1}$$

Estes reagentes são dois dos principais contribuintes para o efeito estufa, o que faz da RSM uma alternativa para o combate à emissão desses gases na atmosfera (ALBARAZI *et al.*, 2015). Os catalisadores baseados em níquel são os mais comuns para esta reação. Entretanto, a formação de coque durante a RSM é um problema ainda a ser superado.

Com o intuito de melhorar as propriedades dos catalisadores, têm sido estudados diferentes suportes. A zircônia (ZrO_2), devido à suas propriedades físicas como estabilidade térmica e química como anfótero e condutor iônico, se apresenta como um suporte promissor para catalisadores de Ni. Ela pode ser modificada pela adição de lantanídeos proporcionando mudanças nas suas características que modificam seu comportamento como catalisador (BELLIDO E ASSAF, 2009).

Estudos mostram que a atuação da fase sólida em que o metal está diluído tem grande influência na dissociação do CO_2 durante a reação, contribuindo para a remoção de coque durante a reação, aumentando sua atividade e seletividade (WEI, 2018).

A basicidade do catalisador e a formação de vacâncias de oxigênio em sua estrutura são propriedades que aumentam a interação da superfície com espécies com a presença de oxigênio, como é o caso do CO_2. Dessa forma, essa molécula é atraída pela superfície, facilitando sua dissociação em duas moléculas de CO, removendo o carbono deixado sobre o níquel pela dissociação do CH_4(DAMA *et. al.*, 2018; WEI *et. al.*, 2018). Entretanto, ainda existem dúvidas de qual dessas propriedades é mais interessante para a reação de reforma seca do metano.

A síntese de catalisadores pelo método de polimerização em uma etapa é eficiente em formar uma solução sólida entre os átomos envolvidos que facilita a

formação de vacâncias de oxigênio e aumenta a dispersão do níquel na estrutura (BELLIDO, 2008).

Apesar de existirem estudos que comprovam a eficiência da adição de lantânio como promotor nos catalisadores, se faz necessário obter mais informações sobre como a quantidade de lantânio adicionada interfere na formação da solução sólida com a zircônia. Além disso, é preciso entender com maior precisão como a síntese via polimerização em uma etapa, utilizando óxidos de níquel, lantânio e zircônio, irá influenciar a estrutura formada no catalisador.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar catalisadores com baixo teor de níquel (2% em massa) em zircônia modificados pela a adição de lantânio via polimerização em uma etapa.

2.1 Objetivos Específicos

Avaliar os resultados de seletividade, conversão e estabilidade dos catalisadores durante a reação de reforma seca do metano.

Caracterizar os diferentes catalisadores, colaborando para maior compreensão de suas estruturas.

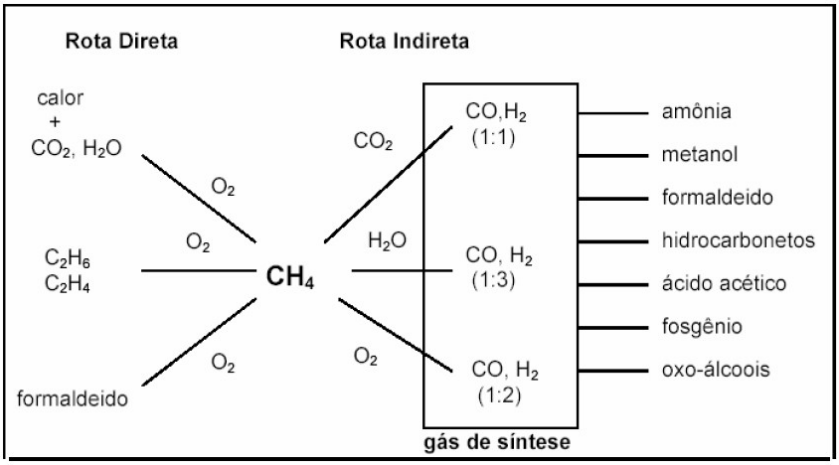
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Com a crescente demanda para encontrar alternativas ao petróleo como fonte energética e como matéria-prima para obtenção de novos produtos químicos, cada vez mais estudos têm sido feitos para obter substitutos viáveis. O metano é encontrado em grandes quantidades na natureza e pode ser utilizado para obter produtos de maior valor agregado e para geração de energia (LUNSFORD, 2000).

Grande parte do consumo atual de metano se dá por sua utilização em processos diretos de queima para geração de energia. Outros processos diretos em que o metano é aplicado são a síntese de formaldeído, a formação e compostos aromáticos e outros. Entretanto, existem métodos indiretos de utilização do metano, como a produção de gás de síntese (*syngas*), composto por H_2 e CO, que, como indicado pelo nome, pode ser utilizado na síntese de combustíveis, hidrocarbonetos, ésteres e éteres e outros produtos. A Figura 1 apresenta as rotas direta e indireta e seus produtos (ARAUJO, 2006).

Figura 1 – Rotas direta e indireta para consumo do metano. (ARAUJO, 2006)



Além disso, o hidrogênio gerado pode ser utilizado em células combustíveis para geração de energia. Uma alternativa sustentável, já que sua utilização em células eletroquímicas produz energia elétrica e água (ABREU, 2007).

O metano pode ser convertido em gás de síntese através de três processos principais, sendo que cada um deles possui vantagens e desvantagens:

1. Reforma a vapor do metano (RVM);
2. Reforma seca do metano (RSM);
3. Oxidação parcial do metano (OPM);

A RVM é uma reação altamente endotérmica que é amplamente utilizada na indústria para gerar hidrogênio. Nela, o metano reage com água para gerar hidrogênio e monóxido de carbono em proporção 3:1 (ARAUJO, 2006).

A RSM tem sido amplamente estudada como alternativa à RVM. Nela, a razão molar entre H_2/CO é próxima de 1, o que é desejável para os processos nos quais o gás de síntese é empregado. Além disso, o uso de CO_2 como reagente no lugar da água, faz com que essa reação tenha um apelo ambiental mais considerável (ARAUJO, 2006).

Outro possível processo é a OPM, em que o CH_4 sofre uma reação de combustão sub estequiométrica. Nela, a proporção de H_2/CO é de 2:1 (ARAUJO, 2006).

3.2. REFORMA SECA DO METANO

Na Reforma Seca do Metano o CH_4 e CO_2 reagem para a formação de H_2 e CO. Por envolver dois dos principais poluentes da atmosfera, essa reação tem atraído grande atenção, já que é uma alternativa ambiental interessante. Além disso, essa reação é muito eficiente na formação de gás de síntese, já que os produtos são formados na proporção desejada para aplicação industrial (1:1) (ALBARAZI, GALVEZ e COSTA, 2015). A RSM é endotérmica, como pode ser vista na Reação 1, e deve ser conduzida à altas temperaturas.

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H = 247 \text{ kJ/mol (Reação 1)}$$

Algumas reações secundárias acompanham a RSM: a decomposição de metano (Reação 2), a reação de Boudoard (Reação 3) e a reação reversa de deslocamento de gás-água (Reação 4)(ZHU, 2008).

$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$ ΔH=75 kJ/mol (Reação 2)

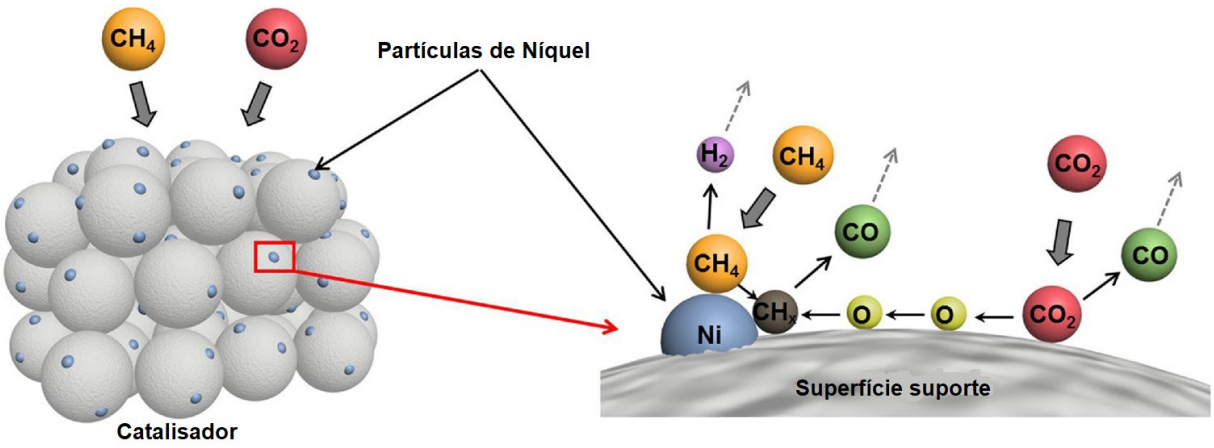
$CO_2 + C \rightarrow 2CO$ ΔH =171 kJ/mol (Reação 3)

$H_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO$ ΔH=40,6 kJ/mol (Reação 4)

A primeira etapa do mecanismo da reação é a dissociação do metano em hidrogênio e carbono, que acontece nos sítios metálicos. De forma paralela, a Reação 3 acontece consumindo o carbono gerado e formando CO. Entretanto, muitas vezes, a Reação 3, que necessita de maior energia para acontecer, ocorre de forma mais lenta que a Reação 2. Sendo assim, o C formado se deposita sobre as partículas de Ni^0 na forma de coque, causando a desativação dos catalisadores. Durante a reforma, a Reação 4 também acontece, causando maior consumo de CO_2 e geração de CO o que pode resultar em razões H_2/CO menores do que 1. O mecanismo de reação da RSM é esquematizado na Figura 2.

É muito importante que o catalisador atue de maneira a favorecer a reação entre o carbono deixado pelo metano na superfície e o CO_2, aumentando a atividade e prolongando a vida do catalisador. Pesquisadores tem estudado formas de modificar os catalisadores, tornando-os mais propícios a interagir com o CO_2, facilitando sua dissociação (DAMA *et. al.,* 2018; WEI *et. al.*, 2018).

Figura 2 - Esquema de mecanismo para a Reforma Seca do Metano (WEI *et. al*, 2018 Adaptação).



Dama e colaboradores (2018) estudaram o comportamento da reação de reforma em diferentes temperaturas, e obtiveram resultados que mostram que

quanto maior a temperatura, maior a conversão dos reagentes. Sendo que, para o catalisador $CaZr_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-8}$, a conversão foi próxima de 95 % quando realizada a 800 ºC e de 30 % quando abaixo de 250 ºC.

A grande vantagem da RSM em relação à RVM e à OPM se dá pela razão H_2/CO próxima de 1:1, podendo ser usada como fonte independente para produção de gás de síntese (SOUZA, 2013).

A geração de depósitos de carbono é a maior desvantagem da RSM. Sendo assim, a diminuição da formação de coque é um dos desafios para a aplicação industrial, já que, só assim, é possível manter boas taxas de reação por um tempo elevado (BELLIDO, 2008).

Outros fatores também devem ser levados em consideração quando o assunto é aplicabilidade de catalisadores, são eles: uma alta taxa de conversão na reação, elevada seletividade para os produtos desejados e baixo custo de preparo dos catalisadores. Além disso, um fator considerado como chave para o sucesso de um catalisador é a sua estrutura, que deve ser porosa, facilitando a transferência de massa entre produtos e reagentes (BELLIDO, 2008).

3.3. CATALISADORES

3.3.1. Catalisadores de Níquel

Catalisadores baseados em metais nobres, como Pt, Ir, Rh, Pd ou Ru, apresentam bons resultados de conversão e estabilidade quando aplicados na RSM. Apesar disso, possuem custos muito elevados, o que faz com que metais de transição, como Co, Cu e Ni, sejam utilizados como alternativas para atender critérios de viabilidade econômica e disponibilidade de matéria prima.

Hou e colaboradores (2006) estudaram a conversão e a formação de coque de catalisadores de metais nobres (Rh, Ru, Pt, Pd e Ir) e não nobres (Ni e Co), suportados em alumina, quando aplicados em reação de reforma seca do metano. Seus resultados mostram que catalisadores com 10 % em massa de Ni e Co possuem conversões superiores à catalisadores com 5 % em massa de metais nobres. Entretanto, a formação de coque nas estruturas com metais não nobres é muito superior. Os autores mostram, ainda, que a presença de níquel gera resultados melhores que a de cobalto.

Os catalisadores mais usados em reações industriais para produção de gás de síntese são àqueles baseados em níquel. Entretanto, a grande formação de coque apresentada por eles faz com que desativem com facilidade ao longo da reação (ZHU, 2008).

Com o intuito de melhorar a atividade e a estabilidade de catalisadores de Ni, pesquisadores tem estudado maneiras de modifica-los, como: alterar a natureza do suporte, escolher o método adequado de preparo e adicionar promotores que modifiquem as propriedades dos materiais (BELLIDO e ASSAF, 2009).

Controlando a acidez do suporte é possível controlar a formação de carbono durante a reação de reforma e tornar a utilização de catalisadores de Ni mais viável. Se utilizarmos um óxido metálico com forte basicidade de Lewis, a deposição de coque durante a reação diminui. Isso acontece porque as características e a morfologia do suporte influenciam na interação com o metal, afetando sua a dispersão e a redutibilidade, assim como a estabilidade e a atividade catalítica (GARCIA-DIEGUEZ *et. al.,* 2010).

3.3.2. Suporte de ZrO_2

Catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 e SiO_2 têm sido amplamente investigados para a reforma seca de metano. Ni/Al_2O_3 e Ni/SiO_2 preparados por impregnação têm grandes conversões iniciais, mas são desativados com o tempo, devido à deposição de carbono ou sinterização (BELLIDO e ASSAF, 2009).

Zhu e colaboradores (2008) estudaram catalisadores de níquel suportados em Al_2O_3. Segundo eles, a deposição de coque acontece quando a taxa de dissociação do metano em carbono, na superfície do catalisador, é maior do que a taxa de gaseificação deste carbono pelo CO_2. Quando isso acontece, o carbono em excesso tende a polimerizar, acumulando-se na superfície ou dissolvendo-se nas partículas de níquel. No estudo, é mostrado que catalisadores de Ni/Al_2O_3 possuem muitos sítios defeituosos e fraca interação metal-suporte, o que aumenta a dissociação do metano, causando maior deposição de coque. Esses pesquisadores relatam ainda que partículas de Ni menores e mais dispersas na superfície do catalisador resultam em maiores conversões de CH_4 e CO_2, diminuindo também a deposição de coque.

Quando utilizada como suporte, a zircônia (ZrO_2) possui propriedades de grande importância para catalisadores, como alta condutividade iônica, estabilidade térmica e baixa acidez.

O oxido de zircônio é um óxido metálico com estrutura de fluorita do tipo empacotamento cúbico compacto (ecc). Sua estrutura pode apresentar três fases cristalinas: monoclínica, tetragonal e cúbica, estáveis em temperaturas abaixo de 1100 ºC, entre 1100 ºC e 2370 ºC e acima de 2370 ºC respectivamente. Além disso, o ZrO_2 é um eletrólito sólido, sendo um bom óxido redutor (BELLIDO, 2008).

Uma importante propriedade do ZrO_2 é sua facilidade para se combinar com outros óxidos, como CaO, Y_2O_3, MgO e La_2O_3, para formar soluções sólidas. Estas combinações geram mudanças na estrutura nos óxidos, melhorando a condutividade iônica e estabilidade térmica.

Catalisadores de Ni/ZrO_2 têm sido estudados por diferentes pesquisadores: Zang, Li e Xu (2004) mostraram que um catalisador formado de nanopartículas de Ni dispersas em ZrO_2 pode ser mais ativo e estável que a estrutura comum deste catalisador e que catalisadores comerciais de Ni/Al_2O_3 quando aplicados à reações de reforma do metano. Pompeo e colaboradores (2005) reportam que a impregnação de ZrO_2 ao suporte de Al_2O_3 pode resultar em melhor interação entre o Ni e o suporte modificado, gerando melhores resultados que aqueles encontrados quando os suportes puros foram utilizados. Estudos envolvendo catalisadores suportados em γAl_2O_3, TiO_2 e ZrO_2, aplicados à RSM, relatam melhor atividade e menor formação de coque quando o ZrO_2 foi utilizado (BITTER *et. al.*, 1996).

3.3.3 Perovskitas

A Perovskita é um mineral encontrado na natureza, com fórmula molecular $CaTiO_3$. Outros óxidos podem ser sintetizados ou encontrados na natureza com estruturas parecidas e formula geral ABO_3 ou A_2BO_4. Esses óxidos podem ser classificados como óxidos do tipo perovskita. Metais de terras raras, alcalinos, alcalinos terrosos e outros íons de maior tamanho podem ser utilizados como íon A na estrutura. Já os íons B podem ser metais de transição 3d, 4d e 5d (TANABE, 2010). As estruturas das perovskitas ABO_3 e A_2BO_4 podem ser vistas nas Figuras 3 e 4.

Figura 3 – Óxidos do tipo pervskita ABO_3 (TANABE, 2010)

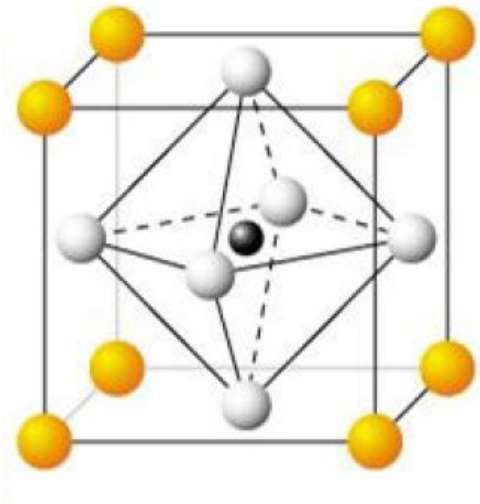
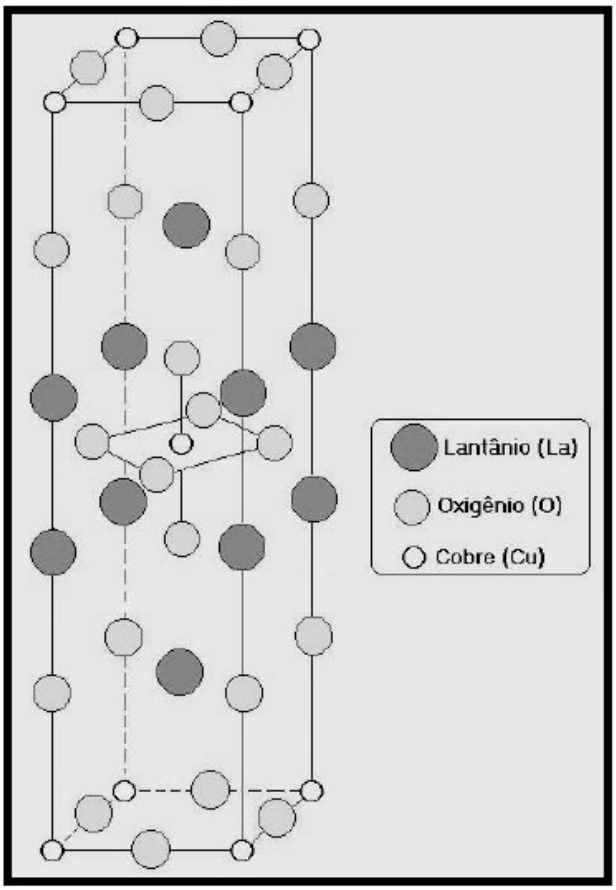


Figura 4 – Óxidos do tipo pervskita A_2BO_4 (TANABE, 2010)



Nesse tipo de óxido, os cátions A e B podem ser substituídos parcialmente, passando a adquirir uma nova configuração $A_{(1-x)}A_xB_{(1-y)}B_yO_3$, na qual x e y representam o grau de substituição, possibilitando a geração de uma grande

quantidade de novos materiais. Nesses casos, o íon a ser substituído parcialmente pode ter número de oxidação diferente do íon presente, formando vacâncias de oxigênio causadas pela diferença de cargas gerada pela substituição. Essa diferença de cargas facilita o transporte de íons na estrutura, o que é interessante para o material como catalisador. A substituição do cátion A se relaciona com a estabilidade do catalisador, conferindo resistência térmica e estrutural, já a substituição do cátion B influencia a atividade catalítica. Entretanto, a substituição parcial de A também pode afetar fortemente a atividade catalítica de B, pois pode ocorrer a formação simultânea de defeitos estruturais e estabilização de estados de oxidação não usuais do metal. As perovskitas são, portanto, materiais ativos, seletivos e estáveis, sendo interessantes para diversas aplicações (TANABE, 2010; TONIOLO, 2010).

A estrutura da perovskita apresenta grande mobilidade de oxigênio dentro da rede cristalina gerada pela presença de vacâncias e defeitos na estrutura do catalisador (TONIOLO, 2010). Como podem acomodar íons de diferentes valências, devido à alta mobilidade de oxigênio e alta condutividade eletrônica, os óxidos do tipo perovskita apresentam muitas vantagens em relação aos óxidos simples. Por isso, têm sido usados como suportes para catalisadores em diversas reações, como a reforma do metano, do biodiesel, combustão do etanol, reações com propano, entre outras. Urasaki e colaboradores (2008), estudaram a utilização de metais de cobalto e níquel suportados em perovskitas ($LaAlO_3$, $SrTiO_3$ e $BaTiO_3$) na produção de hidrogênio através da reforma de etanol. Eles relatam que esses catalisadores apresentaram resistência à formação de coque maior do que quando utilizados suportes tradicionais, como MgO e Al_2O_3.

Lima e Assaf (2006) estudaram perovskitas do tipo $LaNiO_3$ e estruturas derivadas modificadas com Co aplicadas na reforma seca do metano para produção de gás de síntese. No estudo, os autores concluem que os catalisadores $LaNiO_3$ apresentam boa atividade catalítica inicial, entretanto, são desativados no decorrer da reação devido à formação de carbono filamentoso. Nos catalisadores em que o Ni foi substituído parcialmente por Co no sítio B da perovskita, observou-se a formação de uma solução sólida muito mais estável, que possibilitou diminuir a formação de coque durante a reação, apesar de diminuir a conversão de reagentes em produtos.

Dama e colaboradores (2018) investigaram perovskitas de $MZrO_3$ (M=Ca, Sr ou Ba), em que os cátios de Zr na posição B foram parcialmente substituídos por Ni, na reação de reforma seca do metano. Seus resultados mostram que as vacâncias geradas pela substituição com Ni e a basicidade promovida pelos metais alcalinos terrosos, contribuíram para a atividade e estabilidade dos catalisadores. Sendo que o catalisador $CaZr_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$ apresentou boas conversões e se mostrou estável por mais de 500h de reação.

3.3.4. Síntese por precursores poliméricos (Pechini)

Propriedades como atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica estão relacionadas com a forma de preparo e a composição do catalisador (TANABE, 2010; TONIOLO, 2010).

Podemos citar três principais métodos para síntese de catalisadores com tecnologias sol-gel ou gel:

(1) Sol-gel coloidal;
(2) Gel polimérico inorgânico derivado de compostos organometálicos;
(3) Rotas de gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos.

A rota via sol-gel coloidal possui interações físicas interpartículas. Ela envolve a dispersão das partículas coloidais no meio líquido o fluido “sol”, que é convertido em “gel”. Isso controla as interações eletrostáticas entre as partículas coloidais. A segunda tecnologia, envolve a dissolução de compostos organometálicos em um solvente. Em seguida, acontecem as reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização, resultando num gel com rede inorgânica contínua (BAMBIRRA, 2016).

O método dos precursores poliméricos, também conhecido como método de Pechini, utiliza ácido cítrico e etilenoglicol. Por possuir três grupos ácido carboxílico e um alcoólico, o ácido cítrico forma quelatos estáveis com íons metálicos, e esterifica juntamente com o etilenoglicol, resultando em um sistema polimérico com cátions distribuídos de maneira uniforme por toda a rede. Em seguida, o polímero é calcinado, resultando em uma composição química reprodutível, com granulometria controlada, estrutura cristalina estável e alta pureza (PECHINI, 1967)

A síntese de catalisadores via precursores poliméricos tem como objetivo distribuir os cátions homogeneamente na cadeia polimérica, tornando as estruturas homogêneas à nível molecular. Além disso, outras vantagens da técnica são: o bom controle estequiométrico e a necessidade de temperaturas abaixo de 1000ºC durante a síntese (BELLIDO, 2008).

Dama e colaboradores (2018) compararam catalisadores $CaZrO_{3-\delta}$ substituídos com Ni através do método de Pechini, com o catalisador em que o níquel foi impregnado no suporte de $CaZrO_3$. Seus resultados indicam que a atividade no catalisador sintetizado por Pechini é muito maior do que no catalisador em que o níquel foi impregnado. Os pesquisadores não encontraram grandes diferenças na estabilidade durante a reação, mas indicam que é esperado que o catalisador impregnado tenha maior taxa de formação de coque, e que no caso de reações com maior duração, iriam desativar mais rapidamente. Isso se deve ao fato de que se espera que o Ni seja menos disperso na superfície e haja menor presença de vacâncias no catalisador impregnado em relação à perovskita.

3.3.5 Adição de lantânio

Tem sido reportado que catalisadores de Ni em diferentes suportes, quando modificados com metais alcalinos, alcalinos terrosos ou lantanídeos, apresentam melhorias em suas estruturas e propriedades catalíticas. Isso se deve ao fato desses compostos modificarem a interação entre o metal e o suporte, fator que desempenha um importante papel na atividade catalítica. Metais alcalinos terrosos podem ser usados para atenuar a formação de coque, pois são bases fortes de Lewis e modificam a acidez do suporte (BAMBIRRA, 2016; DAMA *et. al*, 2018). Natesakhawat, Oktar e Ozkan (2005) estudaram catalisadores de Ni/Al_2O_3 modificados com lantanídeos na reforma catalítica do propano, e relataram um aumento na atividade catalítica devido à melhor redução das espécies de níquel para a fase metálica e à sua melhor dispersão na superfície causadas pela adição de lantanídeos como Ce, La e Yb.

A adição de lantânio como promotor tem sido estudada por diferentes pesquisadores. Zhi e colaboradores (2011) estudaram a aplicação de catalisadores de Ni/SiC modificados com La_2O_3 na conversão de CO_2 em CH_4, quando reagido com H_2. Os resultados indicam que a modificação através do lantânio promoveu uma

atividade catalítica maior do que no catalisador não modificado, excelente estabilidade e alta seletividade, resultantes das alterações nas interações entre metal e suporte e o menor tamanho das partículas de níquel formadas.

Catalisadores de Ni/Al_2O_3 modificados com La têm sido estudados por diferentes pesquisadores em diversas aplicações: Garbarino e colaboradores (2015) estudaram estes catalisadores aplicados na reforma a vapor de etanol e fenol e concluíram que a adição de lantânio ao suporte diminui sua acidez e aumenta a atividade catalítica. Mazumder e Lasa (2014; 2015) em seus estudos sobre a gaseificação da biomassa, reportaram que, quando adicionado em quantidade maior que 5% m/m o La_2O_3 diminui a acidez de Lewis, contribui para melhor dispersão do Ni e torna as espécies mais redutíveis. Entretanto, quantidades em excesso geram $LaAlO_3$ indesejáveis, com aglomeração de Ni cristalinos e sítios ativos bloqueados.

Sabe-se que o níquel pode formar perovskitas com o lantânio do tipo $LaNiO_3$ e La_2NiO_4, estas estruturas apresentam boa atividade catalítica, entretanto, não são capazes de, sozinhas, darem estabilidade à RSM.

3.3.6 Vacâncias de Oxigênio

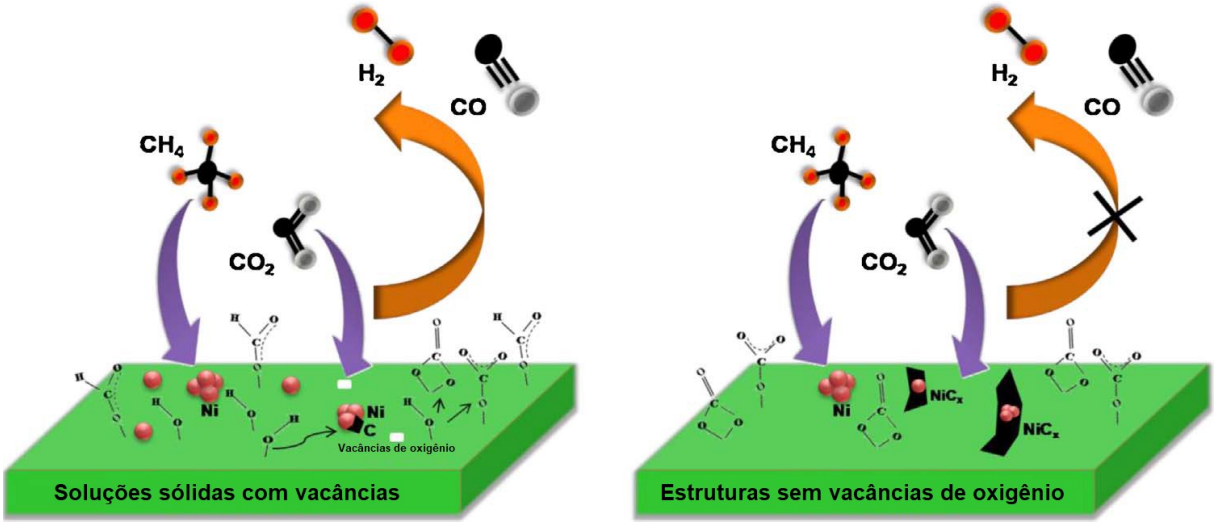
Uma maneira de conferir maior estabilidade e atividade à catalisadores, é a adição do La_2O_3 como um modificante do suporte de ZrO_2. Agentes modificantes, como o La, estabilizam a fase cúbica ou tetragonal da zircônia à temperatura ambiente, formando uma solução sólida de $Zr_{(1-x)}La_{(x)}O_{(2-y)}$, em que a substituição de cátions de Zr^{4+} por cátions de menor valência, como o La^{3+}, gera vacâncias de oxigênio na estrutura do ZrO_2 devido à necessidade de manter a eletroneutralidade da rede. A presença dessas vacâncias permite um aumento na condutividade iônica. Essa propriedade contribui com a seletividade, a atividade e a estabilidade dos catalisadores formados. (BELLIDO, 2008; TAO *et. al.*, 2018).

As vacâncias formadas pela adição de dopantes na estrutura da zircônia podem então agir como sítios ativos para espécies que contém oxigênio, aumentando a dissociação de CO_2 para CO. Além disso, o carbono presente no CH_4 pode ser completamente desidrogenado ao reagir com o O presente na superfície que se originou na dissociação do CO_2 (TAO *et. al.*, 2018).

A Figura 5 apresenta um esquema representando como a presença de vacâncias na estrutura do catalisador influencia na interação com o CO_2, facilitando

a formação de CO e a remoção do carbono que se deposita sobre as espécies de níquel. Nos catalisadores em que essa interação do CO_2 com o suporte não é aumentada, o carbono deixado pela dissociação do CH_4 se deposita sobre o Ni, formando NiC_x, como representado.

Figura 5 - Esquema representativo da RSM em catalisadores com e sem vacâncias de oxigênio (DAMA *et. al*., 2018 adaptação)



Wei e colaboradores (2018), descrevem o mecanismo para a reforma de CH_4 com CO_2 em catalisadores de níquel através do mecanismo duplo representado pelas Reações de 5 a 12. Na primeira etapa, o metano se dissocia nos sítios ativos de Ni^0 (representados por L_1), formando C e H_2.

$$CH_4 + L_1 \rightarrow L_1\text{-}CH_4 \qquad \text{(Reação 5)}$$

$$L_1\text{-}CH_4 + L_1 \rightarrow L_1\text{-}CH_3 + H\text{-}L_1 \qquad \text{(Reação 6)}$$

$$L_1\text{-}CH_3 + L_1 \rightarrow L_1\text{-}CH_2 + H\text{-}L_1 \qquad \text{(Reação 7)}$$

$$L_1\text{-}CH_2 + L_1 \rightarrow L_1\text{-}C + H\text{-}L_1 \qquad \text{(Reação 8)}$$

$$2H\text{-}L_1 \rightarrow H_2 + 2L_1 \qquad \text{(Reação 9)}$$

Em seguida, o CO_2 se converte em CO interagindo com sítios do suporte, esses sítios estão representados como L_2.

$$CO_2 + L_2 \rightarrow L_2\text{-}CO_2 \qquad \text{(Reação 10)}$$

$$L_2\text{-}CO_2 \rightarrow CO + L_2\text{-}O \qquad \text{(Reação 11)}$$

$$L_2\text{-}O + L_1\text{-}C \rightarrow L_2 + L_1 + CO \qquad \text{(Reação 12)}$$

Segundo os pesquisadores, a interação do CO_2 com os sítios do suporte pode se dar através de sítios básicos ou pela presença de vacâncias de oxigênio. O CO_2 se incorpora a estrutura formando carbonatos ou bicarbonatos e se dissocia em CO e um O incorporado ao suporte. Esse O é ativo e reage com o C incorporado aos sítios de Ni^0 para formar outra molécula de CO.

Aplicada a catalisadores heterogêneos, a polimerização em uma etapa facilita o contato a nível atômico dos componentes catiônicos do catalisador, permitindo a formação da solução sólida $Zr_{(1-x)}La_{(x)}O_{(2-y)}$. Entretanto, cátions que não possuem afinidade química não irão ficar na mesma fase. Sendo assim, em catalisadores de Ni, Zr e La, os íons Zr^{+4} e Ni^{+2} irão obrigatoriamente estar presentes em fases diferentes (BELLIDO, 2008). Isso faz com que exista a possibilidade da formação da solução $Zr_{(1-x)}La_{(x)}O_{(2-y)}$ em uma fase, interagindo com óxidos de níquel em outra, além da possível formação de perovskitas de $LaNiO_3$.

Os estudos feitos por Marcos e Gouvêa (2004) contribuem para a compreensão de como as vacâncias geradas pela introdução de aditivos na da zircônia afetam sua estrutura. Eles estudaram a solubilização de MgO em ZrO_2 através da Síntese de Pechini e verificaram a contribuição da solução sólida formada para a microestrutura e estabilidade de fases da mistura zircônia-magnésia. Os pesquisadores verificaram que a formação da solução sólida leva à um aumento da concentração de vacâncias de oxigênio, e assim do coeficiente de difusão, gerando partículas maiores do que as do material sem aditivo. Entretanto, isso só acontece enquanto a porcentagem de aditivo não ultrapassa o limite de solubilidade na zircônia. Após esse ponto, pode haver segregação dos íons adicionados à superfície do material, o que pode gerar uma diminuição da taxa de crescimento das partículas, quando comparada ao material sem aditivo.

Estudos envolvendo catalisadores de Ni em ZrO_2 modificados com Y_2O_3 e CaO aplicados à RSM reportam a formação de soluções com a presença de vacâncias de oxigênio nesses catalisadores geradas pela adição desses óxidos na estrutura da zircônia. Os resultados sugerem que a formação de vacâncias levou a uma maior interação entre as espécies de níquel e o suporte, fazendo com que o níquel reduza com maior facilidade. Foram obtidas melhores conversões de CH_4 e

CO_2, além de uma diminuição na formação de coque, mostrando que a formação dessas soluções é muito interessante para a síntese de bons catalisadores (BELLIDO; ASSAF, 2009; BELLIDO *et. al.* 2009).

Li e colaboradores (2014) sintetizaram uma série de catalisadores NiO/SBA-15 (9 % de Ni em massa) promovidos com Y_2O_3 em diferentes razões Ni:Y 9:0, 3:1, 3:2 e 1:1, ou seja, contendo uma proporção de 0%, 3%, 6% e 9% de Y_2O_3 repectivamente. O estudo mostra que o aumento da quantidade de Y presente no catalisador gerou maior quantidade de vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias, vizinhas aos sítios de níquel, são as responsáveis por remover o carbono gerado durante a reação da superfície do catalisador. Dessa forma, o catalisado 9%Y-NiO/SBA-15 foi aquele que apresentou melhor performance catalítica, com excelente atividade e baixa deposição de carbono.

Hou e colaboradores (2017) produziram catalisadores de $Ni/Mg_xAl_x\text{-}La_{0.5\text{-}x}Zr_{0.5\text{-}x}(O)$. Para isso, desenvolveram uma nova metodologia sol-gel e razões das soluções LaZr(O) e MgAl(O). Os catalisadores foram aplicados à RSM e resultaram em conversões dos reagentes superiores a 95 %, mesmo após 80 h de reação. O que mostra que as soluções sólidas geradas são muito interessantes.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Síntese dos Catalisadores

Foram sintetizados catalisadores mássicos de níquel em soluções de diferentes composições de zircônia e óxido lantânio. Foi utilizado um baixo teor de níquel (2% mol/mol em relação ao suporte) para que a influência da alteração da quantidade de lantânio na estrutura do catalisador fosse mais perceptível, já que o baixo teor utilizado evita a aglomeração do níquel e garante que ele seja influenciado. Os catalisadores e sua composição teórica podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química teórica dos catalisadores sintetizados.

Catalisadores	**%Ni na massa total (mol/mol)**	**%La no suporte (mol/mol)**	**%Zr no suporte (mol/mol)**
NiZr	2	-	100
NiZrLa4	2	4	96
NiZrLa12	2	12	88
NiZrLa43	2	43	57
NiLa	2	100	-

Os catalisadores foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos de Pechini (PECHINI, 1967). Primeiramente, o ácido cítrico (Synth, 99,5 %), foi diluído em água e mantido a 60 ºC. Em seguida, o pH da solução foi ajustado com hidróxido de amônio (Vetec, 30 %) para o valor de 9. Em seguida, as soluções aquosas de nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) (Synth, 98 %), nitrato de zircônio ($Zr(N_2O_7).6H_2O$) (Synth, 99%) e nitrato de lantânio ($La(NO_3)_3.6H_2O$) (CRQ). Essa solução ficou sob agitação durante 15 minutos. Na sequência, adicionou-se etilenoglicol para a formação do polímero, e as soluções ficaram sob agitação a 60ºC por 15 minutos. A razão molar utilizada foi de 3 mol de ácido cítrico por cátion e a relação mássica foi de 60:40 de ácido cítrico e etilenoglicol.

As soluções formadas foram deixadas em banho de areia a 120 ºC até que toda a água fosse removida (aproximadamente 72 horas). Após este período, o

material obtido foi calcinado na mufla a 750 ºC por 2 horas sob taxa de aquecimento de 5 ºC.min^{-1}.

4.2 Caracterização dos Catalisadores

A caracterização dos catalisadores constitui uma importante etapa no estudo da catálise, pois é através do entendimento da estrutura do material, com informações sobre sua superfície e composição química, que se torna possível entender as interações dos reagentes com o material e explicar os fenômenos observados na reação estudada.

Os catalisadores foram analisados por meio das seguintes técnicas: Redução à Temperatura Programada (RTP) e Difratometria em Raios X (DRX).

4.2.1 Redução à Temperatura Programada

A Redução à Temperatura Programado de cada catalisador foi realizada utilizando o equipamento da Termolab com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) com detector de condutividade térmica (TCD). Foram inseridos 100 mg de amostra em um reator tubular de quartzo em forma de “U”. O conjunto foi aquecido a uma taxa de 10 ºC.min^{-1} sob fluxo gasoso de 30 mL.min^{-1} de uma mistura contendo 2 % de H_2/Ar, partindo-se da temperatura ambiente até 1000 ºC.

4.2.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

Para as análises de DRX dos catalisadores foi utilizado o difratômetro da marca Rigaku, modelo miniflex 600, o qual operava com radiação Kα do cobre (λ= 1,5405 nm), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. O ângulo 2θ foi percorrido de 10º a 80º e velocidade de 2 º min^{-1}. A identificação das fases foi feita por comparação com os dados de padrões JCPDS.

4.2.3 Dessorção de CO_2 à Temperatura Programada (DTP-CO_2)

A Dessorção de CO_2 à Temperatura Programada foi realizada para estudar a basicidade dos catalisadores. As análises foram realizadas em um reator de quartzo

com leito fixo. Foram utilizadas 100 mg de catalisador. A amostra foi reduzida por 1h a 800 ºC sob fluxo de H_2 30 mL min^{-1}. Em seguida, sob fluxo de He, resfriou-se o reator até a temperatura ambiente. A adsorção ocorreu sob fluxo de 20 mL min^{-1} de CO_2 por 1h à temperatura ambiente. Em seguida, ainda a temperatura ambiente, foi passado um fluxo de 30 mL min^{-1} de He para limpeza da linha por 1 h. Ainda sob esse fluxo de He, a amostra foi então aquecida a 10 ºC min^{-1} até 950 ºC.

4.2.4 Dessorção de O_2 a Temperatura Programada (DTP-O_2)

A Dessorção de O_2 à Temperatura Programada foi realizada para estudar a presença de vacâncias de oxigênio nos catalisadores. As análises foram realizadas em um reator de quartzo com leito fixo. Foram utilizadas 50 mg de catalisador. A amostra foi reduzida por 1 h a 800 ºC sob fluxo de H_2 30 mL min^{-1}. Em seguida, sob fluxo de He, resfriou-se o reator até a temperatura ambiente. A adsorção ocorreu sob fluxo de 15 mL min^{-1} de Ar sintético (22 % O_2 e 88 % N_2) por 30 min a temperatura ambiente. Em seguida, ainda a temperatura ambiente, foi passado um fluxo de 30 mL.min^{-1} de He para limpeza da linha por 30 min. Ainda sob esse fluxo de He, a amostra foi então aquecida a 10 ºC min^{-1} até 950 ºC.

Todas as vazões de alimentação utilizadas durante as DTP de CO_2 e O_2 foram controladas através de um controlador de fluxo modelo 0254, marca BrooksInstrument, instalado na entrada do reator. A análise do efluente do reator foi realizada em um espectrômetro de massas, modelo Thermo StarGSD T (Pfeiffer Vacuum) acoplado na saída do reator.

4.3 Testes Catalíticos (RSM)

Os testes catalíticos foram conduzidos em fase gasosa, pressão atmosférica e a 750 ºC, em um reator de quartzo com leito fixo. Inicialmente, realizou-se a ativação do catalisador (50 mg) com redução do óxido de níquel à forma metálica, sob fluxo de H_2 (30 mL min^{-1}) a 750 ºC durante uma hora. Em seguida iniciaram-se os testes catalíticos, que foram conduzidos sob fluxo constante de CH_4 e CO_2, na proporção molar de 1:1 e vazão total de 50 mL min^{-1}. Todas as vazões de alimentação utilizadas durante os testes catalíticos foram controladas através de um controlador de fluxo modelo 0254, marca BrooksInstrument, instalado na entrada do

reator. A análise do efluente do reator foi realizada em um espectrômetro de massas, modelo Thermo StarGSD T (Pfeiffer Vacuum) acoplado na saída do reator.

A conversão dos reagentes (CH_4 e CO_2) em produtos foi calculada a partir das Equações 1 e 2:

$$X_{CH4}(\%) = \left(\frac{Fentrada - Fsaída}{Fentrada}\right) x100 \qquad \text{(Equação 1)}$$

$$X_{CO2}(\%) = \left(\frac{Fentrada - Fsaída}{Fentrada}\right) x100 \qquad \text{(Equação 2)}$$

Nas quais X= conversão dos reagentes, Fe=fluxo de entrada no reator e Fs= fluxo de saída no reator

4.4 Avaliação da formação de coque por meio da Reação de superfície à Temperatura Programada (RSTP-H2)

Durante o ensaio catalítico pode ocorrer a deposição de coque sobre o catalisador. A formação de coque é indesejável, pois leva à desativação do catalisador. Dessa forma, após o teste catalítico realizou-se a avaliação do carbono formado durante a reação. Para tal, deixou-se o reator resfriar naturalmente até a temperatura ambiente. Em seguida, o material foi submetido a um fluxo de 10mL.min^{-1} com 10 % de H_2 e 90 % de N_2. Com rampa de aquecimento de 5 ºC por minuto da temperatura ambiente até 900 ºC.

Com auxílio do espectrômetro de massas, foi realizada a leitura do gás produzido. Analisando a temperatura de formação dos picos de CH_4 é possível identificar as espécies de carbono formadas sobre o catalisador durante a RSM. Enquanto que as áreas medidas sob os picos representam o consumo de hidrogênio para a formação de CH_4 na reação de carburação. Pode-se também relacionar a quantidade de coque com a área dos picos formados. Quanto maior for a área, maior quantidade de coque foi formada durante a reação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Redução a Temperatura Programada

A fim de identificar as espécies redutíveis presentes nos catalisadores, empregou-se a técnica de RTP. Nela, hidrogênio é consumido a medida em que reage com espécies oxidadas na superfície do catalisador. O perfil de consumo de H_2 devido à redução do NiO em cada amostra é apresentado nas Figuras 6 e 7.

Podemos integrar os dados do RTP para obter da área sob a curva, obtendo o consumo de hidrogênio em cada amostra e convertê-la em mols de H_2 através da relação direta com o consumo de H_2 para um padrão de NiO previamente calculado. Os valores obtidos para cada catalisador são mostrados na Tabela 2.

Figura 6 – Perfis de redução à temperatura programada com hidrogênio nos catalisadores

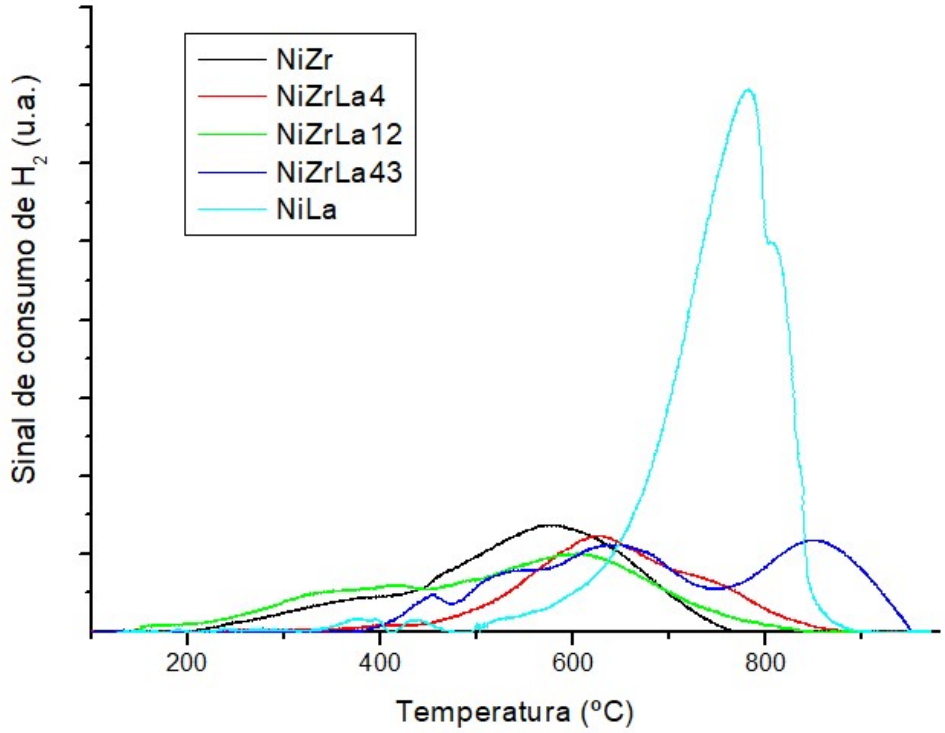


Figura 7 – Perfis de redução à temperatura programada com hidrogênio nos catalisadores que possuem Zr na estrutura

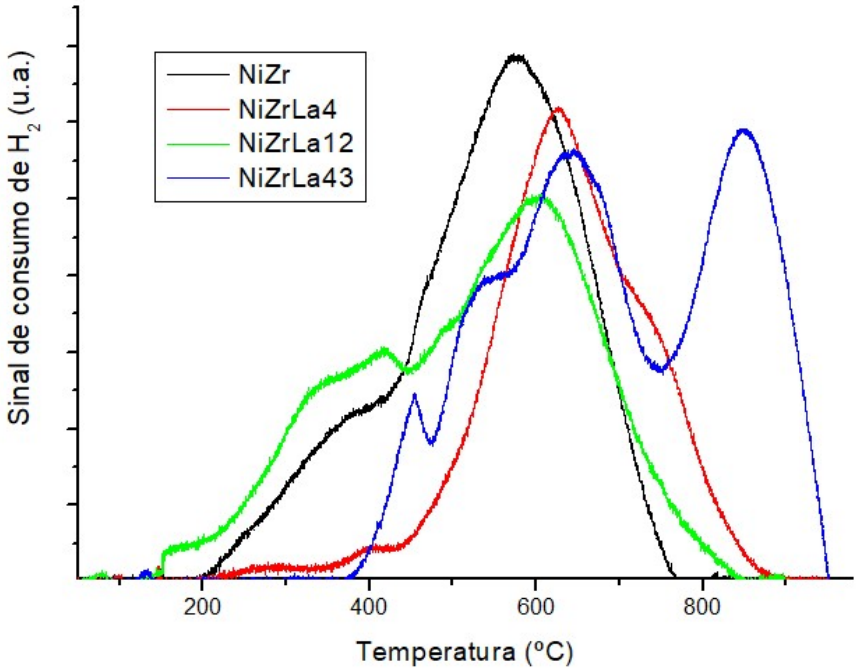


Tabela 2 - Área dos picos de RTP para cada catalisador

Catalisadores	Consumo de H_2 (mols)
NiZr	4,51 x10^{-5}
NiZrLa4	3,18 x10^{-5}
NiZrLa12	4,23 x10^{-5}
NiZrLa43	6,27 x10^{-5}
NiLa	11,0 x10^{-5}

Podemos apontar diferentes espécies de níquel reduzindo nas amostras e resultando em diferentes regiões de picos nas análises de RTP. As espécies α de NiO são aquelas que estão bem dispersas na superfície, interagindo fracamente com ela, ou sendo influenciadas pela presença de vacâncias de oxigênio, que ativam a molécula de hidrogênio e tornam a redução mais fácil. Essas espécies geram picos de redução até 500 ºC. As espécies β geram picos entre 500 e 750 ºC e estão relacionadas ao NiO exposto na superfície, mas que interagem mais

fortemente com ela. Já os picos acima de 750 ºC são relativos às espécies γ, que são àquelas presas no bulk dos catalisadores ou ainda em forma de perovskitas com o La. Resultados semelhantes foram obtidos por Dama e colaboradores (2018) quando estudaram catalisadores de Ni em zircônia promovidos com metais alcalinos terrosos.

A grande quantidade de hidrogênio consumida pelo catalisador NiLa pode ser explicada pela presença de perovskitas do tipo $NiLaO_3$ e La_2NiO_4. Nas perovskitas $LaNiO_3$ o níquel encontra-se no estado de oxidação Ni^{+3}, que é superior ao estado comumente encontrado Ni^{+2}. Para alcançar o estado de oxidação zero, o níquel precisa então ser reduzido primeiramente de Ni^{+3} para Ni^{+2}, e só então se reduz a Ni^0. Diferentemente do que ocorre nos outros catalisadores, em que a redução é diretamente de Ni^{+2} para Ni^0. Essa redução pode acontecer através de diversos mecanismos (TANABE, 2010). Por isso uma quantidade maior de hidrogênio é necessária para reduzir o níquel até sua forma metálica, resultando em dois picos que se sobrepõe para formar um. A grande quantidade de lantânio nesse catalisador pode levar a formação de La_2O_3 na superfície, cobrindo as partículas de níquel e perovskitas. Marcos e Gouveia (2004), relatam que a utilização de aditivos em porcentagens acima da quantidade máxima de solubilização da zircônia faz com que ocorra segregação dos íons para a superfície do material, cobrindo sítios ativos. Dessa forma, as partículas sob o bulk demoram a reduzir, deslocando o pico para temperaturas superiores.

O catalisador de NiZr apresenta um perfil típico para catalisador em questão. Nele, um primeiro pico é observado em 380 ºC, relativo ao NiO disperso na superfície do catalisador, esse níquel é mais acessível ao H_2 reduzindo com facilidade. Já o segundo pico, à 580 º C, refere-se às partículas de níquel expostas na superfície, mas que se aglomeram umas com as outras, dificultando a redução imediata.

Os perfis de RTP apresentados para os catalisadores NiZrLa12 e NiZrLa43, mostram a formação de um pico de redução por volta da temperatura de 380 ºC, indicando a presença de NiO disperso na superfície. Esse pico é mais acentuado no catalisador NiZrLa12, isso porque a quantidade de lantânio adicionada pode se incorporar ao suporte, gerando um maior número de vacâncias de oxigênio devido a formação da solução sólida $Zr_{(1-x)}La_{(x)}O_{(2-y)}$. Essas vacâncias polarizam o H_2 e o tornam mais reativo ao NiO quando próximas a ele (Bellido e Assaf, 2009). Da

mesma forma como acontece no catalisador NiZr, o segundo pico desses catalisadores está associado ao NiO exposto na superfície que se aglomera, formando um bulk.

O perfil do catalisador NiZrLa43, apresenta ainda um pico acentuado a 850 ºC, que pode ser consequência do excesso de lantânio presente na estrutura. Segundo Bellido (2008), o lantânio pode ser incorporado, sob condições adequadas, em até 12 % na estrutura da zircônia, sendo que concentrações maiores de lantânio não irão se solubilizar completamente. Como esse catalisador possui 43% de La, existem íons em excesso que formarão outras estruturas, como La_2O_3, $LaNiO_3$ e La_2NiO_4. A presença de Ni^{3+}, como discutido anteriormente, consome mais hidrogênio para se reduzir à forma metálica. Assim como a formação do La_2O_3 na superfície do material pode dificultar a redução das espécies de níquel, deslocando os picos para maiores temperaturas. Outro fator relevante para este catalisador, é a possível formação de lagoas de vacâncias, em que a grande quantidade de vacâncias formadas impede a eletrocondutividade da estrutura, atrapalhando a redução do níquel, ao invés de ajudar.

O catalisador NiZrLa4 apresentou um pequeno pico a 400 ºC que pode estar associado ao NiO interagindo com vacâncias, entretanto, a pequena área desse pico sugere a concorrência de mecanismos para a formação da solução sólida com a zircônia e a perovskita com o níquel. Por possuir baixo teor de lantânio, ele não modificou muito a estrutura da zircônia, e as poucas vacâncias geradas podem não estar interagindo com o pouco níquel presente. Sendo que a maior contribuição para o catalisador será então das perovskitas formadas.

5.2 Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 8 apresenta os difratogramas de DRX dos catalisadores sintetizados. Os dados obtidos foram comparados com padrões presentes no banco de dados JCPDS para espécies sólidas, sendo eles: La_2O_3 (02-0688 e 71-1290), $LaNiO_3$ (12-0751), ZrO_2 (79-1763), NiO (02-1216) e La_2NiZrO_6 (44-0624).

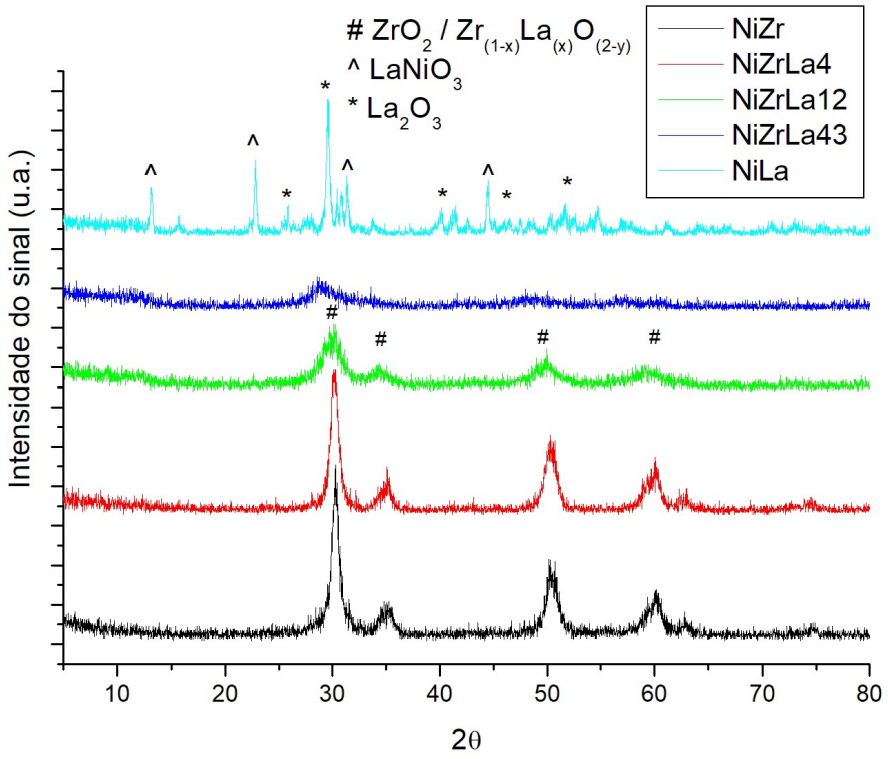
Ao comparar os picos encontrados com as referências citadas, observa-se a formação de duas fases nos catalisadores que contém o óxido de zircônio: a fase tetragonal do ZrO_2 (2θ = 30,1; 34,9; 50,3; 59,8), não é observada o pico do NiO (2θ = 37,1; 43,3; 62,8) devido ao baixo teor de níquel presente, este comportamento se

repete em todos os catalisadores sintetizados. Observa-se a estabilização da fase tetragonal da ZrO_2. Acredita-se que essa estabilização acontece devido ao menor tamanho dos grãos, aumentando a reatividade da superfície e a difusão dos átomos na superfície (ELSHAZLY e ABDELAL, 2012)

No catalisador que contêm apenas Ni e La, observa-se a presença do óxido de lantânio (2θ = 26,0; 29,9; 39,4; 46,1; 56,1) e a possível formação de peroviskitas do tipo $LaNiO_3$ (2θ = 13,0; 23,0; 31,0; 44,0).

A formação de perovskitas no catalisador NiLa e observação de que não houve formação de uma quantidade significativa delas nos catalisadores com a presença de Zr podem ser associadas ao baixo teor de Ni nesses materiais, entretanto, também indica que o lantânio adicionado pode ter maior tendência em formar uma solução sólida do tipo $Zr_{(1-x)}La_{(x)}O_{(2-y)}$ com o Zr, relatada por Bellido (2008).

Figura 8 – Difratogramas de raios-x dos catalisadores sintetizados



Na Tabela 3 podemos observar o diâmetro médio de partícula relacionado com a solução $Zr_{(1-x)}La_{(x)}O_{(2-y)}$ em cada catalisador de NiZrLa e para a fase La_2O_3, presente no catalisador NiLa.

Tabela 3 – Tamanho do cristalito das estruturas de cada catalisador

Catalisadores	Diâmetro médio (nm)	Pico (2θ)	Fase
NiZr	2,55	30,1	ZrO_2
NiZrLa4	1,96	30,1	$Zr_{(1-x)}La_{(x)}O_{(2-y)}$
NiZrLa12	0,80	29,7	$Zr_{(1-x)}La_{(x)}O_{(2-y)}$
NiZrLa43	0,64	28,8	$Zr_{(1-x)}La_{(x)}O_{(2-y)}$
NiLa	5,88	29,9	La_2O_3

Sabe-se que, quanto mais cristalino for o material, maior será o tamanho do cristalito, fazendo com que a largura a meia altura do pico seja menor no DRX. Os picos formados para o catalisador NiZr e o cálculo mostram que a fase de ZrO_2 presente neste catalisador é bastante cristalina.

Conforme incrementa-se a adição de La nos catalisadores NiZrLa4, NiZrLa12 e NiZrLa43 é observada o deslocamento do pico principal (plano [111], 2θ= 30.1) da ZrO_2 devido ao introdução do La^{+3} na rede da ZrO_2, o qual estabiliza a fase tetragonal nas condições de sínteses neste trabalho (THANGADURAI, BOSE e RAMASAMY; 2005.), Isso indica que a adição de lantânio pode ter modificado a estrutura da zircônia, à medida que a quantidade de lantânio presente é alterada, tornando a estrutura menos cristalina. Segundo Hou e colaboradores (2017), essa alteração na estrutura do ZrO_2 pode estar associada com a formação da solução sólida do tipo $Zr_{(1-x)}La_{(x)}O_{(2-y)}$.

No catalisador NiZrLa4, é observada a formação unicamente da fase ZrO_2 tetragonal , sendo indetectável a presença da fase NiO, assim como a formação das fases perovskitas $LaNiO_3$, devido ao baixo teor de Ni^{+2} nos catalisadores.

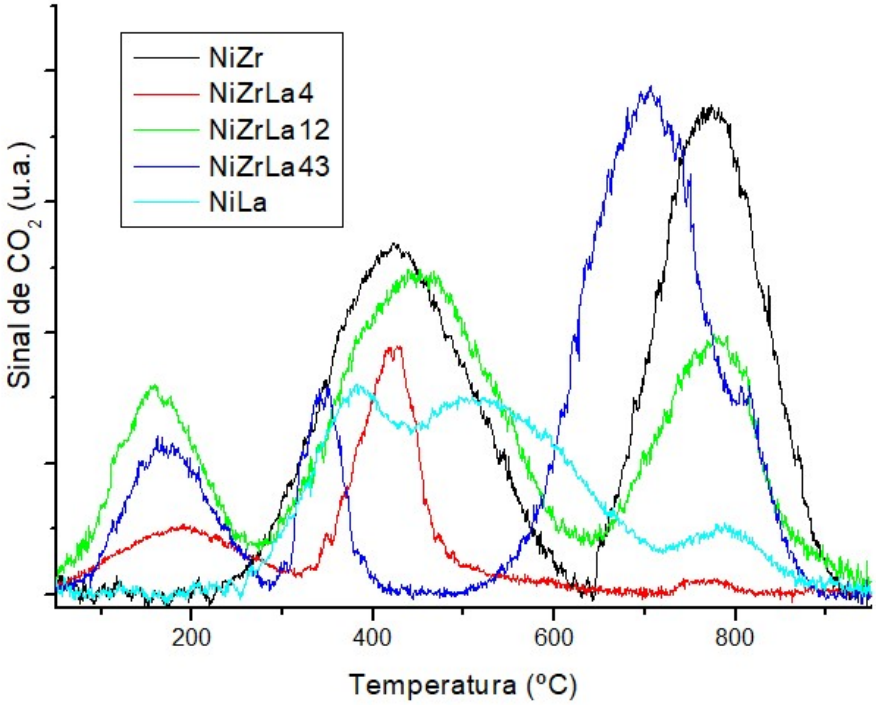
Não é observada a presença de La_2O_3 conforme é aumentada a concentração de íons La^{+3} nos catalisadores contendo Zr^{+4}, porem esta pode estar presente altamente disperso e indetectável pelo XRD, em altas concentrações acima de 30% é maiores temperaturas de calcinação é possível sua detecção, indicando a possibilidade da presença da fase La_2O_3 no catalisador NiZrLa43 (GARVIE, 1965).

No catalisador NiLa, em ausência de íons Zr^{+4} ,observa-se a formação da fase perovskita $LaNiO_3$, ainda com baixa concentração de íons Ni^{+2} , assim como da fase La_2O_3, devido ao excesso de lantânio presente no catalisador, a observação dos DRX sinais destas estruturas são devido à alta cristalinidade mostrada por este catalisador.

5.3 Dessorção de CO_2 à Temperatura Programada (DTP-CO_2)

Como o CO_2 é uma molécula ácida, é esperado que ele se adsorva nos sítios básicos do suporte, indicando a basicidade do suporte e a força dos sítios básicos. As curvas de DTP-CO_2 obtidas podem ser vistas na Figura 9.

Figura 9 - Perfis de DTP-CO_2 dos catalisadores estudados



É possível identificar três regiões onde são formados picos de CO_2. Cada uma delas está relacionada com a dessorção das moléculas que interagem com os diferentes sítios básicos na superfície do catalisador. Os picos formados até 250 ºC são oriundos daquelas moléculas que se desprenderam de sítios de basicidade fraca, em que o CO_2 interage formando moléculas de bicarbonato. Entre 250 e 600 ºC forma se os picos provenientes de carbonatos bidentados, formados pela interação do CO_2 com sítios básicos moderados. Os sítios de basicidade forte

causam a formação de carbonatos bidentados quimissorvidos na superfície do catalisador, gerando picos de dessorção acima de 600 ºC (MARTINS, 2014)

A formação de sítios básicos auxilia na interação do CO_2 com a superfície do catalisador facilitando a dissociação da molécula em duas de CO, através da captura do C deixado na superfície pela dissociação do CH_4. Entretanto, a quimissorção do CO_2 em sítios de basicidade forte dificulta etapa de formação de moléculas de CO. Sítios básicos capazes de adsorver e dessorver o CO_2 em temperaturas mais baixas possuem maior facilidade de ativar essas moléculas para a reação de reforma. Essa ativação é um fator chave para a eliminação de carbono durante a RSM. Consequentemente, superfícies com elevada formação de sítios de basicidade forte, como os catalisadores NiZr e NiZrLa43 são indesejáveis (DAMA, *et. al.,* 2018)

Podemos integrar os picos abaixo de 600 ºC na Figura 9 para encontrar a área total de cada curva. Essa área é proporcional aos sítios de basicidade fraca e média dos catalisadores, que são interessantes para a reação. A Tabela 4 nos mostra os valores obtidos para cada catalisador.

Tabela 4. Área dos picos de dessorção de CO_2 abaixo de 600 ºC

Catalisadores	Área dos picos abaixo de 600ºC (u.a.)
NiZr	540
NiZrLa4	250
NiZrLa12	725
NiZrLa43	220
NiLa	415

Esses valores indicam que o catalisador NiZrLa12 tem grande quantidade de sítios básicos que podem beneficiar a reação e auxiliar na remoção do coque, melhorando tanto a atividade quanto a estabilidade do catalisador.

Os catalisadores NiZrLa4 e NiZrLa43, que foram sintetizados com pouca e elevada quantidade de La em sua estrutura, respectivamente, apresentaram baixa quantidade de sítios básicos abaixo de 600 ºC, o que nos mostra que valores muito pequenos de lantânio podem não ser suficientes para gerar esses sítios na estrutura, e valores muito altos podem causar formação de sítios fortes. Fato que

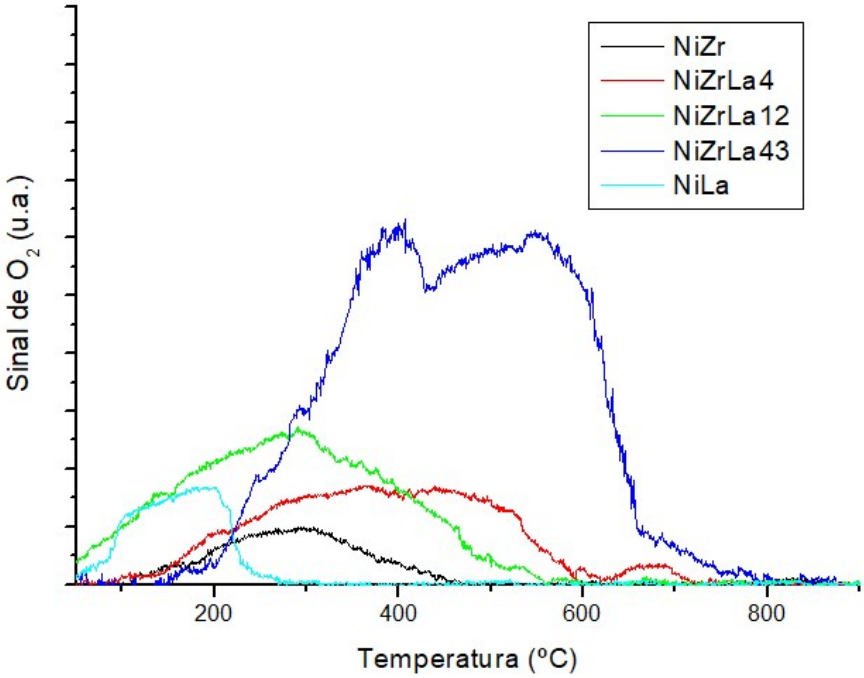
pode ser observado pela formação de um pico elevado acima de 600 ºC no catalisador NiZrLa43.

Os catalisadores NiZr e NiLa apresentam estruturas diferentes da solução sólida formada nos demais catalisadores. Mas apresentam boa quantidade de sítios de basicidade fraca e média.

5.4 Dessorção de O_2 à Temperatura Programada (DTP-O_2)

A técnica de Dessorção de O_2 à temperatura programada permite identificar a formação de vacâncias de oxigênio na superfície do catalisador, devido à substituição de íons Zr^{4+} por La^{3+} (*DAMA, et. al.*, 2018) A Figura 10 apresenta os perfis de DTP-O_2 dos catalisadores sintetizados.

Figura 10 - Perfis de DTP-O_2 dos catalisadores estudados



Os resultados encontrados indicam que há um aumento na quantidade de vacâncias de oxigênio na superfície a medida que a quantidade de lantânio na estrutura da zircônia é incrementada. O aumento dessas vacâncias pode favorecer a resistência à formação de coque durante a reação e o aumento da atividade do catalisador (LI, *et. al.,* 2014; DAMA, *et. al,* 2018).

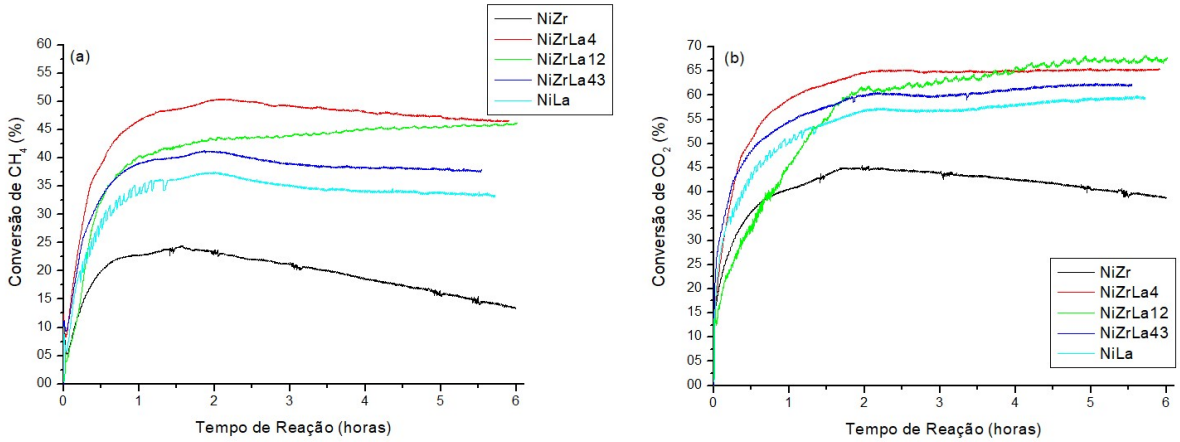
É possível perceber que o catalisador NiZrLa43 apresentou uma quantidade de vacâncias muito elevada. Isso colabora com a hipótese de que o excesso de lantânio causa a formação de lagoas de vacâncias que podem ter o efeito contrário ao desejado durante a RSM.

Assim como na DTP de CO_2, a temperatura de dessorção dos picos também indica, no DTP-O_2 a facilidade com que esses sítios defeituosos são ativados. A área do pico de O_2 para o catalisador NiZrLa12 e a temperatura mais baixa em que esse pico aparece, sugere que as vacâncias de oxigênio estão presentes em boa quantidade e são ativadas com maior facilidade que nos outros catalisadores (DAMA, *et. al,* 2018).

5.5 Testes Catalíticos (RSM)

Foi realizada a reação de reforma seca do metano por 6 horas, à 750 ºC. O perfil de conversão de metano e do dióxido de carbono ao longo do tempo pode ser observado nas Figuras 11 (a) e (b).

Figura 11 - Conversão de (a) metano e (b) dióxido de carbono na reação de reforma seca a 750 ºC em proporção 1:1 de reagentes por 6 horas



A formação de vacâncias de oxigênio na solução solida $Zr_{(1-x)}La_{(x)}O_{(2-y)}$ favorece a ativação do CO_2 melhorando o desempenho e estabilidade da reação (Bellido e Assaf, 2009). Por isso, percebe-se que os catalisadores em que houve a

adição de lantânio apresentam melhor desempenho catalítico, além de manterem melhor estabilidade ao decorrer das horas de reação.

Os resultados mostram que os catalisadores NiZrLa4 e NiZrLa12 apresentaram boas conversões dos reagentes, sendo que o primeiro atingiu a conversão máxima mais rapidamente e o segundo continuou aumentando a conversão mesmo após 6 horas de reação. Já o catalisador NiZrLa43 apresentou conversão um pouco menor, que pode ser relacionada com o excesso de vacâncias de oxigênio, gerando um efeito contrário ao desejado (MARCOS & GOUVEIA, 2004).

O catalisador de níquel suportado em zircônia pura apresentou baixa conversão e alta desativação ao longo da reação de Ni. Já o catalisador NiLa apresentou conversão menor que os catalisadores citados, porém maior que o catalisador NiZr. Todos esses catalisadores apresentaram estabilidades superiores a apresentada pelo catalisador NiZr ao longo da reação.

Percebe-se que o catalisador NiZrLa4 tem maior queda de atividade durante o tempo do que o catalisador NiZrLa12, que por sua vez seguiu aumentando a conversão de reagentes. Isso pode ser explicado pela maior quantidade de sítios básicos fracos e médios presentes no catalisador NiZrLa12. Outro fator que ajuda a explicar esses resultados é a maior quantidade de vacâncias de oxigênio disponíveis no catalisador NiZrLa12 (TAN, *et. al.*, 2019) Essa estabilidade, indica que a aplicação do NiZrLa12 é mais viável.

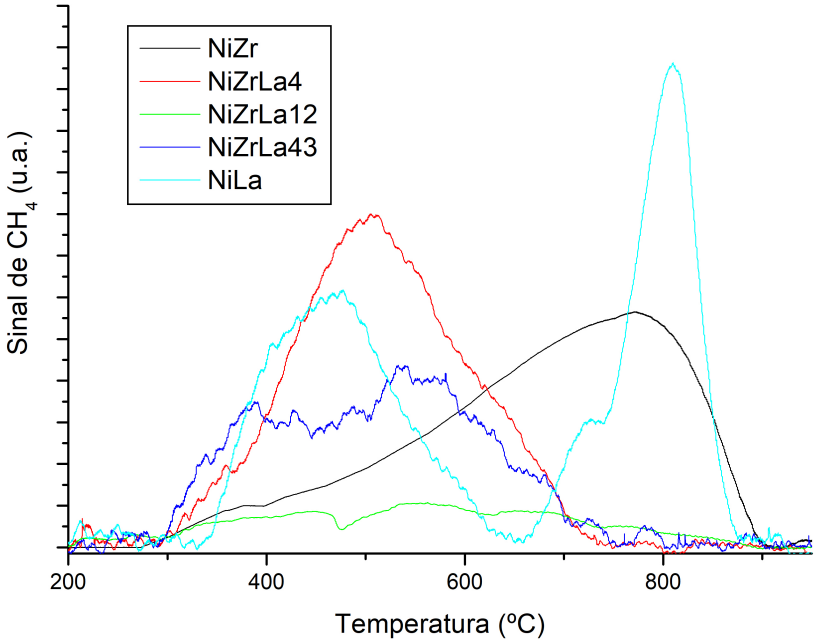
É importante observar que os catalisadores NiLa e NiZr apresentaram boa quantidade de sítios básicos em sua estrutura, mas, mesmo assim, desativaram com o tempo, ao passo que os catalisadores em que a solução sólida $Zr_{(1-x)}La_{(x)}O_{(2-y)}$ foi formada demonstraram maior atividade e estabilidade. Esses catalisadores foram os que apresentaram maiores picos de dessorção de O_2. Isso indica que a formação de vacâncias de oxigênio é de vital importância para otimizar os resultados na reação de reforma seca do metano.

5.6 Avaliação da formação de coque por meio da Reação de superfície à Temperatura Programada (RSTP-H_2)

A quantidade de coque formada após a reação tem extrema importância para avaliar a estabilidade do catalisador. Foi realizada a reação de superfície à

temperatura programada nos catalisadores após a reação de reforma do metano. Nela, o carbono depositado na superfície do catalisador reage com o hidrogênio gasoso à medida que a temperatura aumenta, formando metano. Analisando a temperatura de formação dos picos de CH_4 é possível identificar as espécies de carbono formadas sobre o catalisador durante a RSM. As curvas obtidas pela reação são mostradas na Figura 12.

Figura 12 –Formação de CH_4 durante a Reação de superfície à Temperatura Programada



Ao integrarmos as curvas geradas pela formação de metano durante a reação, podemos encontrar as áreas desses picos que são proporcionais à quantidade de coque formada durante a reação de reforma. Esses valores estão dispostos na Tabela 5.

Os pequenos picos a 250 ºC podem ser atribuídos às espécies de carbono ativo ou intermediários facilmente removíveis. Picos formados entre 400 e 600 ºC podem ser atribuídos às formas amorfas e/ou formas de carbono grafite. Já os picos formados em temperaturas superiores à 650ºC são atribuídos à forma filamentosa do carbono ou à decomposição do carbono pirolítico (BAMBIRRA, 2016).

Tabela 5 – Área dos picos de formação de CH_4 durante a RSTP

Catalisadores	Quantidade de coque formada (u. a.)
NiZr	352
NiZrLa4	395
NiZrLa12	80
NiZrLa43	267
NiLa	414

O gráfico (Figura 12) mostra que os catalisadores NiZr e NiLa formaram grande quantidade de coque que reage em altas temperaturas, o que mostra que ele tem um grande potencial de desativação. Este coque, por se formar em temperaturas superiores àquela em que ocorre a reação, não é removido durante a reação, e se deposita na estrutura do catalisador, cobrindo sítios ativos. Essa formação de coque, como já discutido anteriormente, pode ser atribuída a baixa presença de vacâncias de oxigênio nesses catalisadores (DAMA, *et. al,* 2018).

Podemos observar que todos os catalisadores de NiZrLa apresentam espécies de carbono que se convertem em metano até 750ºC, mostrando que a adição de lantânio na estrutura da zircônia tem um grande potencial para dar estabilidade à reação, devido a formação de vacâncias, que favorecem a ativação do CO_2, facilitando a formação de CO e o consumo do C oriundo do CH_4 (TAN, *et. al,* 2019).

Apesar dos resultados de conversão do metano do catalisador NiZrLa4 serem bons, ele produziu maior quantidade de coque que os catalisadores NiZrLa12 e NiZrLa43. Isso pode ser relacionado com a menor quantidade de vacâncias presentes no catalisador.

Já o catalisador NiZrLa12 foi o que apresentou menor formação de coque. Como os dados de RTP desse catalisador mostram, ele é o que possui maior pico de redução de NiO a baixas temperaturas, indicando que grande parte do níquel de sua superfície está próximo de vacâncias de oxigênio presentes em uma boa quantidade. Além disso, os dados de DTP-O_2 mostram, também, que este catalisador possui boa quantidade de vacâncias de oxigênio em sua estrutura. Isso possibilita a ativação das moléculas de CO_2 e gerando menor quantidade de coque.

6. CONCLUSÃO

Os resultados encontrados mostram que a adição de lantânio via metodologia de Pechini possibilitou a alteração da estrutura da zircônia presente nos catalisadores, formando uma solução sólida do tipo $Ni_{(1-x)}La_xO_{(2-y)}$. Essa solução apresenta propriedade que contribuem positivamente para maior atividade e estabilidade catalítica.

A formação de vacâncias de oxigênio se mostrou de grande importância para a reforma seca do metano, sendo mais influente que a formação de carbonato devido à basicidade do catalisador.

O catalisador que apresentou melhores resultados foi o que possuía 12% de lantânio em sua estrutura (NiZrLa12), apresentando boa atividade e estabilidade, devido às vacâncias de oxigênio geradas e aos sítios básicos em sua estrutura.

A adição de quantidades de lantânio acima do limite de solubilidade da zircônia interferiu negativamente nos resultados da RSM. Isso mostra que o limite de solubilidade deve ser respeitado, para que a quantidade de vacâncias formada esteja bem distribuída na estrutura do catalisador de forma a melhor interagir com as partículas de níquel na superfície.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se, para trabalhos futuros, uma maior investigação de porcentagens de lantânio entre 4 e 12%, com diferentes quantidades de níquel, a fim de obter melhores atividades e estabilidades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A. J. de. **Efeito da adição de CeO_2 no catalisador Ni/Al_2O_3 aplicado as reações de reforma a vapor e com dióxido de carbono do metano**. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Químicas)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

ALBARAZI A, GÁLVEZ ME, COSTA P. **Synthesis strategies of ceria-zirconia doped Ni/SBA-15 catalysts for methane dry reforming**. Catal. Commun, v. 59, p. 108-112, 2015.

ARAÚJO, A. S. **Desenvolvimento de catalisadores zeolíticos destinados à reforma do metano**. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos)-Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.

BAMBIRRA, J. L. **Estudo de catalisadores de níquel suportados em aluminato de níquel modificados com cátions alcalinos aplicados na reforma seca do metano**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São João del Rei. 2016.

BITTER, H.H.; HALLY, W.; SESHAN, K; VAN OMMEN, J.G.; **The role of the oxidic support on the deactivation of Pt catalysts during the CO_2 reforming of methane**. Catalysis Today, v. 29, n. 1-4, p. 349-353, 1996.

BELLIDO, J. D. A. **Estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO_2 modificados aplicados em reações de reforma**. 203 f. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Químicas)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

BELLIDO JDA. ASSAF EM. **Effect of Y_2O_3-ZrO_2 support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane**. Appl. Catal. A, v. 352, p. 179-187, 2009.

BELLIDO, J. D., DE SOUZA, J. E., M'PEKO, J. C., & ASSAF, E. M. **Effect of adding CaO to ZrO_2 support on nickel catalyst activity in dry reforming of methane**. Applied Catalysis A: General, v. 358, n. 2, p. 215-223, 2009.

DAMA, S.; GHODKE, S.; BOBADE, R.; GURAV, H.; CHILUKURI, S.; J. **Tuning the dimensionality of layered $Sr_{n+1}Ti_{n-x}Ni_xO_{3n+1}$ perovskite structures for improved activity in syngas generation**. Journal of Catalysis, v. 360, p. 27-39, 2018.

DAMA, S., GHODKE, S. R., BOBADE, R., GURAV, H. R., & CHILUKURI, S.; **Active and durable alkaline earth metal substituted perovskite catalysts for dry reforming of methane**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 224, p. 146-158, 2018.

ELSHAZLY, E. S.; ABDELAL, O. A. A.; **Nickel stabilized zirconia for SOFCs: synthesis and characterization**. Int J Metall Eng, v. 1, n. 6, p. 130-134, 2012.

LERCHER, J.A. **The role of the oxidic support on the deactivation of Pt catalysts during the CO_2 reforming of mathane**. Catalysis Today, v. 9, p. 349-353, 1996.

LI, J. F.; XIA, C.; LIU, B. S.; **Y_2O_3-promoted NiO/SBA-15 catalysts highly active for CO_2/CH_4 reforming.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, n. 21, p. 10927-10940, 2014.

GARCÍA-DIÉGUEZ, M., PIETA, I. S., HERRERA, M. C., LARRUBIA, M. A., & ALEMANY, L. J. **Nanostructured Pt-and Ni-based catalysts for CO_2-reforming of methane**. Journal of Catalysis, v. 270, n. 1, p. 136-145, 2010.

GARBARINO, G., WANG, C., VALSAMAKIS, I., CHITSAZAN, S., RIANI, P., FINOCCHIO, E. **A study of Ni/Al2O3 and Ni–La/Al_2O_3 catalysts for the steam reforming of ethanol and phenol**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 174, p. 21-34, 2015.

GARVIE, Ronald C.; **The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect**. The journal of physical chemistry, v. 69, n. 4, p. 1238-1243, 1965.

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

LUNSFORD, J.H. **Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21 st century**. Catalysis Today, v. 63, p. 165-174, 2000.

MARCOS, P. J. B.; GOUVÊA, D. **Efeito da segregação e solubilização do MgO na morfologia de pós de ZrO.** Cerâmica, v. 50, p. 38-42, 2004.

MARTINS, A. R.; **Avaliação de catalisadores de níquel modificados na reforma a vapor de etanol.** Tese de doutorado, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2014.

NATESAKHAWAT, S.; OKTAR, O.; OZKAN, U. S. **Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol–gel Ni/Al_2O_3 catalysts in steam reforming of propane**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 241, n. 1-2, p. 133-146, 2005.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. United States of Patent Office, Arlington, n. 03330697, 1967.

POMPEO, F., NICHIO, N. N., FERRETTI, O. A., & RESASCO, D. **Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 30, n. 13-14, p. 1399-1405, 2005.

SOUZA, A. A. M. **Desenvolvimento de sistemas catalíticos microestruturados para avaliação da reforma seca do gás natural**. 324 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

TAN, J.; WANG, J.; ZHANG, Z.; MA, Z.; WANG, L.; LIU, Y.; **Highly dispersed and stable Ni nanoparticles confined by MgO on ZrO_2 for CO_2 methanation**. Applied Surface Science, v. 481, p. 1538-1548, 2019.

TANABE, E. Y. **Catalisadores de níquel e cobalto obtidos a partir de óxidos do tipo perovskita para reações de reforma a vapor de etanol**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2011.

TAO, Q.; WANG, Z.; JAYASUNDERA, B.; GUO, C.; GAN, Y.; ZHANG, L.; LU, Z.; TAN, H.; YAN, C.; **Enhanced catalytic activity of Ni–Mo_2C/La_2O_3–ZrO_2 bifunctional catalyst for dry reforming of methane**. Journal of materials science, v. 53, n. 20, p. 14559-14572, 2018.

THANGADURAI, P.; BOSE, A. C.; RAMASAMY, S. **Phase stabilization and structural studies of nanocrystalline La_2O_3-ZrO_2**. Journal of materials science, v. 40, n. 15, p. 3963-3968, 2005.

TONIOLO, F.S. **Óxidos mistos do tipo perovskita para a geração de gás de síntese**. UFRJ. Tese de Doutorado, 2010.

HOU, Z., CHEN, P., FANG, H., ZHENG, X., & YASHIMA, T. **Production of synthesis gas via methane reforming with CO_2 on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts**. International journal of hydrogen energy, v. 31, n. 5, p. 555-561, 2006.

HOU, W., WANG, Y., BAI, Y., SUN, W., YUAN, W., ZHENG, L., & ZHOU, L. **Carbon dioxide reforming of methane over Ni/$Mg_{0.4}Al_{0.4}$-$La_{0.1}Zr_{0.1}$(O) catalyst**

prepared by recombination sol–gel method. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, n. 26, p. 16459-16475, 2017.

URASAKI, K., TOKUNAGA, K., SEKINE, Y., MATSUKATA, M., & KIKUCHI, E. **Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over cobalt and nickel catalysts supported on perovskite-type oxides.** Catalysis Communications, v. 9, n. 5, p. 600-604, 2008.

WEI, T., JIA, L., ZHENG, H., CHI, B., PU, J., & LI, J. **$LaMnO_3$-based perovskite with in-situ exsolved Ni nanoparticles: a highly active, performance stable and coking resistant catalyst for CO_2 dry reforming of CH4**. Applied Catalysis A: General, v. 564, p. 199-207, 2018.

ZHI, G., GUO, X., WANG, Y., JIN, G., & GUO, X**. Effect of La_2O_3 modification on the catalytic performance of Ni/SiC for methanation of carbon dioxide**. Catalysis Communications, v. 16, n. 1, p. 56-59, 2011.

ZHU, X.; HUO, P.; ZHANG, Y.; CHENG, D.; LIU, C. **Structure and reactivity of plasma treated Ni/Al_2O_3 catalyst for CO_2 reforming of methane**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 81, p. 132-140, 2008.