

Universidade Federal de São João del-Rei

CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Catalisadores de Ni/ZrO₂-Y₂O₃ sintetizados pelo método de polimerização em uma etapa: efeito do precursor polimérico

GUSTAVO CARDOSO DA MATA

OURO BRANCO – MG 2019 Gustavo Cardoso da Mata

Ni/ZrO₂-Y₂O₃ sintetizados pelo método de polimerização em uma etapa: efeito do precursor polimérico

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

Área de Concentração: Sistemas e processos químicos.

Orientador: Prof. Dr. Jorge David Alguiar Bellido.

Ouro Branco, 2019

"O certo é certo, mesmo que ninguém o faça. O errado é errado, mesmo que todos se enganem sobre ele".

G. K. Chesterton

Sumário

Lista de Figuras	4
Lista de tabelas	6
Lista de siglas	7
Resumo	8
Abstract	9
Introdução	10
Revisão bibliográfica	13
Materiais e métodos	35
Resultados e discussão	42
Conclusão	72
Referências bibliográficas	73

Lista de Figuras

Figura 1: Rotas de conversão do gás natural	14
Figura 2: Ilustração da incrustação, encapsulamento dos cristais e	19
bloqueio de poros	
Figura 3: Esquema da formação de coque sobre a superfície do	21
catalisador de níquel na reação de reforma do metano	
Figura 4: Propriedade de suportes comuns	22
Figura 5: Representação das espécies polimórficas do óxido de	23
zircônio	
Figura 6: Fórmula estrutural da zircônia estabilizada por óxido de ítrio	24
Figura 7: Método de precursores poliméricos	27
Figura 8: MEV realizado nas amostras de BiFeO₃	30
Figura 9: Estrutura de um alcóxido	31
Figura 10: Ácidos utilizados como precursores poliméricos	32
Figura 11: Fluxograma de preparo de NiO/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	36
Figura 12: Thermolab com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3),	39
conectado ao computador para coleta de dados	
Figura 13: Equipamentos utilizados para a TPSR	41
Figura 14: Curva de desprotonação dos ácidos precursores	42
Figura 15: Análise termogravimétrica dos catalisadores	44
Figura 16: Espectros no infravermelho dos catalisadores	46
Figura 17: Difratogramas das espécies NiZrY e NiO	48
Figura 18: Micrografias obtidas do catalisador a partir de ácido oxálico	51
Figura 19: Micrografias obtidas do catalisador a partir de ácido	52
succínico	
Figura 20: Micrografias obtidas do catalisador a partir de ácido	53
tartárico	
Figura 21: Micrografias obtidas do catalisador a partir de ácido málico	54
Figura 22: Micrografias obtidas do catalisador a partir de ácido cítrico	55
Figura 23: Micrografias obtidas do catalisador a partir do EDTA	56
Figura 24: Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores	60

Figura 25: Rede de poros interconectados	61
Figura 26: Distribuição de tamanho de poros para adsorção e	62
dessorção dos catalisadores	
Figura 27: Perfis de redução à temperatura programada utilizando-se	63
hidrogênio	
Figura 28: Corversões de CO ₂ e CH ₄ para a reforma seca do metano	66
Figura 29: Formação de CH ₄ para quantificação de coque	68
Figura 30: Reações de superfície durante a reforma do metano	70

Lista de tabelas

Tabela 1: Valores de diâmetro de cristalito para a zircônia	50
tetragonal	
Tabela 2: Diâmetro médio dos cristalitos e área específica dos	57
catalisadores	
Tabela 3: Porcentagem de consumo de hidrogênio	65
relacionado aos picos do TPR	
Tabela 4: Quantificação de coque reativo nos catalisadores	68

Lista de siglas

C _α : Carbono alfa	17
C _β : Carbono beta	17
FTIR: Espectrômetro no Infravermelho com Transformada de	26
Fourier	
EDTA: Ácido etilenodiaminotetracético	27
TG: Análise termogravimétrica	34
ONiYSZ: catalisador oriundo do ácido oxálico	34
SNiYSZ: catalisador oriundo do ácido succínico	34
TNiYSZ: catalisador oriundo do ácido tartárico	34
MNiYSZ: catalisador oriundo do ácido málico	34
CNiYSZ: catalisador oriundo do ácido cítrico	34
ENiYSZ: catalisador oriundo do ácido	34
etilenodiaminotetracético	
DRX: Difração de Raios X	35
BET: Análise de área específica	35
TPR: Redução com hidrogênio a temperatura programada	35
TPSR: Redução na Superfície a Temperatura Programada	35
MEV: Microscopia eletrônica de varredura	35
D _{BET} : Diâmetro médio de partícula	36
S _{BET} : Área específica	36
P: Densidade teórica do espinélio	36
TCD: Detector de condutividade térmica	

Resumo

Catalisadores de níquel em suporte de solução sólida de zircônia e ítrio foram preparados pelo método de polimerização em uma etapa utilizando-se diferentes precursores poliméricos com a finalidade de obter catalisadores com melhor dispersão de níquel modificando a interação Ni-ZrY e avaliar as influências dos precursores poliméricos oriundos dos ácidos oxálico, succínico, tartárico, málico, cítrico e EDTA. Caracterizou-se as amostras por análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difratometria de raios X, fisissorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura e redução a temperatura programada utilizando-se hidrogênio. Os resultados mostraram que a adição de ítrio foi capaz de estabilizar a zircônia na fase tetragonal, não sendo identificada zircônia monoclínica nas amostras. O catalisador de maior atividade foi o oriundo do ácido málico como precursor polimérico, obtendo maior área específica e maior atividade catalítica quando comparada aos demais. Esse catalisador também apresentou maior formação de coque reativo em detrimento do coque não reativo. Subsequentemente os catalisadores de ácido cítrico e EDTA apresentaram a segunda e terceira maiores atividades, respectivamente. Os catalisadores originados pelos ácidos oxálico, cítrico e tartárico geraram resultados similares de atividade catalítica. Observou-se ainda que a adição de ítrio enfraqueceu a interação Ni-ZrY de alguns catalisadores, em especial o ácido málico, aumentando sua redutibilidade a partir da formação de vacâncias de oxigênio na superfície do material.

Palavras-chave: Ni/ZrO₂-Y₂O₃, Reforma Seca de Metano, Método de Pechini Modificado;

Abstract

Nickel catalysts suported in solid solution of zirconium and yttrium was prepared by the method of polymerization in one step using diferente polymeric precursors, aimming to obtain catalysts with good dispersion of nickel, modifing the interaction Ni-ZrY and evaluating the influences of polymeric precursors originated by the acids oxalic, succinic, tartaric, malic, citric and EDTA. The samples was caracterized by thermogravimetric analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, fisissorption of N₂, scanning electron microscope and temperature programmed reduction with H₂. The results has shown that the addition of yttrium was capable of stabilized the zirconium tetragonal phase and the monoclinic phase was unable to identified. The catalyst with higher activity was originateb by malic acisa as polymeric precursor, obtaining the higher specific área and catalitic activity when compared to the others. This catalyst also produce more reactive coke to the detrimento of the nonreactive coke. Subsequently, the catalysts of acid citric and EDTA has shown the second and third highest activities, respectively. The catalysts of acids oxalic, tartaric and citric has shown similar activities to methane conversion. The addition of yttrium has influenced in the interaction of Ni-ZrY of some catalysts samples, in special the malic acid increasing its reducibility by the formation of oxygen vacancies on the material's surface.

Keywords: Ni/ZrO₂-Y₂O₃, Dry Reforming of Methane, Modified Pechini Method;

1. Introdução

Uma importante alteração na matriz energética mundial tem sido esperada para os próximos anos, e o desenvolvimento de fontes renováveis de energia tem se tornado uma tendência mundial, junto à necessidade de se reduzir a produção de gases estufa (WANG *et al.*, 2017). O gás natural tem sido de grande importância tanto para países em desenvolvimento quanto para países já desenvolvidos (LEE *et al.*, 2013). Como principal componente do gás natural, o metano tem sido extensivamente estudado, porém seu alto custo de reação e a desativação por formação de coque, tem se mostrado uma grande desvantagem (AMIN *et al.*, 2013).

Como alternativa, a Oxidação Parcial do Metano (OPM) vem sendo usada como processo em ampla escala na conversão de álcoois e hidrocarbonetos em compostos oxigenados de grande valor agregado (PITCHAI & KLIER, 1986). Entretanto, é uma reação muito exotérmica, levando a uma rápida produção de coque e desativação do catalisador (VERNOM, *et al.*, 1990). Há ainda a Reforma Autotérmica (RAT) que engloba a combinação da oxidação parcial e da reforma a vapor, sendo esta uma tecnologia bastante promissora, porém sujeita a reações paralelas (KIWI-MINKSER & RENKEN, 2005).

Outra opção é a Reforma Seca do Metano (RSM), que evidencia um excelente método de conversão de dois gases agentes do efeito estufa, o metano e o gás carbônico em gás de síntese, ou seja, monóxido de carbono e gás hidrogênio. Como produto, a proporção de CO para a de H₂ é praticamente equimolar, sendo de grande interesse na produção de hidrocarbonetos de cadeia longa. Recentemente os estudos envolvendo a RMS vem tendo grande abrangência, com a finalidade de gerar catalisadores com adequada estabilidade e alta atividade (ARAMOUNI *et al.*, 2017).

Em meados dos anos 70, estudos sobre metais nobres em suportes de óxido de titânio e adsorvendo gases H₂ e CO demonstraram as forças de atração entre metais nobre e suportes óxidos (TAUSTER, *et al.*, 1978). A utilização de catalisadores de metais nobres e níquel vem mostrando uma série de possibilidades na catálise de RMS (YADAV & BANERJEE, 2016). Metais como Pt, Pd, Rh, Ru e Ir vem sendo amplamente estudados em diferentes suportes, e tem mostrado uma alta atividade catalítica sobre o metano,

como reportado em recentes revisões (USMAN *et al.*, 2015). Entretanto, o acesso limitado aos metais nobres e seu alto custo vem gerado interesse e estudos recentes em metais de transição, como Ni, Fe, Zr, e Co. Comparando metais de transição e metais nobres, o Ni e o Pd foram identificados como os mais ativos para esta reação (IVARS & NIETO, 2014). Sobre os suportes para o metal catalisador, inúmeros materiais que apresentam mesoporos tem sido estudados em virtude de sua imprevisível e intrínseca característica estrutural, como o diâmetro de poro ajustável, proporcionando uma variabilidade interessante para acomodar metais em sua superfície (PAL & BHAUMIK, 2015).

Por se obter uma seletividade de baixo custo, e uma capacidade maior de sítios ativos por carbono, o Ni vem sendo empregado na produção de hidrogênio via decomposição de metano, principalmente quando comparado com metais como Co e Fe (SVOBODA *et al.*, 2008). Montoya e colaboradores (2000) estudaram a reforma de metano utilizando-se de CO₂, e tendo como catalisador níquel suportado em óxido misto de zircônia e céria, preparadas por método sol-gel. Observaram que a interação entre o ZrO₂ e o metal favorecem as propriedades catalíticas do material. Resultado similar foi encontrado por Roh e colaboradores (2004) ao observar que o óxido misto ZrO₂-CeO₂ é mais ativo e estável que os óxidos usados isoladamente.

Os métodos de preparação do catalisador também influenciam em suas propriedades e características finais, influenciando na atuação do catalisador durante a reação. Shin e colaboradores (2017) estudaram comparativamente três métodos de preparo de catalisadores, sendo as metodologias de mistura física, hidrólise de uréia e modificações no método de Pechini, observando que o último método gerou catalisadores mais estáveis. A metodologia de Pechini tem sido amplamente usada na produção de catalisadores e óxidos em geral. Por exemplo, Dreifus (2016) estudou a síntese de policristais de V₂O₅, CoV₂O₆ e Co₃O₄, utilizando a metodologia de Pechini, obtendo materiais de boa estabilidade. Já Rodríguez e colaboradores (2018) usaram modificações nesse método para sintetizar eletrodos DAS (Ânodos Dimensionalmente Estáveis) de RuO₂-ZrO₂ dopados com Sb₂O₅, sobre placas de titânio.

A metodologia de Pechini consiste na fixação de um cátion, quelado à um ácido, em meio a uma matriz polimérica. O polímero é levado a aquecimento, decompondose, e permitindo que os compostos inorgânicos se agreguem, gerando um material de boa dispersão entre suportes óxidos e metais. As variáveis de preparação também são influentes durante a síntese de um catalisador. Bellido e colaboradores (2009) estudaram a reforma de etanol utilizando o catalisador Ni/Y₂O₃-ZrO₂, utilizando a técnica de polimerização em uma etapa. Esse é um método rápido e fácil de se depositar níquel no suporte, e obtendo partículas de metal mais dispersas do que pela metodologia mais difundida, a impregnação úmida. Motta e colaboradores (2008) modificaram o método de Pechini e sintetizaram YBa₂Cu₃O_{7-x}, utilizando diferentes precursores poliméricos como agentes quelantes, sendo estes os ácidos tartárico, cítrico e EDTA, observando menor formação da fase secundária e indesejável BaCO₃, no quelante EDTA.

A partir do que foi exposto acima, este trabalho tem como objetivo de estudo, avaliar a influência de modificações nos ácidos precursores poliméricos nos catalisadores obtidos de Ni/ZrO₂-Y₂O₃, aplicando à reforma seca do metano, tendo como objetivos específicos:

- Sintetizar o catalisador Ni/ZrO₂-Y₂O₃ pelo método de polimerização em uma etapa usando os ácidos oxálico, succínico, tartárico, málico, cítrico e etilenodiaminotetracético como agentes quelantes;
- Caracterizar os materiais utilizando as técnicas DRX, MEV, BET, FTIR, TPR;
- Avaliar a atividade catalítica do material e a coqueificação na reação de RSM, a partir de catalisadores de diferentes precursores poliméricos.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Gás natural

O gás natural é um combustível fóssil, encontrado comumente no subsolo, permeando rochas porosas, podendo ou não estar associado em forma de capa, ao petróleo (NATIVIDADE, 2017). O gás natural é majoritariamente composto por metano, com reservas comprovadas que atualmente se aproximam de 186,9 trilhões de metros cúbicos, quantidade suficiente para suprir a produção atual de gás por 52,8 anos, e assim como os combustíveis fósseis, o gás natural raramente é puro. Normalmente vem associado ao petróleo e em pequenas proporções contém outros hidrocarbonetos, como etano, butano e propano. O gás natural é um combustível necessário para a civilização moderna, pois durante os últimos 50 anos do século 20, satisfez entorno de 25% da demanda energética dos Estados Unidos (CASTANEDA, 2014).

O gás natural vem se tornando uma peça chave de energia primária, não só para o sistema elétrico, mas também para o aquecimento, como matéria prima na indústria química e no setor de transportes, sendo usado como combustível (HOUSER et. al., 2017). A maioria das reservas de gás natural encontra-se distantes dos complexos industriais e muitas vezes situam-se em alto mar (KARAVALAKIS *et al.*, 2012). Desta forma, o transporte deste gás ao mercado potencial é dificultado, uma vez que tubulações adequadas ao escoamento podem não estar disponíveis além de ser um processo oneroso (LUNSFORD, 2000). Uma das formas de viabilizar o transporte deste material, é condensar o metano e transportá-lo como combustível líquido a temperatura e pressão ambiente. Desta maneira, o metano torna-se economicamente promissor para reações de reforma (NATIVIDADE, 2017). O metano pode ser convertido em processos de rota direta e rota indireta, como designado na Figura 1.

Na rota direta o metano reage com O₂ (ou outra espécie oxidante) para fornecer o produto desejado. Entretanto, as conversões e/ou seletividades costumam ser muito baixas devido à alta estabilidade da molécula do metano, inviabilizando este processo em larga escala. Já na rota indireta as moléculas de metano são ativadas por reações com oxigênio, dióxido de carbono ou vapor de água. Neste caso, ocorre a produção intermediária de gás de síntese, mistura de H₂ e CO (ARAÚJO, 2006).



Figura 1: Rotas de conversão do gás natural (Adaptada de: ARAÚJO, 2006).

Pela rota direta, o metano reage com o O₂ (ou com outra espécie oxidante) fornecendo o produto de interesse. Porém, as conversões e/ou seletividades costumam ser baixas devido à alta estabilidade da molécula do metano, tornando inviável este processo em ampla escala. Já na rota indireta, as moléculas são ativáveis por reações com dióxido de carbono, oxigênio ou vapor d'água. Neste caso, é gerado na produção intermediária o gás de síntese, mistura de H₂ e CO (ARAÚJO, 2006). O metano é passível de conversão em gás de síntese através das reações de oxidação parcial (REQUIES *et al.*, 2006), reforma seca (HOU, *et al.*, 2006), reforma a vapor (CRACIUN *et al.*, 2002) ou de um acoplamento das reações citadas.

O gás de síntese é de grande interesse ao ser utilizado futuramente na produção de metano, amônia e em processos de Fischer-Tropsch para fabricação de olefinas, parafinas, combustíveis líquidos e compostos oxigenados (DALAI *et al.*, 2008).

2.1.1 Oxidação parcial do metano

A oxidação parcial do metano vem como alternativa em busca de reduzir o custo energético na produção de hidrogênio, e tem recebido considerável atenção por ser um processo econômico na geração de H₂, quando comparada com a reforma a vapor de metano (CORBO *et al.*, 2007). Neste processo, o metano é oxidado para a produção de CO e H₂ seguindo a Equação 1. A reação de oxidação parcial de metano é uma reação moderadamente exotérmica. Porém, a reação de Reforma a Vapor do metano produz uma proporção de H₂/CO superior à oxidação parcial, favorecendo a produção de hidrogênio.

 $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ $\Delta H^{\circ}_{298} = -38,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ Equação 1

Os catalisadores no processo de oxidação parcial do metano, assim como na reforma a vapor, são, normalmente, a base de metais nobres como Pt, Rh, Ru e Pd, mas catalisadores a base de Ni também podem ser utilizados (FRENI, *et al.*, 2000). Alguns trabalhos da literatura indicam que a platina e o níquel são os mais indicados para a oxidação parcial, pois aumentam a atividade catalítica em menores temperaturas (DONG *et al.*, 2002).

2.1.2 Reforma a vapor do metano

A reação de reforma a vapor de metano é o processo industrial mais utilizado na obtenção de gás de síntese (KUSAKABE *et al.*, 2004). O processo se baseia na reação entre vapor d'água e metano, gerando o gás de síntese, processo descrito abaixo na Equação 2. A proporção de H₂/CO produzida neste processo é igual a 3, sendo então mais adequado à produção de gás hidrogênio. Porém, paralelamente a reação, ocorre o deslocamento gás-água (shift), descrito na Equação 3.

$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	ΔH° ₂₉₈ = 206,0 kJ.mol ⁻¹	Equação 2
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	ΔH° ₂₉₈ = -41,0 kJ.mol ⁻¹	Equação 3

Pela estequiometria da reação, faz-se somente necessário um mol de H₂O por mol de metano. Entretanto, o excesso de vapor deve ser usado para evitar a formação de coque sobre o catalisador (ARMOR, 1999). Em plantas industriais que tem como entrada o gás natural, utiliza-se uma proporção de H₂O/CH₄ entre 2,5 e 3,0 (ROH, *et al.*, 2002).

Apesar de ser a rota mais empregada industrialmente, esta possui a desvantagem de apresentar grandes despesas energéticas, uma vez que seu conjunto de reações é globalmente endotérmico. Desta forma, são necessárias altas

temperaturas e pressões para se obter um alto teor de conversão de metano. Além de que, a necessidade de operação do sistema a tais temperaturas levam a desativação do catalisador por sinterização (queda da atividade catalítica por diminuição da área específica) ou pela formação de coque (deposição de carbono na superfície do catalisador), pois o catalisador passa a desencadear reações paralelas de formação de carbono, como a reação de decomposição do metano (Equação 4), a qual se deposita na superfície do catalisador (TRIMM, 1997).

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$$

Equação 4

2.1.3 Reforma seca do metano

Essa reação tem boas implicações para o ambiente, uma vez que ambos os gases, CH₄ e CO₂, são contribuintes para o efeito estufa. Também são dois dos materiais mais abundantes que possuem carbono. Sendo assim, a conversão desses dois materiais em gás de síntese pode não só reduzir a emissão de CO₂ e CH₄ na atmosfera como também satisfazer muitos processos de síntese na indústria química (REZAEI *et al.*, 2009).

A reforma de metano com CO₂, também conhecida como reforma seca de metano, é uma via eficaz na produção de gás de síntese. Esta reação tem alta seletividade em relação ao CO e uma proporção de H₂/CO próxima de 1 (VERYKIOS, 2003). Segundo Pacífico e colaboradores (2004), a reação global de reforma do metano é altamente endotérmica, requerendo baixas pressões, mas altas temperaturas, segundo a Equação 5.

 $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ $\Delta H^{\circ}_{298} = 247,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ Equação 5

Todavia, esta apresenta formação significativa de carbono, que pode acabar desativando o catalisador. Estudos demonstram que a reação descrita na Equação 5, pode ser constituída de outras duas reações, descritas nas Equações 6 e 7 (EDWADS *et al.*, 1995). Numa situação ideal, o carbono a ser formado na Equação 6 deveria ser parcialmente consumido na reação reversa da Equação 7 e, em menor escala, o hidrogênio seria consumido pelo gás carbônico, gerando água e CO (Equação 9). Esta última reação pode ter papel fundamental na retirada do coque, porém no contexto da

reação, o vapor é quase sempre formado via reação reversa da reação de deslocamento gás-água (Equação 8).

$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$	ΔH° ₂₉₈ = 75,0 kJ.mol ⁻¹	Equação 6
$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	ΔH° ₂₉₈ = -171,0 kJ.mol ⁻¹	Equação 7
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	ΔH° ₂₉₈ = 131,0 kJ.mol ⁻¹	Equação 8
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	ΔH° ₂₉₈ = -41,2 kJ.mol ⁻¹	Equação 9

Caso a reação 6 seja mais rápida do que a taxa de remoção de carbono, haverá acúmulo de coque, com possível desativação do catalisador e bloqueio do reator pelo coque depositado, sendo assim, a quantidade de coque cresce gradativamente, impossibilitando a movimentação dos reagentes. A equação 7 é favorecida por temperaturas reduzidas e, conjuntamente com a equação 6, pode gerar carbono. Portanto, o catalisador que mais se adequa a esta reação seria aquele que não somente acelerasse a reação, mas também evitasse a formação de água e materiais carbonáceos. Ao se trabalhar com a reforma seca do metano, o coque tende a ser gerado principalmente ao se empregar suportes ácidos. Dependendo de fatores como tempo de reação, condições de temperatura e proporção de CH₄/CO₂ na alimentação, vários tipos de coque podem ser gerados (MURAZA *et al.*, 2015).

Ao se estudar a influência do suporte na atividade catalítica da reação de reforma seca do metano, Nakamura e colaboradores (1994) observaram ao trabalhar com Rh em suportes de SiO₂, MgO, Al₂O₃, TiO₂ e K/SiO₂ que a atividade específica foi muito influenciada pela natureza do suporte. Sendo assim, o papel desenvolvido pelo suporte na atividade foi o de acelerar a dissociação de CO₂. Para evitar a desativação por formação de coque sobre o catalisador, deve-se empregar catalisadores de alta estabilidade (HOU *et al.*, 2006). Embora catalisadores a base de metais nobres como Pt e Pd estejam menos sujeitos a deposição de coque, eles apresentam alto custo (LAOSIRIPOJANA *et al.*, 2005). Por isso, procura-se melhorar as propriedades do catalisador níquel, usado como catalisador industrial, ativo e de custo reduzido. O catalisador precisa ser estável em altas pressões e temperaturas e ter resistência mecânica sem que ocorra a sinterização (LISBOA, 2005).

A sinterização é prejudicial ao catalisador, por aglomerar suas partículas, diminuindo a área específica do mesmo e, portanto, reduzindo sua atividade catalítica

e segundo Jeong e colaboradores (2006), fortes interações entre suporte e metal reduzem a sinterização do catalisador. Guo e colaboradores (2017) estudaram a influência da temperatura na sinterização da mistura ZrO₂-Y₂O₃, utilizando temperaturas entre 500 e 1200 °C, observando que, a densidade da estrutura tem pouco aumento até 900 °C, intensificando entre 1000 e 1100 °C. Uma fase tetragonal estável é de interesse para a atividade catalítica, por apresentar alta estabilidade térmica, evitando a sinterização, e consequentemente, a desativação do catalisador (DESTRO, 2012).

2.3 Formação de coque

Metais como Ni, Fe, Co, etc., mostraram ser mesmo úteis para a reforma seca do metano, especialmente por ter atividade alta e baixo custo (GALLUCCI *et al.*, 2008). Porém, a desativação do catalisador é rápida, com geração de carbono sobre a superfície de catalisadores de níquel, durante a reação CH₄/CO₂ (VERYKIOS, 2002). Segundo Alves (2014), pode-se definir os mecanismos de desativação de catalisadores como: envenenamento, deposição, degradação térmica, transporte da fase ativa pela formação de compostos voláteis, reações indesejadas e atrito. Em reações como a reforma seca do metano, um dos maiores problemas a ser minimizado é a deposição de carbono sobre o catalisador. Sendo uma reação que ocorre em altas temperaturas, entre 600 a 800 °C, os catalisadores a serem empregados na reação devem possuir alta estabilidade térmica, evitando degradação por altas temperaturas e que partículas da fase ativa não sinterizem (ALVES, 2014).

A deposição de coque sobre a superfície do material catalítico é um dos fatores principais para a desativação do material na reforma de metano. As altas temperaturas empregadas favorecem a formação de carbono, através das reações de Boudouard e da decomposição direta do metano (TRIMM, 1997). A formação do coque, que se deposita sobre a superfície do catalisador, tem relação com os seguintes fatores (SILVA, 2018):

- A dispersão sobre o suporte;
- a duração da reação;
- o metal utilizado;
- a temperatura de reação;

• a taxa de ativação do CO₂.

Um dos fatores determinantes na desativação do catalisador é a morfologia do carbono formado em sua superfície (PAKHARE & SPIVEY, 2014). Ao se depositar, o coque formado tem várias formas de ação sobre a superfície do catalisador, sendo algumas delas (ARGYLE & BARTHOLOMEW, 2015):

- Formação de uma monocamada adsorvida quimicamente ou de multicamadas adsorvidas fisicamente, impedindo o acesso de reagentes à superfície catalítica;
- Desativar o catalisador através de encapsulamento das partículas de metal ativo;
- Conectar poros de diferentes dimensões, fazendo com que cristalitos dentro dos poros fiquem inacessíveis ao reagente.

A temperaturas superiores a 650 °C, o carbono induz a formação de material carbonáceo intermediário, que se depositam sobre o catalisador, o encapsulam uma partícula metálica, impedindo o acesso de reagentes ao meio catalítico (BERROCAL, 2005). A Figura 2 evidencia este processo. Em casos extremos, pode ocorrer a fratura do suporte, desintegrando os *pellets* do catalisador, pela formação de carbono filamentoso (TRIMM, 1997).



Figura 2: Ilustração da incrustação, encapsulamento dos cristais e bloqueio de poros (Adaptada de: BARTHOLOMEW, 2001).

Estudos sobre o carbono depositado mostram que há dois tipos de matérias carbonáceos, sendo (BERROCAL, 2005):

- C_α, espécie altamente reativa, provavelmente constituída de átomos de carbono, sendo que muitos são gaseificados ou convertidos em outra espécie de carbono;
- C_β, menos reativa gerada por polimerização ou rearranjo de C_α. Esta espécie pode se gaseificar, encapsular o metal na superfície ou ainda se dissolver dentre os cristais do metal e precipitar entre o metal e o suporte.

O C_β tem como consequência a formação de carbono filamentoso (*whiskers*), que acabam por deslocar os cristais de metal da superfície, gerando, inicialmente, maior exposição dos sítios ativos (CHEN, 1997). O crescimento exacerbado dos filamentos fragmenta o catalisador, gerando perda da área ativa e bloqueio do leito reacional (TRIMM, 1997). Pode-se evitar a diminuição da atividade do catalisador, ao se inibir a nucleação do carbono. Freni e colaboradores (2003) estudaram catalisadores de níquel e cobalto suportados em óxido de magnésio, aplicando-os na reforma de etanol, observando que, um suporte de caráter básico para o catalisador de níquel contribui para um acúmulo de carga eletrônica no metal, inibindo a reatividade do mesmo para a dissociação do CO, gerando forte interação entre os átomos de níquel e do oxigênio adsorvido. Bellido e colaboradores (2009) observaram deposição de coque praticamente zero ao estudar reforma de etanol utilizando o catalisador Ni/Y₂O₃-ZrO₂. A Figura 3 demonstra o processo de deposição de coque.

2.4 Catalisadores da reforma seca do metano

Em atmosferas redutoras, a estabilidade de metais diminui com a redução de seu ponto de fusão, por exemplo, segundo a ordem Ru > Ir > Rh > Pt > Pd > Ni > Cu (BARTHOLOMEW, 2001). Porém, a estabilidade pode ser afetada pela interação entre o metal e o suporte utilizado. Bem como promotores ou impurezas podem interferir no processo de sinterização, modificando a mobilidade do átomo metálico no suporte (ALVES, 2014).



Formação de whiskers

Figura 3: Esquema da formação de coque sobre a superfície do catalisador de níquel na reação de reforma do metano (*Adaptada de:* TRIMM, 1997).

Catalisadores de níquel vem sendo estudados por sua alta reatividade na reforma seca do metano, e pelo seu baixo custo (EDWARDS *et al.*, 1995). Entretanto, a grande deposição de carbono no leito catalítico tem sido um problema ao se utilizar este catalisador. Existem meios de diminuir a formação de carbono sobre a superfície do catalisador, entre elas, o controle do tamanho de partícula, uma vez que, a formação de carbono é favorecida em partículas maiores (FERREIRA, 2010). Xiancai e colaboradores (2005) estudaram catalisadores de níquel usando como suporte BaTiO₃, modificados ou não com La₂O₃, para a reforma seca do metano e obtiveram a conclusão que a adição de La₂O₃ pode impossibilitar a agregação de Ni⁰ e consequentemente, diminuir o conjunto de tamanho das partículas, reduzindo, portanto, a deposição de carbono. Han e colaboradores (2017), trabalharam com o efeito de tamanho de partícula na reforma seca de metano a partir de catalisadores de níquel suportados em sílica (SiO₂), formando-se partículas de 2,6, 5,2, 9,0 e 17,3 nm. Han observou que as partículas menores (2,6 nm), são capazes de chega a ter até 4,1 vezes a rotatividade de moléculas em seus sítios, quando comparada às partículas de 17,3 nm. Han também observou a

eficiência ao se adicionar outros metais a superfície da sílica. Ao se adicionar Al_2O_3 e MgO, pode-se observar que se aumentou a rotatividade de moléculas nos sítios ativos, enquanto a zircônia (ZrO₂) teve efeito similar à da sílica. Na Figura 4 estão exemplos de propriedades de suportes óxidos comuns e carbono:

Suporte	Fases cristalográficas	Propriedades	Aplicações
Al ₂ O ₃	Principalmente $\alpha e \gamma$	 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.

Figura 4: Propriedade de suportes comuns (*Adaptada de:* DEUTSCHMANN *et al.,* 2009).

As propriedades da zircônia podem ser otimizadas ao se dopar o material com Y e/ou Ca, modificando a estrutura cristalina da zircônia, aumentando sua área específica (BELLIDO *et al.*, 2009). Já Li e colaboradores (2016) estudaram a adição de óxido de ítrio (Y₂O₃) ao suporte de alumina (Al₂O₃), para catalisadores de níquel na reforma seca do metano, utilizando-se diferentes técnicas de impregnação dos catalisadores. Na catálise do níquel, a adição de óxido de ítrio se mostrou promissora, aumentando a atividade inicial do catalisador e também sua estabilidade. A conversão utilizando-se Ni/Al₂O₃ girou em torno de 70%, enquanto utilizando-se o catalisador com adição ao suporte de ítrio (Ni/Y-Al₂O₃), a conversão atingiu o patamar de 90%. Os catalisadores foram preparados por dois métodos diferentes, o método de impregnação sequencial e coimpregnação. Na primeira metodologia de impregnação, obteve-se melhores resultados, tendo-se melhor estabilidade do catalisador e menor desativação, quando comparado ao método de co-impregnação. Obteve-se também maior quantidade de sítios básicos (cerca de 40% a mais) e partículas menores, entre 8 a 9 nm, e pouca ou nenhuma deposição de carbono. Este estudo mostra que o método de produção do catalisador tem grande influência nas propriedades finais do mesmo.

2.5 Óxido de zircônio

O óxido de zircônio (ZrO₂), também chamado zircônia, possui arranjo estrutural similar à de variações da fluorita (CaF₂, SrF₂, PbF₂, ThF₂), caracterizados pelo surgimento de ânions com menos carga elétrica quando comparados aos cátions, caracterizando, portanto, o efeito Fenkel (BELLIDO, 2008). O ZrO₂ possui ponto de fusão alto, cerca de 2700 °C, com boas propriedades mecânicas e alta resistência a ataques de ácidos e bases, além de acidez de Lewis e Brønsted fracas (BERROCAL, 2005). A temperatura de calcinação também é um fator importante nos materiais do tipo ZrO₂ (ENRÍQUEZ *et al.*, 2009). A zircônia suporta altas temperaturas, acima dos 700 °C, ideal para a utilização na reforma seca do metano (ALVES, 2014). A zircônia também é utilizada em reação de hidrodessulfurização, síntese de Fischer-Tropsch e síntese de metanol, ambos atuando como suporte (JUNG *et al.*, 2000). Enríquez e colaboradores (2009) observaram, que a temperatura de calcinação da zircônia está atrelada às propriedades físico-químicas do suporte sintetizado, e que, as características de textura, estruturais e ácidas do óxido se mostram ideais para a reação de n-hexano entre 400 °C e 600 °C.

O óxido de zircônio apresenta estrutura heptacoordenada em relação aos átomos metálicos, caracterizando sua forma monoclínica (COTTON *et al.*, 1996). Este óxido apresenta várias fases, dependendo da temperatura, efeito conhecido como polimorfismo. Dentre as fases estão a monoclínica (m-ZrO₂), tetragonal (t-ZrO₂) e cúbica (c-ZrO₂), como disposto na Figura 5. A primeira (m-ZrO₂), apresenta estabilidade térmica até 1170 °C; a tetragonal é estável no patamar entre 1170 °C e 2370 °C; a terceira fase, a cúbica, tem sua estabilidade no patamar entre 2370 °C e 2680 °C (GAO, 2002). O polimorfismo tem alta influência do método de preparação do material (RENDTORFF, 2009). Os átomos de oxigênio, na fase tetragonal, se movem, deslocando-se de sua posição original, gerando uma distorção na subcamada.



Figura 5: Representação das espécies polimórficas do óxido de zircônio: a) cúbico; b) tetragonal; c) monoclínico (*Adaptada de:* HANNINK *et al.*, 2000).

A zircônia apresenta boa estabilidade térmica e grande condutividade iônica, graças a presença de vacâncias de oxigênio (GUARIDO, 2007). O íon Zr⁴⁺ pode ser parcialmente substituído por íons di ou trivalentes (M²⁺ ou M³⁺), gerando um desbalanceamento de cargas na rede cristalina da zircônia, resultando na expulsão de íons O²⁻, formando então a chamada vacância de oxigênio (ALVES, 2014). Uma maior quantidade de vacâncias aumenta a mobilidade iônica do oxigênio (BELLIDO, 2008) e, consequentemente, aumento da condutividade iônica em relação à zircônia pura (CAPRONI, 2007). Estudos demonstram que modificações na zircônia facilitam a ativação do gás oxigênio, gerando espécies O²⁻ e O⁻, auxiliando a oxidação de hidrocarbonetos (PROFETI *et al.*, 2012). As vacâncias são evidenciadas na Figura 6.



Figura 6: Fórmula estrutural da zircônia estabilizada por óxido de ítrio (Adaptada de:

BISPO, 2015).

2.6 Preparo de catalisadores

O grau de seletividade do catalisador a ser preparado, bem como a atividade do mesmo, está diretamente relacionada à quantidade de sítios ativos disponíveis para a reação (TROVARELLI *et al.*, 2001). Portanto, a metodologia de preparo dos catalisadores a serem utilizados na reforma seca do metano tem alto impacto nas suas características finais, uma vez que a conversão dos reagentes ocorre nos sítios ativos, distribuídos pela superfície do catalisador.

Catalisadores no estado sólido, e tendo a via úmida como metodologia de preparo, são amplamente utilizados na síntese de óxidos mistos (ANDRADE, 2012). Geralmente, a metodologia utilizada para uma reação em fase sólida é mistura de grãos finos e uniformes em sua granulometria, com o objetivo de se obter um material homogêneo. Todavia, a homogeneização mecânica dificulta a obtenção de propriedades químicas e físicas adequadas (SCHNETTLER *et al.*, 1968). Isto acontece por causa da dificuldade de se difundir homogeneamente as espécies químicas (KINGERY *et al.*, 1976). Os métodos por via úmida utilizam baixas temperaturas e seu produto resultante apresenta alta pureza, sendo assim, melhor alternativa que os métodos de coprecipitação, sol-gel e o método de precursores poliméricos (ou de Pechini,) dentre outros.

2.7 Método de Pechini

O método de Pechini, também chamado de método de polimerização em uma etapa, foi proposto em 1967 por Magio Pechini e, desde então, tem sido modificado para se adequar à produção de vários materiais (MARCOS & GOUVÊA, 2004). O método se tornou popular na produção de perovskita objetivando eletrodos magnéticos hidrodinâmicos em 1970, sendo amplamente utilizado na síntese de óxidos mistos (LESSING, 1989).

Guo e colaboradores (2019) estudaram a síntese de La₂CaB₈O₁₆:Eu³⁺ sintetizado pelo método sol-gel de Pechini. A análise de fases evidencia que o La₂CaB₈O₁₆:Eu³⁺ tem

a mesma estrutura do cristal de La₂CaB₈O₁₆, fazendo de Pechini um bom método de preparo do complexo La₂CaB₈O₁₆:Eu³⁺.

Shin e colaboradores (2017) estudaram comparativamente a metodologia de síntese de catalisadores para a reforma seca de metano, a base de níquel suportado em zircônia e alumina (Ni/ZrO₂-Al₂O₃), sendo preparados por três vias:

- Modificações no método de Pechini, sendo utilizados ácido cítrico como agente quelante e etilenoglicol como agente ligante;
- II. Método da hidrólise de uréia, sendo usados oxicloreto de zircônia e nitrato de alumínio como metais precursores;
- III. Metodologia de mistura física, sendo usados os óxidos metálicos de alumínio e zircônio, misturados e calcinados a 500 °C durante 6 horas em ar atmosférico.

A reação de reforma seca do metano foi efetuada em reator de leito fixo e sobre a temperatura de 700 °C e pressão atmosférica, observando-se que o método de síntese do catalisador tem influência sobre sua atividade, sendo que o catalisador preparado pelo método de Pechini apresentou maior estabilidade nas condições estudadas, e ainda obteve maior resistência à formação de coque, quando comparado aos catalisadores das metodologias de hidrólise de ureia e mistura física, provavelmente gerada pela maior dissociação de CO₂ do catalisador. O objetivo do método de precursores poliméricos é produzir materiais dielétricos de alta pureza, com composição bem definida e no formato de finos (CICILLINI, 2006). Bem como, são características adequadas na preparação de cu-Ce-Co para oxidação seletiva de etilbenzeno, obtendo bons resultados, como o tamanho de partículas entre 3,6 e 9,5 nm.

Materiais nanométricos tem sua utilidade e características principais extremamente atreladas ao seu formato e tamanho (ZINATLOO-AJABSHI & SALAVATI-NIASARI, 2017). Recentemente, tem sido dada grande atenção na produção e controle de tamanho e forma dos materiais nanométricos (BESHKAR *et al.*, 2015). Segundo Zinatloo-Ajabshi e colaboradores (2017), o método de Pechini é uma metodologia prática, confiável e de baixo custo para controlar a forma de nanopartículas. Segundo

Yashima (1991), o método de percursores poliméricos possui variados benefícios no processamento de pós-cerâmicos, por exemplo, o controle de forma precisa da estequiometria, e a uniformidade e homogeneidade da mistura a nível molecular. O método possui boa eficácia na obtenção de compostos inorgânicos e se baseia na habilidade de alguns ácidos orgânicos de formarem quelatos ácidos polibásicos (ANDRADE, 2012). Ao entrar em contato com um álcool polihidroxi, como por exemplo o etilenoglicol, os quelatos, sob agitação e moderada temperatura, passam por uma poliesterificação, uma reação de condensação gerando a formação de um sal homogêneo onde, na matriz orgânica, encontra-se distribuídos de maneira uniforme íons metálicos (CÂMARA, 2004). Com o objetivo de remover o excesso de solvente, aquece-se a matriz orgânica, obtendo-se uma resina polimérica de alta viscosidade. Isso gera fortes interações de coordenação associadas ao complexo, de maneira que os íons metálicos continuem no mesmo locus na matriz orgânica, mantendo a distribuição homogênea a nível molecular. Ao se calcinar a resina em temperaturas baixas (300 a 400 °C), produz-se óxidos particulados finos dentro da estequiometria desejada, porém degradando-se o polímero (LESSING, 1989). Anderson e colaboradores (1987), observa que, o processo como um todo se embasa na distribuição uniforme dos cátions pela rede estrutural do polímero, tendo em vista que há pouca segregação dos cátions presentes, dificultada pelo aumento da viscosidade do sistema. Sendo assim, os cátions são aprisionados, a partir da diminuição da mobilidade dos mesmos dentro do polímero. Os cátions em solução podem se apresentar de diversos tipos, bem como nitratos, cloretos, oxalatos, acetatos ou hidróxidos, adicionados à solução aquosa do ácido.

O material pode estar sujeito a expansão por aprisionamento de gases, água, dióxido de carbono e monóxido de carbono (CÂMARA, 2004), sendo que o resultado da pirólise é um material semicarbonizado, preto, mostrando retículos macroscópicos.

Uma das desvantagens do Método de Precursores Poliméricos é a perda de massa (LEITE *et al.*, 1995). Assim, a decomposição da matéria orgânica presente durante a calcinação, pode levar a formação de aglomerados parcialmente sinterizados, ou seja, o controle da decomposição térmica é necessário para otimizar o processo (LEITE *et al.*, 1995). A Figura 7, evidencia o método desenvolvido por Pechini.

O método apresenta grande versatilidade na obtenção de diversos óxidos com diferentes estruturas com simples ajuste de variáveis (CÂMARA, 2004). Lucena e colaboradores (2013), sintetizaram a perovskita SrSnO₃ através de duas modificações do método de Pechini, uma utilizando SnCl₂ e outra Sn⁰ (Estanho metálico), observando que a utilização de estanho metálico acelerou o processo e ainda utilizando apenas uma etapa. Costa e colaboradores (2018) utilizou a mesma metodologia descrita para avaliar a síntese do espinélio Mg₂SnO₄, obtendo também redução do tempo de produção, alto grau de pureza do material e ainda boa cristalinidade.

Variações dos parâmetros da metodologia de Pechini tem sido utilizadas para modificar as propriedades dos catalisadores, como a natureza dos agentes quelantes, os polimerizantes empregados e a proporção entre agente quelante e agente ligante ou polimerizante (NATIVIDADE, 2017).



Figura 7: Método de Precursores Poliméricos.

É possível fazer diversas modificações na metodologia de Pechini nos ácidos utilizados para a quelação. Zinatloo-Ajabshi e Salavati-Niasari (2017) produziram com eficácia nanopartículas de Nd₂Zr₂O₇, utilizando ácido succínico como agente quelante e e 1,2-proanodiol (etilenoglicol) como agente ligante, obtendo teores de degradação fotocatalítica do corante Negro de Eriocromo T entre 84 e 88 %. Já Yang e colaboradores (2017) produziram o surfactante MAPEG-OSO₃Na a partir de uma rede polimérica de

ácido succínico e etilenoglicol observando pelo espectro de FTIR (Espectrômetro no Infravermelho com Transformada de Fourier) que o polímero se formou corretamente, ao apresentar as bandas de adsorção 1639 cm⁻¹, relacionadas a vibrações C=C, e 1724 cm⁻¹, relacionada às vibrações C=O, referente à produtos de esterificação.

Zhang e colaboradores (2003) usaram três modificações nos agentes quelantes e ligantes na polimerização de Pechini, para sintetizar a nanoestrutura cúbica de (ZrO₂)_{0.85}(RO_{1.5})_{0.15} (R = Sc, Y), sendo estas:

- I. Álcool polivinílico e nitratos;
- II. Polietilenoglicol e ácido nítrico;
- III. Etilenoglicol e ácido cítrico.

Em todas as modificações utilizou-se nitratos dos íons metálicos Zr, Y e Sc, como fonte de cátions para a quelação. Pode-se observar, que o gel obtido pela modificação III apresentou maior estabilidade térmica, indício de aumento de eficiência ao se imobilizar complexos metálicos em uma rede polimérica. Sendo assim, o composto apresentou maior homogeneidade química em suas espécies, quando comparado às modificações I e II.

Pode-se também substituir ácido cítrico, pelo EDTA (ácido 0 etilenodiaminotetracético), que possui uma temperatura maior de degradação (NATIVIDADE, 2017). Monteiro e colaboradores (2018) sintetizaram o BiFeO₃ a partir de EDTA como quelante e etilenoglicol, com o objetivo de degradar fotocatalíticamente o corante amarelo de tartrazina, por fotocatálise heterogênea e puderam observar a formação no catalisador de corpos cavernosos irregulares com alta porosidade, relacionados à rápida liberação de gases de combustão, como pode ser visto na Figura 8. Resultado similar foi encontrado por Pine e colaboradores (2007) ao se estudar a produção de poluentes na combustão do nitrato de glicina, observando a liberação de NO, NO₂, CO, CO₂, $e H_2O$, e produtos com estrutura microporosa foram formados.

Figura 8: MEV realizado nas amostras de BiFeO₃ em ampliações de a) 500x, b) 1000x, c) 5000x e d) 10000 (MONTEIRO *et al.*, 2018).

Motta e colaboradores (2008) estudaram comparativamente a síntese de YBa₂Cu₃O_{7-x}, por Pechini, utilizando etilenoglicol como agente ligante e ácidos tartárico, cítrico e EDTA como agente quelante e, uma vez que, pelo método tradicional, a síntese de YBa₂Cu₃O_{7-x} é trabalhosa devido a impurezas no produto final, geradas pela formação de fases secundárias. Observou-se que, a reação utilizando-se EDTA como agente quelante teve menor formação da fase secundária, BaCO₃. Segundo os autores, a degradação térmica a temperaturas mais elevadas que os demais ligantes levaram a um maior período de homogeneidade no início do processo de aquecimento, desfavorecendo a formação da fase secundária. Ainda assim, o sistema de EDTA produziu tamanhos maiores de partícula, podendo indicar que as ramificações do polímero podem influenciar na morfologia do catalisador preparado. Sendo assim, a estrutura do polímero utilizado durante o preparo do catalisador pelo método de pechini tem substancial influência em suas características finais.

2.8 Estrutura sol-gel

O estudo químico da produção de materiais sol-gel se iniciou na condensação de alcóxidos metálicos, ocorrendo também entre espécies metálicas hidratas. Os alcóxidos se ligam a uma carga positiva e metálica, formando assim a estrutura chamada de quelato, servindo, portanto, como agente quelante. A estrutura de um alcóxido está disposta na Figura 9.

Figura 9: Estrutura de um alcóxido.

Alguns dos principais exemplos de sol-gel são baseados em metais de transição, como os átomos de titânio e zircônio ou elementos leves do bloco de subnível p, como Alumínio e Silício (DANKS et al., 2016). Pode-se preparar uma grande variedade de alcóxidos metálicos (ou quelatos), dependendo da espécie metálica e seu comportamento. Muitos quelatos monometálicos, também chamado de monodentado, foram preparados com sucesso, inclusive quelatos bi (JONES et al., 1956) e tri (MEHROTRA & AGGRAWAL, 1985) metálicos, também chamados de bidentados ou tridentados, respectivamente. Livage e colaboradores (1988) desenvolveu um modelo de cargas parciais, capaz de evidenciar como a diferença de eletronegatividade entre os átomos de oxigênio e do metal interfere no caráter iônico da ligação entre os mesmos. Outra característica importante é o efeito de "doação" de elétrons por efeito de hiperconjulgação de nuvens eletrônicas, característico de grupos alquílicos e benzílicos na estabilidade dos grupamentos alcóxido. As duas propriedades citadas norteiam a estrutura do sol-gel, interferindo na velocidade de condensação e hidrólise, e ainda no grau de polimerização (DANKS et al., 2016). Outros fatores importantes são os físicos, dos quais influenciam na acomodação do sol-gel, como a viscosidade e a volatilidade do polímero final (GUGLIELMI & CARTURAN, 2018). A quantidade de grupos funcionais presentes também pode influenciar no catalisador obtido. Mohassel e colaboradores (2018) observaram que a quantidade de grupos carboxila presente na estrutura do ácido precursor influencia no agrupamento e no tamanho de partícula, ao estudar, comparativamente, a síntese de Gd₂CoMnO₆ pelo método de Pechini, utilizando os ácidos succínico, maleico e cítrico na formação dos álcoxidos metálicos, sendo que, ao se aumentar a quantidade de carboxilas na estrutura do ácido quelante, se diminuíam o tamanho de partícula e o grau de agregação das mesmas.

Foram escolhidos alguns agentes quelantes no preparo dos precursores poliméricos, sendo estes, dispostos na Figura 10:

Figura 10: Ácidos precursores, sendo a) ácido oxálico, b) ácido succínico, c) ácido tartárico, d) ácido málico e) ácido cítrico e f) EDTA.

• Ácido oxálico:

É um agente quelante bidentado, e sua molécula é bastante curta para formar um composto quelato coordenado em estrutura de anel com o íon metálico. Isso gera tensão na cadeia, formando, portanto, uma estrutura linear. Relata-se que o ácido como complexante é melhor do que o tradicional ácido cítrico monofuncional (DANKS *et al.*, 2016);

• Ácido succínico:

A estrutura deste ácido possui duas carboxilas, gerando grande volume na cadeia e impedindo a formação de anéis por causa da tensão gerada. O ácido succínico apresenta boa complexação, formando quelatos bidentados estáveis com metais como a zircônia e o neodímio (ZINATLOO-AJABSHIR & SALAVATI-NIASARI, 2017);

• Ácido tartárico:

O ácido tartárico por sua vez, possui quatro posições de formação de quelatos, sendo estas as hidroxilas secundárias e os ácidos carboxílicos terminais. Essas características ajudam na estabilidade da molécula de polímero, aumentando sua solubilidade (MOTTA *et al.*, 2008);

• Ácido málico:

Na estrutura do ácido málico há três sítios de quelação, onde se encontra uma hidroxila primária e os dois ácidos carboxílicos nas pontas da cadeia. Petrov e colaboradores (2010) sintetizaram SmAlO₃ de estrutura nanocristalina pelo método de Pechini, utilizando-se de ácido málico como agente quelante. Obteve redução significativa na temperatura de preparo do aluminato de samário, reduzida de 1650 °C pelo método de reação em estado sólido, para 950 °C, utilizando o método de polimerização em uma etapa;

• Ácido cítrico:

O ácido cítrico, por sua vez, possui três grupos COOH, e um grupamento álcool, ligado a um carbono terciário. É parte do método tradicional desenvolvido por Pechini. O ácido cítrico já foi explorado em maior quantidade, quando se comparado aos estudos de outros agentes quelantes. Por exemplo, Ghiasi e colaboradores (2013) estudaram a proporção de ácido cítrico no preparo das perovskitas LaMnO₃ e LaCoO₃ pelo método de Pechini, nas proporções de 0.0, 1.0, 2.5 e 5.0 vezes o número total de moles dos nitratos metálicos, observando que, ao ultrapassar a quantidade equimolar de ácido cítrico e nitrato, houve deteriorização da perovskita durante a fase de formação, separando as fases em carbonatos e óxidos metálicos.

• Ácido etilenodiaminotetracético ou EDTA:

A molécula de EDTA é hexadentada, possuindo, portanto, seis sítios disponíveis em sua estrutura para se ligar a íons metálicos, sendo quatro grupos carboxílicos e dois grupos amino, cada um dos últimos com um par de elétrons desemparelhados. As moléculas de EDTA tem grande habilidade em formar soluções estáveis e seus quatro ácidos carboxílicos são capazes de reagir com grande quantidade de etilenoglicol (MOTTA *et al.*, 2008), formando assim, polímeros de cadeias ramificadas e complexas.

2.9 Metodologia de polimerização em uma etapa

Existem várias técnicas de síntese de catalisadores, e deve-se escolher atentamente a técnica a ser empregada, já que a técnica tem ampla interferência nas características do catalisador, como tamanho de partículas, atividade catalítica, superfície do material, dentre outros. Na literatura, as técnicas mais empregadas são a de polimerização, co-precipitação e impregnação (SCHMAL, 2011). A polimerização em uma etapa é uma modificação da metodologia de Pechini, e visa sintetizar o catalisador metal/suporte em uma única etapa, utilizando-se da afinidade química das espécies. Nessa técnica, uma resina polimérica é formada usando um agente quelante, um agente ligante e cátions de interesse distribuídos na matriz. Sais orgânicos em proporções determinadas são adicionadas ao ácido cítrico, formando complexos estáveis. Posteriomente, adiciona-se um agente ligante, um álcool polihidroxilado, geralmente etilenoglicol, polimerizando-se sob feito de aquecimento (PERDOMO, 2015). Os cátions se fixam na matriz polimérica, impedindo a segregação e precipitação dos mesmos (SILVA, 2018). Isto favorece a formação de óxidos mistos, com maior controle da estequiometria da reação (PERDOMO, 2015).

Diante do que foi exposto, é possível afirmar que as modificações na metodologia de Pechini podem contribuir de diversas formas para as características morfológicas finais do catalisador. Porém, ainda são poucos os estudos comparativos na literatura sobre a utilização de diferentes ácidos na produção dos polímeros precursores para a metodologia de Pechini. O objetivo de estudo deste trabalho, portanto, é avaliar as propriedades de um mesmo catalisador, às mesmas proporções estequiométricas, variando-se o precursor polimérico, e observar criticamente suas características e comportamentos.

3. Materiais e métodos

3.1 Síntese do catalisador

Preparou-se os catalisadores através de uma variante da metodologia de Pechini, chamada polimerização em uma etapa, utilizando-se de vários ácidos como agentes quelantes na produção dos precursores poliméricos (SILVA, 2018), sendo estes: Ácido oxálico (Êxodo, 99,5 %); Ácido succínico (Synth, 99,4 %); Ácido tartárico (Neon, 98,5 %); Ácido málico (Próquimio, 99,8 %); Ácido cítrico (Synth, 99,5 %); EDTA (Sigma, 99,4 %).

Inicialmente, dissolve-se cada um dos ácidos e nitratos de níquel (Dinâmica, 98%), zircônio (Aldrich, 99,0 %) e ítrio (Dinâmica, 98,0 %) em água, separadamente. Para a formação do suporte YSZ ($ZrO_2-Y_2O_3$), a proporção de Y_2O_3 em ZrO_2 é de 8% em massa. Já a proporção de Ni para YSZ foi ajustada para 2:3, composição amplamente utilizada na síntese do catalisador Ni/ZrO₂-Y₂O₃ (MORI et al., 2003). O valor de pH das respectivas soluções de ácido foi corrigido para cada uma das amostras, utilizando-se hidróxido de amônio (Vetec, 30%), afim de se desprotonar os ácidos, para os valores de pH igual a: 7, para o ácido tartárico; 8, para os ácidos oxálico, succínico e málico; 9, para o ácido cítrico; e 12, para o EDTA. A seguir, a solução foi aquecida em chapa de aquecimento e mantida a temperatura constante de 60 °C. Misturou-se as soluções de cada respectivo ácido com a solução dos nitratos sob agitação, e, ao final, adicionou-se o agente ligante, etilenoglicol (Dinâmica, 99,5 %). A proporção utilizada foi de 3 mol de agente quelante para cada mol de cátions presentes em solução. A proporção entre ácidos (agente quelante) e etilenoglicol (agente ligante) foi mantida em 3:2 em massa (NATIVIDADE, 2017). Por 15 minutos, manteve-se a solução a 60 °C, afim de se formar o polímero, agitada e aquecida em chapa de aquecimento. Ao término da síntese, a solução foi levada a banho de areia a 130 °C por 72 horas, para que se evaporasse toda a água da solução. O material resultante foi levado à mufla para calcinação a 750 °C por 2 horas, em taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. O procedimento pode ser observado na Figura 11.


Figura 11: Fluxograma de preparo de NiO/ZrO₂-Y₂O₃ (Adaptada: SILVA, 2018).

Os catalisadores foram nomeados de acordo com o ácido precursor, sendo: ONiYSZ para o ácido oxálico; SNiYSZ para o ácido succínico; TNiYSZ para o ácido tartárico; MNiYSZ para o ácido málico; CNiYSZ para o ácido cítrico e ENiYSZ para o EDTA. A composição de todos os catalisadores foi de 5 % de teor de níquel em massa e 8 % molar de ítrio em zircônia, condição de melhor desempenho, observado por Bellido & Assaf (2009) ao preparar o mesmo catalisador em diferentes proporções e aplicá-los à reforma seca do metano.

3.2 Caracterização

Utilizou-se as seguintes técnicas análise termogravimétrica (TG), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios X (DRX), medida de área específica (BET), Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (TPR) e Redução na Superfície à Temperatura Programada (TPSR).

3.2.1 Difratometria de Raio X (DRX)

A difratometria de raio X, é empregada afim de se avaliar a estruturas cristalinas presentes no material. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del-Rei, utilizadas um difratômetro Rigaku, modelo MiniFlex 300/600, operando com radiação CuK α (λ = 0,154178 nm) com potência de 30 kV/10 mA. A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2°.min⁻¹, com varredura no intervalo de 5° a 80° (20) com escaneamento contínuo.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura possui grande relevância na caracterização de catalisadores, uma vez que fornece imagens da estrutura morfológica da superfície do material (SILVA, 2018).

Realizou-se a análise de MEV no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais, em microscópio eletrônico de varredura modelo FEG, com sistema de nanofabricação FIB – Quanta FEG 3D FEI. Com potência de 200 V a 30 kV, é constituído de microscópio dual com canhão de elétrons de emissão por efeito de campo, e resoluções de 0,8 nm para o feixe iônico e 10 nm para o feixe eletrônico. A distância focal varia entre 3mm e 99 mm com aumento de 24 a 800.000x em alto e baixo vácuo.

3.2.3 Medida da Área Específica (BET)

Fez-se as medidas de área específica dos pós realizadas no Instituto de Química de São Carlos (USP) por adsorção de N₂ num equipamento Quanta Chrome Nova modelo 1200, os resultados obtidos foram tratados pelo método BET, modelo BJH. Este método avalia o volume de gás N₂ adsorvido na superfície dos sólidos por interações físicas à baixa temperatura e pressão. Pode-se determinar o tamanho de médio de partícula e a área específica a partir da Equação 10:

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET}\rho}$$
 Equação 10

Sendo

- D_{BET}: diâmetro médio de partícula;
- S_{BET}: área específica;
- ρ: densidade teórica do espinélio.

A partir do BET é possível avaliar o tamanho de partículas, possibilitando estudar como ocorrem a evolução do tamanho médio de partículas, do formato de seus poros e a distribuição dos mesmos (SANTILLE & PULCINELLI, 1993).

3.2.4 Redução a temperatura programada (TPR-H₂)

A redução a temperatura programada (TPR) se objetiva identificar espécies redutíveis presentes nos catalisadores. O método tem como base a medição do consumo de H₂ relacionadas a redução de espécies oxidadas presentes no catalisador, sendo que estes estão sobre uma rampa de aquecimento controlado do sistema.

As medidas de TPR foram realizadas em equipamento Thermolab com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3), disposto na Figura 12, com detector de condutividade térmica (TCD), num reator de quartzo em formato "U", sob pressão atmosférica. Utilizou-se 100 mg de massa de catalisador nas análises, sendo as amostras submetidas a um fluxo de 2 % em volume de gás hidrogênio (H₂) diluído em nitrogênio (N₂), numa vazão de 30 mL.min⁻¹. A temperatura variou em 10 °C.min⁻¹, até atingir 1000 °C (NATIVIDADE, 2017). O consumo de hidrogênio foi avaliado no espectrômetro de massas, sendo realizada uma limpeza com gás argônio para avaliar a quantidade de hidrogênio consumido pelo catalisador.

3.2.5 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica compreende uma avaliação da variação de massa de um corpo de estudo em função da temperatura enquanto submetida a uma programação controlada. Tal técnica permite avaliar as perdas de massa durante a decomposição do precursor polimérico, dentre outras propriedades. As análises de TG foram feitas no laboratório de decomposição de polímeros da Universidade Federal de Minas Gerais, sendo utilizado um Shimadzu TGA-50. Os parâmetros utilizados para a análise foram:

- Atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL.min⁻¹;
- Rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹;
- Intervalo de temperaturas de 20 a 800 °C;
- 5 mg de amostra em cadinho de platina.



Figura 12: Thermolab com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3), conectado ao computador para coleta de dados (NATIVIDE, 2017).

3.2.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Técnicas de espectroscopia possibilitam a melhor compreensão dos catalisadores, sendo vital para o estudo. Esta técnica fornece informações sobre a estrutura molecular, em forma de espectros, resultado da incidência de radiação no material de estudo. A técnica é baseada na vibração dos átomos de uma molécula. Um espectro de infravermelho é obtido ao se fazer a passagem de radiação através de uma amostra, e determina qual a fração da radiação incidente é absorvida numa determinada frequência. Esta técnica é importante para elucidar a estrutura molecular de compostos orgânicos e inorgânicos (SCHMAL, 2011).

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Polímeros da Universidade Federal de Minas Gerais, sendo usado um espectrômetro FTIR modelo Nicolet 6700 Thermo Fisher Scientific, com 64 varreduras, na faixa espectral de 4000 a 675 cm⁻¹ e com resolução de 4 cm⁻¹.

3.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos se procederam a 750 °C e pressão atmosférica, em reator em "U" de leito fixo, sendo o reator e lã do leito, ambos de quartzo. A amostra de 50 mg de catalisador foi reduzida em fluxo de H₂ de 30 mL.min⁻¹, por 1 hora a 750 °C, em rampa de 10 °C.min⁻¹. Em seguida, iniciou-se o teste catalítico sob fluxo de CH₄ e CO₂ total de 50 mL.min⁻¹, em proporção 1:1 (NATIVIDADE, 2017). Para quantificar os produtos, utilizou-se um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum, modelo Thermo Star GSD320T. A equação 12 representa a conversão dos reagentes (X_R), utilizando-se o fluxo de entrada (F_{in}) e o de saída (F_{out}).

$$X_R(\%) = \left(\frac{F_{in} - F_{out}}{F_{in}}\right). 100\%$$
 Equação 12

3.4 Reação de superfície a temperatura programada com H₂ (TPSR-H₂)

Como resposta da reforma seca do metano, uma camada de coque se forma sobre a superfície do catalisador. Deseja-se evitar a formação de coque, uma vez que este desativa o catalisador. Sendo assim, realizou-se a avaliação do carbono formado após a realização do teste catalítico.

Ao término dos testes catalíticos, aguardou-se o resfriamento do forno, até a temperatura ambiente. Posteriormente, submeteu-se a amostra a um fluxo de 10 % de H₂ e 90 % de N₂, com vazão de com rampa de 5 °C.min⁻¹, até 1000 °C.

Utilizando-se de um espectrômetro de massas, quantificou-se o gás na saída do reator. Ao se analisar a temperatura de formação dos picos de CH₄ é possível de se identificar as espécies de carbono formadas sobre o catalisador durante a reforma seca do metano. As áreas medidas sobre os picos representam o consumo de hidrogênio na

geração de CH₄ na reação de carburação. Pode-se também relacionar a quantidade de coque com os picos formados, sendo que, quanto maior a área, maior a quantidade de coque formado na reação (CHRISTOFOLETTI *et al.*, 2005). A Figura 13 mostra os equipamentos utilizados na análise.



Figura 13: Equipamentos utilizados para a TPSR, sendo: a) medidor de vazão, b) forno, c) espectrômetro de massas (NATIVIDADE, 2017).

4. Resultados e discussão

Na Figura 14 estão dispostos os gráficos de desprotonação dos ácidos utilizados, ácidos oxálico, succínico, tartárico, málico, cítrico e EDTA antes da reação de polimerização, onde todos os ácidos foram desprotonados utilizando-se hidróxido de amônio.





Os ácidos oxálico e succínico se desprotonaram totalmente a partir do pH 8. Suas moléculas são muito curtas para formar coordenação em anel, gerando muita tensão no mesmo (FACCIO *et al.*, 2015). Portanto estes ácidos tendem a formar um complexo linear (DANKS *et al.*, 2016). O ácido tartárico possui quatro possibilidades de ligação, sendo duas carboxilas e duas hidroxilas em sua cadeia. Seu pH de desprotonação foi

entorno de 7. O ácido málico tem estrutura similar à do tartárico, dispondo de uma hidroxila a menos no meio da sua cadeia. Encontrou-se totalmente desprotonado em pH acima de 8. O ácido cítrico, comum na metodologia de polimerização em uma etapa, desprotonou-se em pH 8. O EDTA, ligante hexadentado, se desprotonou em pH 12.

4.1 Análise termogravimétrica (TG)

Realizou-se a análise termogravimétrica com a finalidade de se observar a degradação térmica dos catalisadores, dispostos na Figura 15 a análise termogravimétrica dos catalisadores ONiYSZ, SNiYSZ, TNiYSZ, MNiYSZ, CNiYSZ e ENiYSZ, respectivamente.

Todos os catalisadores acentuam sua perda de massa próximo aos 100 °C, referente a eliminação de água. Os catalisadores MNiYSZ e TNiYSZ obtiveram quedas anteriores ao 100 °C, provavelmente relacionada a eliminação de compostos voláteis. Os catalisadores ONiYSZ, SNiYSZ, TNiYSZ e em menor grau CNiYSZ, apresentam grande perda de massa entorno dos 200 °C, quando comparadas as quedas brandas e gradativas dos catalisadores de maior área, MNiYSZ e ENiYSZ. A perda de massa no entorno de 200 °C se deve a eliminação do etilenoglicol em excesso ou não reagido com o polímero, com ponto de ebulição de 197,6 °C. O catalisador MNiYSZ apresenta menor declínio nessa temperatura provavelmente por não haver grande excesso de etilenoglicol no gel ou por este estar na rede polimérica. Em todos os catalisadores, há um patamar entre 220 e 240 °C. Hajizadeh-Oghaz, Shoja Razavi e Khajelakzay (2015), observaram que, a perda de massa nessa faixa de temperatura, tem grande relação com a desidratação do gel e ao excesso de etilenoglicol não reagido no gel seco. Pode também estar relacionado a decomposição do polímero que, no geral, se inicia em cerca de 230 °C (ALKSNIS *et al.*, 1977).

Sobre a amostra ONiYSZ, a porção inicial desta acentuação deve-se a ebulição e decomposição do ácido oxálico, entre 149 e 160 °C (MERCK, 2018). Fadzallah e colaboradores (2014) estudaram a formação de filmes poliméricos de ácido oxálico, e observaram a degradação do mesmo sobre o efeito da temperatura.



Figura 15: Análise termogravimétrica das amostras precursores poliméricos de cada catalisador: a) ONiYSZ, b) SNiYSZ, c) TNiYSZ, d) MNiYSZ, e) CNiYSZ e f) ENiYSZ.

Pode-se inferir que a perda de massa próxima aos 150 °C para o ONiYSZ, como observado por Merck (2018) e Fadzallah (2014), se deve ao início da degradação do polímero. Efeito similar é observado para o ácido succínico, de cadeia linear e sem ramificações, similar ao ácido oxálico. As pequenas variações entre os dois se devem, possivelmente, pela diferença de carbonos em cada ácido. Antes de 400 °C os catalisadores ONiYSZ e SNiYSZ finalizam sua decomposição, sendo que o catalisador ONiYSZ, tem sua decomposição completa em torno de 350 °C, demonstrando influência

do tamanho da cadeia do ácido na temperatura de decomposição, como observado por Motta e colaboradores (2008). Isso encerra o processo de decomposição da matéria orgânica nestes catalisadores, uma vez que, a maioria das cadeias poliméricas finaliza sua decomposição entorno de 400 °C (CHO *et al.*, 1990).

Os outros catalisadores terminam sua degradação térmica pouco abaixo de 500 °C, com exceção do TNiYSZ, que termina pouco acima dos 500 °C. Isso corrobora para a hipótese de que aumento da temperatura de degradação térmica sofre influência pelo tamanho de cadeia. Como observado por Poukosleli (1989), ácidos polifuncionais como lático, cítrico e tartárico aumentam a temperatura de decomposição do polímero. Por sua vez, Guo e colaboradores (2017) observaram que, a densidade de um catalisador de ZrO₂-Y₂O₃ sofre influência com o acréscimo da temperatura. É possível que o acréscimo de temperatura tenha também influenciado na aglomeração de partículas, reduzindo a área específica, como observado nos catalisadores TNiYSZ e CNiYSZ.

Num estudo realizado por Arsalani & Hosseinzadeh (2005), foi observado que, ao se complexar cátions numa estrutura polimérica de poliacrilonitrila, etilenodiamina e EDTA, tem-se uma diminuição na perda de massa de acordo com a temperatura, ao se comparar polímeros quelados e não quelados. Os polímeros com cátions imersos em sua matriz, chegaram a reter 23 % de sua massa a mais quando comparados aos polímeros não quelados. Ou seja, o aumento da temperatura de calcinação, pode se dar pela presença dos cátions presentes nos polímeros (Cho *et al.*, 1990). Isso pode ter contribuído para elevar os a temperaturas de degradação dos catalisadores. O EDTA é ligante conhecido para uma variedade de íons metálicos, e sua incorporação em uma cadeia polimérica tem alto poder solubilizante produzindo complexantes poliméricos efetivos (TÜLÜ & GECKELER, 1999).

Outro fator a ser mencionado é a porcentagem de matéria inorgânica na massa no polímero. Observa-se que essa porcentagem decai com o aumento da estrutura do ácido, sendo que para o ácido oxálico compreende em mais de 20 % e para o EDTA, abaixo de 10 %. A única amostra destoante é a de ácido málico que obteve teores de inorgânico no polímero acima de 25 %. O alto teor de inorgânicos na resina polimérica, auxiliado pelos efeitos de cadeia podem corroborar para a grande área obtida para o MNiYSZ. Percebe-se também que a parcela de inorgânicos é considerável no MNiYSZ, corroborando com o que foi dito por Cao e colaboradores (2009), sobre a flexibilização da cadeia polimérica do ácido málico.

Os catalisadores TNiYSZ, MNiYSZ, CNiYSZ e ENiYSZ apresentaram perda de massa

entorno de 475 °C. Segundo Zhitomirsky & Petric (2001) esse pico está associado a cristalinização do ítrio dopado na zircônia. A zircônia tetragonal é observada em todos os catalisadores pela análise de DRX e sua cristalinização é observada a partir de 400 °C.

4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para se observar a influência de cada ácido precursor no polímero formado, utilizou-se a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A Figura 16 mostra os espectros no infravermelho das amostras de Ni/ZrO₂-Y₂O₃ não calcinadas, obtidas de diferentes precursores poliméricos.



Figura 16: Espectros no infravermelho dos precursores poliméricos dos catalisadores Ni/ZrO₂-Y₂O₃.

A banda entre 3135 e 3531 cm⁻¹, presentes em todos os catalisadores, representa a vibração de alongamento de grupos hidroxila (SIDDAIAH *et al.*, 2018). Os resultados apresentaram também dímeros de ácido carboxílico, em diferentes bandas, sendo 1400 e 1398 cm⁻¹ para o ácido oxálico, 1296, 945, 927 e 895 cm⁻¹ para o ácido succínico, 1732 e 1397 cm⁻¹ para o ácido tartárico, 910 cm⁻¹ para o ácido málico, 956 e 908 cm⁻¹ para o ácido cítrico e 1269, 937 e 878 cm⁻¹ para o EDTA. Os dímeros são formados a partir de ligações entre interações entre dois grupos carboxila de dois ácidos e, uma vez que a primeira ligação é feita, a segunda é favorecida para também ocorrer (TSIVINTZELIS *et al.*, 2017). Isto gera dímeros estáveis, de formação linear, desfavorecendo a formação de oligômeros (VAHID & ELLIOTT, 2010). Ou seja, é possível que a formação excessiva de dímeros tenha interferido na formação de polímeros de cadeia maiores, como nos catalisadores de ONiYSZ, ou mesmo o catalisador de SNiYSZ, ao se decomporem a temperaturas mais baixas que os demais. Geralmente, ácidos carboxílicos aromáticos e alifáticos adotam o formato de dímero no estado sólido, por causa da maior estabilidade e maior eficiência de empacotamento de moléculas (SANPHUI *et al.*, 2013). Os dímeros podem também ter influenciado no TG, tendo como resposta algumas das oscilações de perda de massa.

Íons acetato nos estados protonado (H₃CCOOH), ou desprotonado (H₃CCOO⁻), e os dois estados possuem diferentes picos de FTIR (MACKIE *et al.*, 2016). A estrutura COO⁻ foi detectada nos catalisadores ONiYSZ, pelas bandas 1400 cm⁻¹ e 1398 cm⁻¹ e SNiYSZ em 1417 cm⁻¹. Essa estrutura evidencia a desprotonação do ácido. As amostras MNiYSZ, CNiYSZ e ENiYSZ apresentaram a estrutura COO⁻M⁺, formando estruturas salinas com os cátions e identificados pelas bandas 1397, 1200 e 995 cm⁻¹. Todas as amostras apresentaram as bandas de OH associado a cátion metálico, pelas bandas 3135 cm⁻¹ para o ONiYSZ, 3131 cm⁻¹ para o SNiYSZ, 3169 cm⁻¹ para o TNiYSZ, 2650 e 3173 cm⁻¹ para o MNiYSZ, 3166 cm⁻¹ para o CNiYSZ e 2922 e 2861 cm⁻¹ para o ENiYSZ, comprovando que ocorreu a quelação em todos os ácidos.

É possível observar bandas de maior intensidade abaixo de 800 cm⁻¹, nos catalisadores ONiYSZ, SNiYSZ e MNiYSZ. De acordo com Farhikhteh e colaboradores (2010) observa-se que o espectro inferior a 800 cm⁻¹, são ocasionados pelo estiramento entre o metal e oxigênio (M-O), gerados por ligações entre o ácido e os íons metálicos. Estas bandas tornam-se evidentes em pH elevado, uma vez que a desprotonação é favorecida em meio básico (HAJIZADEH-OGHAZ *et al.*, 2015).

Em todos os catalisadores houve mascaramento de bandas, provavelmente pela presença de água no material, distorcendo as bandas do FTIR.

A Figura 17 dispõe os difratogramas dos catalisadores ONiYSZ, SNiYSZ, TNiYSZ, MNiYSZ, CNiYSZ e ENiYSZ, obtidos pelos ácidos oxálico, succínico, tartárico, málico, cítrico e etilenodiaminotetracético, respectivamente.



Figura 17: Difratogramas das espécies Ni/ZrO₂-Y₂O₃ e NiO.

A partir do difratrograma obteve-se as seguintes estruturas da amostra, presente no catalisador, sendo uma relacionada a fase romboédrica do NiO (") $2\theta = 37,3^{\circ}$; $43,3^{\circ}$; $62,9^{\circ}$ - JCPDS 44-1159 (WU *et al.*, 2012), uma à zircônia tetragonal (°) $2\theta = 30,1^{\circ}$; $34,9^{\circ}$; $50,3^{\circ}$ 59,8° - JCPDS 50-1089 (TAN *et al.*, 2010) e uma terceira à zircônia monoclínica (*) $2\theta = 24,4^{\circ}$; $28,2^{\circ}$; $31,5^{\circ}$ - JCPDS 37-1484 (TAN *et al.*, 2010), sendo estas as três estruturas possíveis (BELLIDO & ASSAF, 2009), encontradas em todos os catalisadores em maior ou menor proporção. Observa-se que os catalisadores obtidos de diferentes polímeros obtiveram as mesmas estruturas e geometrias em todas as amostras.

Pode-se observar que, pela presença de pequenos picos de NiO, que parte do níquel permaneceu no estado de óxido após a calcinação. A presença de NiO na amostras de catalisador ENiYSZ indica que nem todo o níquel participa da formação da solução sólida Ni/Y₂O₃-ZrO₂. Resultado similar foi obtido por Silva (2018), ao estudar catalisadores de Ni, suportados em ZrO₂-La₂O₃. Os picos de baixa intensidade avaliados demonstram a formação de cristalitos de NiO de menor tamanho (JESUS, 2016). Jeong e colaboradores (2006) concluem que as baixas intensidades de DRX observadas para o NiO é indício de forte interação entre o suporte e o metal.

A zircônia apresenta três fases distintas de estrutura, a monoclínica, a tetragonal e a cúbica, sendo as duas últimas estáveis somente acima de 1170° e 2370°, respectivamente (NATIVIDADE, 2017). Porém, a fase tetragonal se apresenta estável, uma vez que está presente no difratrograma. Este fato se deve pela formação da solução sólida de óxidos de ítrio e zircônia. O difratograma apresenta a fase tetragonal da zircônia, a partir dos picos °. Essa fase é a única fase estável e capaz de formar uma solução entre o ZrO₂ e Y₂O₃ (BELLIDO & ASSAF, 2009). Settu e Gobinathan (1996) sintetizaram e caracterizaram as misturas Y2O3-ZrO2 e Y2O3-CeO2-ZrO2, obtendo para ambas, retenção da estrutura tetragonal em calcinações acima de 600 °C. Os cátions Y³⁺ e Zr⁴⁺, apresentam alta solubilidade entre si (BELLIDO & ASSAF, 2009), visto que as propriedades químicas dos cátions empregados, vizinhos na tabela periódica, também permitem interações dessa natureza. Cátions como o Ni²⁺ formarão fase distinta, uma vez que não apresentam afinidade com o zircônio e o ítrio. Labaki e colaboradores (2003) obtiveram resultados similares ao estudar a oxidação de propeno e tolueno, usando catalisador de zircônia dopado com óxidos de cobre e ítrio, observando a formação da fase tetragonal da zircônia acima de 700 °C.

Observou-se pelos picos M (*) que não houve presença da estrutura monoclínica da zircônia, estável a baixas temperaturas (BELLIDO, 2008). A zircônia começa a cristalizar na fase tetragonal a 460 °C (SETTU & GOBINATHAN, 1996). Garvie (1965) ao estudar o preparo de óxidos ultrapuros, relatou início de cristalização a 400 °C e ainda que a zircônia monoclínica ainda é capaz de ser encontrada em temperaturas próximas de 800 °C. A transformação de fases monoclínica para tetragonal pode ser atrasada pela adição de ítrio a solução sólida (ÁLVAREZ, *et al.*, 1998). Guo e colaboradores (2017)

observaram que a fase monoclínica gradualmente se converte em outras estruturas com o incremento de temperatura, até ser completamente removida em temperaturas pouco acima de 1000 °C. Portanto, o efeito de adição de ítrio na amostra pode ter desfavorecido a permanência da fase monoclínica original presente em solução, gerando a conversão para a fase tetragonal ao se incrementar a temperatura, como de interesse para a formação da solução de zircônia e ítria.

Observa-se que as fases de Y₂O₃-ZrO₂ obtiveram tamanhos próximos de cristalito entre as amostras, como observado pela Tabela 1. Garvie (1965), ao estudar a fase tetragonal da zircônia, observou que o óxido se estabiliza a altas temperaturas justamente por características como tamanho médio de cristalitos pequeno, grande área específica e excesso de energia.

Amostra	30,1°	34,9°	50,3°	59,8°	Média
ONiYSZ	11,21	8,01	8,37	6,44	8,5075
SNiYSZ	5,91	6,13	5,11	4,69	5,46
TNiYSZ	8,69	11,54	7,85	7,05	8,78
MNiYSZ	7,47	7,36	6,93	6,65	7,10
CNiYSZ	8,96	8,09	8,05	6,98	8,02
ENiYSZ	8,06	7,9	7,25	14,35	9,39

Tabela 1: Valores de diâmetro médio de cristalito para a zircônia tetragonal (nm).

Kohli e colaboradores (2012) estudaram cristalitos de CrO₂, observando que a temperatura de reação do polímero tem influência no tamanho de cristalito. Os núcleos de cristalitos de pequenas proporções se tornam instáveis em solução e se depositam na superfície de outros cristalitos, criando um cristalito maior (GAO, 2004). Algo similar pode ter ocorrido aos cristalitos de ENiYSZ em 59,8°, ONiYSZ em 11,21° e TNiYSZ em 34,9°. Ao estudar a interferência do precursor no tamanho de cristalito em amostras de ZrO₂ preparadas por metodologia sol-gel, Siddiqui e colaboradores (2012) obteve resultados entre 9,7 e 18,1 nm, evidenciando que o precursor utilizado também interfere no tamanho do cristalito formado. Para Zhitomirsky & Petric (2001), a fase tetragonal metaestável pode ser formada quando o tamanho dos cristalitos é menor que o valor crítico de 10 nanômetros. Ao se extrapolar o valor crítico, a transformação em zircônia monoclínica deveria ser observada. Entretanto, pós de zircônia tetragonal com adição de ítrio são obtidos com tamanhos excedendo 100 nm (DÉCHAMPS *et al.*,

1995). Isso mostra que a adição de ítrio à estrutura da zircônia garante a estabilidade da fase tetragonal da mesma em temperaturas inferiores a 1000 °C.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 18, 19, 20, 21, 22 e 23 apresentam as imagens eletrônicas de varredura referentes aos catalisadores calcinados de ácidos oxálico, succínico, tartárico, málico, cítrico e EDTA, respectivamente.



Figura 18: Imagens obtidas do catalisador a partir de ácido oxálico.

Observa-se para o catalisador oriundo de ácido oxálico, uma estrutura rugosa, com poros da superfície variando entre 150 nm e 720 nm. Rahman e colaboradores (2007) relatam que o ácido oxálico é efetivo ao controlar a taxa de degradação do polímero, gerando uma estrutura estreita e com variado tamanho de poros. Isso pode ocorrer a partir da expulsão de gases como CO, CO₂ e vapor água, durante a degradação do polímero (PINE, *et al.*, 2007).



Figura 19: Imagens obtidas do catalisador a partir de ácido succínico.

Para a estrutura obtida através do ácido succínico, observou-se uma estrutura acicular, com agulhas oscilando seu tamanho entre 160 até 460 nm, com poros estreitos.





Figura 20: Imagens obtidas do catalisador a partir de ácido tartárico.

As imagens obtidas na amostra proveniente de ácido tartárico revelaram uma estrutura bastante maciça no catalisador, com quantidade pequena de poros superficiais.



Figura 21: Imagens obtidas do catalisador a partir de ácido málico.

A estrutura do catalisador de ácido málico apresentou paredes finas e foliares, com estrutura ampla de corpos cavernosos de diversos tamanhos de meso e macroporos, variando de 500 μm até 60 nm. Dimitar e colaboradores (2010) observaram a síntese de SmAlO₃ por método sol-gel a partir de ácido málico, produzindo estruturas diferentes, formando um aglomerado denso e de superfície granular esférica, similar ao observado por Morassaei e colaboradores (2017).



Figura 22: Imagens obtidas do catalisador a partir de ácido cítrico.

As estruturas para o catalisador formado através do ácido cítrico apresentam corpos cavernosos com estruturas maciças e poros largos, sendo que alguns poros internos se aproximam de 600 nm. Os grãos têm tamanho médio entorno de 200 nm. Resultado semelhante foi encontrado por Silva (2018). Os grãos são, no geral, arredondados, tendendo a formas esféricas, como observado por Morassaei e colaboradores (2017). O tamanho de partícula também sofre influência com a temperatura, sendo que, para misturas de ZrO₂ e Y₂O₃, são próximas dos 20 nm a 500 °C, e aumentam com o ganho de energia térmica, girando em torno de 200 nm a 1200 o C (GUO *et al.*, 2017). O corpo cavernoso é curvilíneo, sugerindo emissão de gases, como observado por Pine e colaboradores (2007).





Figura 23: Micrografias obtidas do catalisador a partir de ácido EDTA.

A estrutura obtida para o catalisador de EDTA apresentou poros em formato de fenda com poros superficiais entre 2 e 8 μm na estrutura apresentada. Também apresenta formato *ink*-bottle, ou seja, entradas de poro estreitas com distribuição de canais largos pouco uniformes (SING *et al.*, 1985). LASSA e colaboradores (2012) estudou a formação de zircônia e céria obtendo resultados similares. Estrutura semelhante e ainda menos porosa foi obtida por Sailaja e colaboradores (2017) ao sintetizar Ba₁₋xSr_xCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_{3-δ} por método sol-gel usando EDTA e citrato. As estruturas observadas, evidenciam que há forte interferência do tipo de ácido utilizado na formação estrutural do polímero, interferindo de várias formas na morfologia do catalisador.

4.5 Área específica (BET)

Os resultados e medidas obtidas para a área específica dos catalisadores de NiYSZ estão dispostos na Tabela 2, sendo D o diâmetro médio de partícula, Vp o volume de poro, Tp o tamanho de poro e S_{BET} a área específica. A densidade teórica do espinélio ZrO_2 - Y_2O_3 a 8 % de ítrio é de 5,99 g.cm⁻³ (INGEL & LEWIS III, 1986).

Amostra	D (nm)	Vp (cm ³ /g)	Tp (Å)	S _{BET} (m²/g)
ONiYSZ	188,99	0,03	115,8	5,3
SNiYSZ	43,55	0,07	60,6	23,0
TNiYSZ	154,10	0,024	74,9	6,5
MNiYSZ	12,56	1,115	290,9	79,7
CNiYSZ	145,16	0,025	72,83	6,9
ENiYSZ	21,72	0,12	53,5	46,1

Tabela 2: Diâmetro médio de partícula e área específica dos catalisadores.

Natividade (2017) estudou a influência do pH na síntese de catalisadores de Ni/Y₂O₃-ZrO₂ pelo método de polimerização em uma etapa com ácido cítrico como quelante, observando que o melhor pH foi o 7, onde a área específica do material atingiu 37,9 m².g⁻¹. Laberty-Robert e colaboradores (2002) sintetizaram o óxido misto de Y₂O₃-ZrO₂ a 8%, usando a metodologia tradicional de Pechini, obtendo área específica entre 12 a 18 m².g⁻¹. Ao adicionar surfactantes, sua área se reduziu para entre 4 a 8 m².g⁻¹. Uma possibilidade é a razão de ácido/etilenoglicol. No mesmo estudo, o autor observou a influência dessa proporção, observando que, em proporções de 6:5, próximas à utilizada neste experimento (3:2), obteve-se área entre 7 e 11 m².g⁻¹. Estes valores são pouco divergentes dos valores de área encontrados para o óxido misto comercial de zircônia e ítrio, avaliados por Bartolomé e colaboradores (2018), obtendo área específica

Logo observa-se que houve grandes variações na área específica. A menor área obtida foi a do catalisador ONiYSZ (5,3 m².g⁻¹). Outro fator que pode ter influenciado na área do catalisador é a estrutura do polímero pouco complexa gerado pelo ácido oxálico. Sua cadeia pequena, linear e sem ramificações, pode influenciar na agregação das

partículas do catalisador produzido. Como observado por Motta e colaboradores (2008), uma maior estrutura de cadeia eleva as temperaturas de degradação térmica do polímero, uma vez que leva o catalisador a um maior período de homogeneidade durante o processo de aquecimento, ao manter a estrutura polimérica, dificultando que as partículas se agreguem. Algo similar deveria ser observado com o ácido succínico, porém, seu maior comprimento de cadeia pode ser capaz de balancear esses fatores, gerando área específica de 23,0 m².g⁻¹.

Os demais ácidos, variantes da metodologia de polimerização em uma etapa, obtiveram valores de área específica acima do catalisador CNiYSZ, com exceção do catalisador ONiYSZ. Uma outra alternativa de explicação para a área similar, é o possível excesso de polietilenoglicol ligados à molécula de polímero precursor. Acredita-se que grupos polares (-OH) ao longo de polímeros gera ligações de hidrogênio entre suas cadeias, refazendo as interações polímero-polímero em cadeias poliméricas (YANG & PAULSON, 2000). A habilidade de polietilenoglicóis de fazer ligações de hidrogênio, é afetada por fatores como o número de hidroxilas por mol, tamanho de molécula, solubilidade e polaridade (CAO et al., 2009). Turhan e colaboradores (2001) usaram FTIR na análise da formação de ligações de hidrogênio entre metilcelulose e uma série de polietilenoglicóis de diferentes pesos moleculares. Eles observaram que a solubilidade, polaridade e a quantidade de ligações de hidrogênio decrescem com o aumento da massa molecular do polietilenoglicol. Isso interfere na habilidade do polímero de interagir com suas próprias cadeias. Portanto, as altas massas moleculares dos polietilenoglicóis impedem que as mesmas se posicionem adequadamente entre os segmentos do polímero sem fazer ligações de hidrogênio suficientes entre as cadeias poliméricas (TURHAN et al., 2001). As ligações cruzadas entre cadeia de polímeros trazem benefícios como uma mistura de cátions mais homogênea durante a carbonização e a calcinação (LESSING, 1989). Sendo assim, a grande quantidade de grupos OH presentes nas cadeias de ácidos tartárico e cítrico possibilitam um polímero maior e mais complexo, aumentando a massa molecular do polietilenoglicol, diminuindo as ligações cruzadas entre cadeias e consequentemente formando uma cadeia menos homogênea, facilitando que as partículas se agreguem e gerando menor área específica.

O catalisador oriundo do ácido málico, MNiYSZ, por sua vez, apresentou respostas divergentes, pois esperava-se resultados similares ao TNiYSZ, provavelmente por possuir somente um OH ligado à sua cadeia. Entretanto seus resultados apresentaram grande área específica, de 79,7 m².g⁻¹. Cao e colaboradores (2009) observaram, ao comparar a filmes poliméricos de etilenoglicol e ácidos cítrico, tartárico e málico, que somente o ácido málico era capaz de flexibilizar a cadeia polimérica, e que não havia ácido málico cristalizado nos filmes poliméricos. Braud e colaboradores (1998) estudaram a degradação do polímero de etilenoglicol e ácido málico, observando que somente o pH e a temperatura influenciam na degradação do polímero, e que a configuração estrutural da cadeia não. Portanto, o ácido málico apresenta características em seu polímero que propiciam uma melhor dispersão de íons em seu material e boa temperatura de degradação, evitando a sinterização de partículas.

O catalisador ENiYSZ obteve a segunda melhor área, sendo 46,1 m².g⁻¹. O polímero de EDTA e etilenoglicol possui uma grande cadeia complexa e ramificada, configurando grande homogeneidade de partículas. A estrutura complexa provavelmente aumenta temperatura de degradação do polímero. A presença das nuvens eletrônicas desemparelhadas das aminas presentes na estrutura do EDTA favorece a formação de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas, conferindo maior estabilidade térmica ao material.

O cálculo de tamanho de poro para determinar a distribuição de tamanho de mesoporos no material pode ser realizada tanto na isoterma de adsorção, quanto na de dessorção. Em todas as amostras houve presença de histerese, formando-se isotermas do tipo IV, como disposto na Figura 24. Esse fenômeno se deve ao efeito de condensação capilar, havendo a liquefação do gás nos poros, o que evidencia a presença dominante de mesoporos nas amostras de catalisador (SING *et al.*, 1985). A condensação capilar ocorrerá durante a adsorção precedendo o estado de fluido metaestável no interior dos mesoporos. Enquanto isso a dessorção por evaporação capilar ocorre através de uma interface, um menisco hemisférico, separando o vapor do condensado capilar. Isso terá como resultado a histerese, uma vez que poros de determinado tamanho estarão completos a altas pressões e se esvaziarão a baixas pressões (ÁLVAREZ, *et al.* 1998).



Figura 24: Isotermas de adsorção das amostras de catalisador.

As amostras de ONIYSZ, SNIYSZ e ENIYSZ apresentam histerese do tipo H2, característica de estruturas *ink-bottle*, onde os poros superficias são menores e mais estreitos que os poros e canais internos. As amostras SNIYSZ e ENIYSZ apresentaram menor efeito de histerese e, portanto, é provável que seus poros não favoreça a condensação capilar. As amostras TNIYSZ e CNIYSZ apresentaram histerese do tipo H3 e segundo Sing e colaboradores (1985) não exibe adsorção limitante em altos valores de P/P_o. Este tipo de histerese é comum em agregados de partículas em formato de placas, gerando poros em formato de fenda, como observado no MEV das amostras. A amostra ENIYSZ apresenta ainda constrições na sua histerese. Segundo Groen e colaboradores (2003), isso se deve a presença de canais de dimensões constantes e em "zigue-zague" através do material.

As amostras ONiYSZ, TNiYSZ, CNiYSZ e ENiYSZ apresentam ainda uma ligeira inclinação na curva de dessorção, em torno de P/P_o = 0,45, ainda mais acentuada no último catalisador. Essa inclinação se deve ao efeito de poros interconectados no material em que, um poro maior tem que esvaziar através de um poro de menor

diâmetro (GROEN, *et al.*, 2003), como disposto na Figura 25. A diminuição da histerese na faixa crítica (P/P₀ = 0,41-0,48), aparenta ser resultado da instabilidade do menisco hemisférico, que separa o condensado capilar do material gasoso. Esta instabilidade é gerada por um incremento no potencial químico das paredes do poro durante a dessorção em poros com diâmetro crítico de aproximadamente 4 nm (ZHANG *et al.*, 2016), sugerindo possível porosidade bimodal.

A amostra MNiYSZ se apresentou diferente de todas as outras, com grande efeito de histerese na amostra ao que se aumentou a pressão do sistema, sendo esta do tipo H1. O efeito de histerese acentuado pode ser gerado pela alta capacidade de formação de multicamadas do material, pela presença maciça de mesoporos no catalisador, contribuindo ainda mais para o efeito de condensação capilar. Segundo Groen e colaboradores (2003) materiais mesoporosos de geometria cilíndrica e dimensões similares terão isotermas tipo IV e histerese tipo H1. A alta área do material, quando comparada aos outros catalisadores, também corrobora para a dominância de mesoporos no catalisador. Tal valor de área e efeito de histerese podem estar associados a formação de poros internos maiores que as aberturas de poros, gerando grande área específica.



Figura 25: Rede de poros interconectados, sendo a) e b) microporos; c) mesoporos e d) macroporos (*Adaptada de:* GROEN, *et al.*, 2003).

Todos os materiais se apresentaram na faixa de mesoporos, tendo também macroporos presentes nas amostras ONiYSZ, SNiYSZ e ENiYSZ, como disposto na Figura 24. Xu e colaboradores (1993) também encontraram tamanhos similares para a mistura

de zircônia e ítrio, com poros bimodais, sendo mesoporos entre 8 nm até macroporos de 10 μm.





A amostra MNiYSZ apresentou altos valores de distribuição de poros, especialmente na faixa entre 2 e 20 nm, corroborando para a hipótese de que houve grande efeito de condensação capilar. Há picos nas curvas de dessorção de todos os catalisadores, gerados pelo Efeito de Força Elástica, formando um pico artificial. Esse pico pode ser afetado pela rede de poros, pelos formatos de poros e larga distribuição de tamanho de poros (ZHANG, *et al*, 2016). Esse efeito tende a crescer de acordo com a diminuição do tamanho de poro, como observado no catalisador MNiYZ quando comparado aos demais. Os catalisadores ONiYSZ, TNiYSZ e CNiYSZ apresentaram resultados similares quanto a distribuição de poros. Os catalisadores MNiYSZ, ENiYSZ e SNiYSZ apresentaram, respectivamente, a primeira, segunda e terceira maior distribuição de tamanho de poros, sugerindo que há relação com a área superficial.

4.6 Redução a Temperatura Programada com Hidrogênio (TPR-H₂)

Os perfis de redução estão dispostos na Figura 27. A redução do óxido de níquel (NiO + $H_2 \rightarrow Ni^0$ + H_2O) é responsável pela formação dos picos, sendo que os picos α possuem fraca interação com o suporte (LÓPEZ-FONSECA *et al.*, 2012). Picos acima de 550 °C (β) são responsáveis por média interações de NiO com o suporte (LI *et al.*, 2004). Picos observados além de 700 °C (Υ) representam grande interação entre suporte e o níquel, comum na interação entre Ni/ZrO₂ (CHARISOU *et al.*, 2019).



Figura 27: Perfis de redução à temperatura programada utilizando-se hidrogênio.

Para Charisiou e colaboradores (2019), amostras de Ni/YSZ apresentam pico largo, variando entre 500 a 700 °C, evidenciando grande fração de espécies de NiO com interação fraca e intermediária sobre sua superfície, como observado nos catalisadores deste estudo. Os picos subsequentes podem estar associados com a interação de NiO com a fase t-ZrO₂. A interação entre o metal e o suporte aumenta, de acordo com a diminuição do tamanho de partícula do metal, levando à diminuição da redutibilidade (YOUN, *et al.* 2009). Porém, isso não foi observado para o catalisador MNiYSZ. Não se identificou presença de NiO em seu DRX, sendo que sua grande área contribui para uma maior quantidade e distribuição de vacâncias na superfície do material, contribuindo para a sua redutibilidade. Somente os catalisadores SNiYSZ e TNiYSZ apresentaram pico Y, indicando a forte interação entre o níquel e o suporte nos catalisadores, desfavorecendo sua redução. Youn e colaboradores (2010) propuseram que a mudança dos picos de redução para temperaturas inferiores é causada pelo aumento no número de vacâncias de oxigênio na superfície do suporte ZrO₂-Y₂O₃. Este fenômeno também foi observado por Charisiou (2019) ao comparar a eficiência dos catalisadores Ni/ZrO₂ e Ni/ZrO₂-Y₂O₃ na reforma a vapor de glicerol. A introdução de cátions menos positivos (Y³⁺) na rede da zircônia leva à formação de uma zircônia desestabilizada, com excesso de cargas negativas. Consequentemente, há uma expulsão de O₂ gerando vacâncias de oxigênio, afim de se estabilizar o suporte, mantendo-se a carga neutra. A formação de vacâncias de O₂ na superfície por adição de Y₂O₃ ajudam na redução de NiO, uma vez que interagem fortemente com o oxigênio dos NiO vicinais à vacância. Consequentemente, a ligação Ni-O é enfraquecida, facilitando a remoção do oxigênio pelo H₂ (BELLIDO et al., 2009a). Portanto, as espécies de NiO serão reduzidas com maior facilidade, de acordo com o acréscimo de vacâncias de oxigênio na superfície do material. O catalisador de maior área, MNiYSZ apresentou pico a menores temperaturas, próximo de 340 °C, evidenciando grande dispersão de vacâncias sobre sua superfície.

Na Tabela 3 estão dispostos a porcentagem de consumo de gás hidrogênio em relação a cada pico por amostra no TPR. O MNiYSZ apresentou-se eficaz ao diminuir a temperatura de redução para 343 °C, abaixo do previsto por Charisou e colaboradores (2017) e mostrando que o precursor polimérico é capaz de influenciar na dispersão do níquel e influenciar na sua interação com o suporte. Charisou e colaboradores (2017) observaram que picos Y acima de 650 °C estão relacionados a redução da solução sólida NiO-ZrO₂, sendo possível que em uma fração da amostra, o ítrio não tenha entrado na solução.

-	Porcentagem de consumo de H2 por pico (%)				Consumo
Amostra	1º	2º	3º	4º	de H ₂ (mol)
ONiYSZ	31,05 (α)	68,95 (β)	-	-	0,93089
SNiYSZ	4,66 (α)	34,80 (α)	58,20 (β)	2,34 (Y)	0,75043
TNiYSZ	78,80 (β)	5 <i>,</i> 57 (β)	15 <i>,</i> 63 (Y)	-	0,79013
MNiYSZ	35,00 (α)	9,57 (α)	33,05 (α)	22,38 (β)	0,96697
CNiYSZ	16,27 (α)	21,16 (α)	52,30 (β)	10,27 (β)	0,76913
ENiYSZ	0,95 (α)	45,09 (α)	47,25 (β)	6,71 (Y)	0,80676

Tabela 3: Porcentagem de consumo de hidrogênio relacionada aos picos do TPR.

Pela análise de DRX é possível observar que há presença de NiO cristalino na rede do catalisador ENiYSZ. Essa presença evidencia possível aglomeração do óxido de níquel, dificultando o acesso do hidrogênio durante a redução, gerando picos β e Y, sendo que o último, atinge temperaturas de 880 °C. O consumo baixo de hidrogênio, quando comparado aos outros catalisadores, corrobora com esta hipótese. O catalisador ONiYSZ teve alto consumo, porém sua baixa área (5,3 m².g⁻¹) pode significar que as partículas de NiO estão aglomeradas e que não há vacâncias de hidrogênio suficientes para compensar a diminuição de temperatura. Como também não há evidência de NiO cristalino na análise de DRX da amostra, é possível que este seja amorfo. Algo similar ocorre ao catalisador CNiYSZ, porém, este apresenta mais picos, mostrando diferentes tipos de interação entre o NiO e a ZrO₂. O catalisador SNiYSZ apresenta ainda um pico Y em 830 °C, demonstrando forte interação entre o NiO e ZrO₂, como nas amostras ENiYSZ e TNiYSZ. Este último apresenta somente picos β e Y, sendo, portanto, ineficaz ao enfraquecer as interações entre o óxido de níquel e a zircônia.

4.7 Testes Catalíticos

Avaliou-se a eficiência dos catalisadores durante 6 horas de reação. Na Figura 28 são apresentadas as conversões de CH₄ e CO₂.



Figura 28: Conversões de CH₄ e CO₂ na RMS a 1 atm, 750 °C e 50 mg de catalisador.

Pode-se observar que os catalisadores tiveram comportamento semelhante, sem grandes variações e nem queda da atividade catalítica até o período de 6 horas de reação. O catalisador MNiYSZ apresentou maior conversão de metano, entorno de 65%. O resultado era esperado, por causa da alta área, comparada aos demais catalisadores, e pelo pico α em baixas temperaturas, evidenciando a baixa interação entre metal e suporte nesse catalisador. Já o CNiYSZ possui área baixa (6,9 m².g⁻¹) porém apresentou boa conversão quando comparado aos demais catalisadores (61%). Em seu TPR, podese ver que este catalisador, bem como o ENiYSZ apresentam picos α e β em posições similares, tendo a segunda e terceira maior atividade catalítica, respectivamente. O catalisador CNiYSZ entretanto não apresentou picos Y, sugerindo que o catalisador é eficaz em diminuir a interação metal-suporte, favorecendo sua atividade catalítica. O CNiYSZ também apresentou a melhor conversão para o CO₂, portanto é provável que esse catalisador apresente menor formação de coque. Os catalisadores SNiYSZ e TNiYSZ apresentaram atividades catalíticas similares tanto para a conversão de metano quanto para a conversão de CO2. Em seus respectivos TPR, ambos evidenciaram picos Y, demonstrando assim a forte interação Ni-Zr nesses catalisadores. O catalisador TNiYSZ apresenta ainda somente picos β e Υ, evidenciando que a cadeia polimérica pode ter maior influência no catalisador do que a redutibilidade. A conversão de CO₂ foi similar para os catalisadores SNiYSZ, TNiYSZ, MNiYSZ e ENiYSZ, mostrando que o precursor polimérico pode ter seletividade similar quanto à reação de CO2. O catalisador ONiYSZ apresentou alta conversão de CO₂, tendendo a formar mais coque.

Reações paralelas também podem afetar a conversão da reação. Como observado na Equação 7, a deposição de carbono pode levar a inviabilização do catalisador. Porém todos os catalisadores deste estudo mantiveram sua atividade catalítica próxima de uma constante. Vale ressaltar que todos os catalisadores apresentaram formação de coque no reator. Ou seja, há a probabilidade de formação de coque reativo em detrimento ao coque não reativo, favorecendo a regeneração do catalisador. No craqueamento de metano, o coque não reativo gera perda da atividade catalítica do material (ARGYLE & BARTHOLOMEW, 2015).

4.8 Quantificação de Coque

Avaliou-se a conversão de coque através da reação de superfície à temperatura programada (TPSR-H₂). A partir da Figura 29 estão dispostos os picos de metano gerados

pela reação reversa à apresentada na Equação 4. Na Tabela 4 estão os dados de coque reativo total obtido por cada catalisador.



Figura 29: Formação de CH₄ (C + 2H₂ \rightarrow CH₄) em TPSR-H₂.

Amostra	Coque reativo	
	(x10 ¹⁵ átomos)	
ONiYSZ	0,77676	
SNiYSZ	1,03911	
TNiYSZ	1,018888	
MNiYSZ	4,9429	
CNiYSZ	1,36127	
ENiYSZ	4,928153	

Tabela 4: Quantificação de coque reativo nos catalisadores.

O coque não reativo tende a se depositar sobre os sítios ativos do catalisador, gerando o decréscimo da atividade catalítica do material, enquanto o coque reativo é passível de remoção pela reação com gás hidrogênio ou outro agente de gaseificação (ARGYLE & BARTHOLOMEW, 2015). Como não houve decréscimo da atividade catalítica das amostras, é possível afirmar que a formação de coque reativo é favorecida em detrimento do coque não reativo. Os catalisadores MNiYSZ e ENiYSZ formaram maior quantidade de coque reativo, tendo inclusive formatos similares em suas curvas, sugerindo possível formação da mesma espécie de material carbonáceo nos catalisadores. Já o catalisador CNiYSZ apresentou baixa produção de coque reativo quando comparados aos catalisadores supracitados, mesmo tendo conversões similares de metano.

A alta conversão de CO₂ pode ser explicada pela formação de coque. Vandervell & Bowker (1987) estudaram a competição entre CO e H₂ na reforma de metano, utilizando-se níquel como catalisador, observando que o H₂ e o CO competem pelos átomos de oxigênio adsorvidos em vacâncias, e a reação de CO é favorecida no processo, fazendo com que o CO₂ seja o produto mais oxidado. Swann e colaboradores (2007) observaram que o coque depositado é originado tanto do CH₄, quanto do CO₂. Porém, como a decomposição de CH₄ é endotérmica e as constantes de equilíbrio aumentam com o incremento da temperatura, como realizado neste experimento, sugere-se que a maior parte do coque formado se origine a partir do CH₄. Isto pode explicar as altas taxas de conversão de CO₂ no CNiYSZ.

Os catalisadores ENiYSZ e MNiYSZ apresentaram grande quantidade de coque reativo, resultado inesperado, uma vez que por serem os catalisadores de maior área específica. Para o catalisador ENiYSZ uma possível explicação está nas constrições em sua isotermas de adsorção e dessorção. Há uma série de constrições em sua isoterma, inferindo, segundo Groen e colaboradores (2003), que há grande presença de tortuosidade na sua rede de canais internos. O catalisador ENiYSZ apresentou grande área específica (46,1 m².g⁻¹), porém seus poros são os mais estreitos dentre as amostras (53,5 Å). Segundo Vandervell & Bowker (1987), que ao estudar a competição de CO e H₂ por sítios de níquel na refoma do metano, observou que há bloqueio de sítios na superfície do catalisador podendo suprimir a reação pela obstrução da dissociação de hidrogênio. Ou seja, a alta tortuosidade do material, aliada aos canais estreitos podem ter tornado a difusão nos poros do catalisador a etapa limitante. O ENiYSZ apresentou ainda poros de maior dimensão esvaziando por poros de menor dimensão, como

exposto na Figura 25. Pelo seu MEV, na Figura 23, observa-se também a presença de poros superficiais estreitos, corroborando com a ideia de que houve retenção do coque formado pelo difícil acesso aos sítios. MNiYSZ apresentou quantidade de mesoporos de pequenas dimensões, em torno de 4 nm até vinte vezes superior aos demais catalisadores. Como reportado por Zhang e colaboradores (2016), poros nessa faixa ainda apresentam menisco hemisférico, sugerindo possível condensação capilar no meio de reação. Como observado por Barsotti e colaboradores (2018), a baixas pressões, como a deste experimento, a condensação capilar é capaz de dissociar o condensado em duas fases, dependendo da mistura binária presente no nano ou mesoporo. A grande histerese apresentada nas isotermas de adsorção e dessorção para o MNiYSZ, observada pela Figura 24, infere também que o catalisador apresenta dificuldades ao esvaziar seus poros. Sendo assim, efeito similar ao observado por Vandervell & Bowker (1987) onde há a obstrução da dissociação de H pode ter ocorrido, impedindo que este reagisse com o coque, impedindo as etapas IV a VII, dispostas na Figura 30. O formato similar das curvas de TPSR colaboram com esta hipótese, sugerindo que ambos os catalisadores sofreram um fenômenos similares, no caso, a obstrução da dissociação de H dos sítios ativos de Ni.

	^{CO} (a)	\rightarrow	$(a)^{00}$	(I)
Dissociative	CO(a)	\rightarrow	$C_{(a)} + O_{(a)}$	(11)
adsorption	$H_{2(q)}$	\rightarrow	^{2H} (a)	(111)
	$C_{(a)} + H_{(a)}$	~	CH(a)	(IV)
	$CH_{(a)} + H_{(a)}$	→	CH _{2(a)}	(V)
Methanation	$CH_{2(a)} + H_{(a)}$	\rightarrow	CH _{3(a)}	(VI)
	$CH_3(a) + H(a)$	\rightarrow	$CH_{4(a)}$	(VII)
	$CH_{4(a)}$	÷	CH _{4(g)}	(VIII)
	$0_{(a)} + H_{(a)}$	• →	OH _(a)	(IXa)
	$OH_{(a)} + H_{(a)}$	→	$H_20_{(a)}$	(IXb)
Oxygen	$H_2O_{(a)}$	\rightarrow	$H_2^{O}(a)$	(IXc)
clean-off	$CO_{(a)} + O_{(a)}$	\rightarrow	$CO_{2(a)}$	(Xa)
	^{CO} 2(a)	\rightarrow	^{CO} 2(g)	(Xb)

Figura 30: Reações de superfície durante a reforma do metano (Adaptada de:

Vandervell & Bowker, 1987).

Ainda assim, a grande área dos catalisadores MNiYSZ e ENiYSZ permitiu que ambos mantivessem suas atividades catalíticas sem desativação dos catalisadores.

Os catalisadores ONiYSZ, SNiYSZ e TNiYSZ obtiveram resultados similares na produção de coque reativo, comportamento que se manteve desde as conversões de metano e CO₂. Portanto, observa-se que o catalisador Ni/ZrO₂-Y₂O₃ é eficaz em limpar a superfície catalítica, evitando a formação de coque não reativo e a degeneração do catalisador, dependendo de sua morfologia. O uso da metodologia por polimerização em uma etapa também se mostrou satisfatória quanto os resultados, sendo necessário escolher o precursor adequado para otimizar a reação.
5. Conclusão

Pelos resultados de MEV, pode-se avaliar a influência do precursor polimérico na morfologia e nas propriedades do catalisador final, uma vez que todos catalisadores apresentaram estrutura diferentes entre si. Em alguns catalisadores houve aumento substancial de área específica, como em MNiYSZ e ENiYSZ, quando comparados aos demais. A adição de ítrio foi capaz de estabilizar a zircônia em sua estrutura tetragonal, evitando a formação de fase secundária (NiO), sendo que esta ocorreu somente no catalisador ENiYSZ. Foi também capaz de diminuir a temperatura de redução de alguns dos catalisadores, em especial do MNiYSZ, tendo seu pico de redução próximo à 300 °C.

Pelos testes catalíticos pode-se observar atividade dos catalisadores, sendo que o catalisador de maior área, MNiYSZ apresentou os melhores resultados para a conversão de metano, seguido dos catalisadores CNiYSZ e ENiYSZ, respectivamente. Os catalisadores ONiYSZ, SNiYSZ e TNiYSZ apresentaram atividades catalíticas muito similares, sendo que cadeias poliméricas maiores e mais complexas podem melhorar as dispersões moleculares e consequentemente, as características do catalisadores mais reativos foram também os que geraram maior quantidade de coque reativo em detrimento do coque não reativo, que desativa o catalisador. Todas as amostras obtiveram boa durabilidade, sendo que nenhuma desativou durante as reações.

Portanto, foi possível observar as propriedades finais dos catalisadores de Ni/ZrO₂-Y₂O₃ sofrem grande influência do precursor polimérico, como observado em outros casos da literatura, sendo que o catalisador MNiYSZ, oriundo de ácido málico como precursor polimérico apresentou as melhores propriedades dentre os demais.

Referências Bibliográficas

- ÁLVAREZ, M.R.; LANDA, A.R.; OTERO-DÍAZ, L.C.; TORRALVO, M.J. Structural and textural study on ZrO₂-Y₂O₃ powders. <u>Journal of the European Ceramic Society</u>, v. 18, p. 1201-1210, 1998.
 - o https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00043-0
- AMIN, A.; CROISET, E.; EPLING, W. Simulation of methane catalytic cracking in a bubbling fluidized bed. <u>The Canadian Journal of Chemical Engineering</u>, v. 91, p. 2904-2935, 2013.
 - DOI: <u>10.1002/cjce.21787</u>
- ARGYLE, M.D.; BARTHOLOMEW, C.H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. <u>Catalysts</u>, v. 5, p. 145-269, 2015.
 - o DOI: 10.3390/catal5010145
- ALKSNIS, A.; DEME, D.Z.; SURNA, J. Synthesis of Oligoesters and Polyesters from Oxalic Acid and Ethylene Glycol. <u>Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry</u> <u>Edition</u>, v. 15, p. 1855-1862, 1977.
- ALVES, C. A. Efeito da Adição de ZnO em catalisadores Ni-Al₂O₃, Ni-CeO₂, Ni-MgO e Ni-ZrO₂ para reação de reforma seca do metano. Tese (Doutorado em Ciências-Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, 2014).
- ANDERSON, H.U.; PENNEL, M.J.; GUHA, J.P. Polymeric synthesis of Lead Magnesium Niobate Powders. <u>Advances is Ceramics</u>, v. 21, p. 91-108, 1987.
- ANDRADE, I.M. Síntese pelo Método Pechini e caracterização da Zircônia dopada com Cério e Neodímio. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, 2012).
- ARAÚJO, A. Desenvolvimento de Catalisadores Zeolíticos Destinados à Reforma do Metano. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, 2006.
- ARAMOUNI, N.A.K.; ZEAITER, J.; KWAPINSKI, W.; AHMAD, M.N. Thermodynamic analysis of methane dry reforming: Effect of the catalyst particle size on carbon formation. <u>Energy Conversion and Management</u>, v. 150, p. 614-622, 2017.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.056</u>

- ARMOR, J.N. The multiple role catalysis in the production of H₂. <u>Applied Catalysis</u> <u>A: General</u>, v. 176, p.159-176, 1999.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00244-0</u>
- ARSALANI, N.; HOSSEINZADEH, M. Synthesis and characterization of EDTA functionalized polyacrylonitriles and their metal complexes. <u>Iranian Polymer</u> <u>Journal</u>, v. 14, p. 345-352, 2005.
- BARTHOLOMEW, C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. <u>Applied Catalysis A:</u> <u>General</u>, v. 212, p. 17-60, 2001.
 - o https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7
- BARTOLOMÉ, J.; MONTERO, I.; DIAZ, M.; LOPEZ-ESTEBAN, S.; MOYA, J.S.; DEVILLE, S.; GREMILLARD, L.; CHAVALIER, J.; FANTOZZI, G. Accelerated aging in 3 mol%-yttria-stabilized tetragonal zirconia ceramics sintered in reducing conditions. Journal of American Ceramic Society, v. 87, p. 2282-2285, 2018.
 - o DOI: <u>10.1111/j.1151-2916-2004.tb07505.x</u>
- BARSOTTI, E.; SARAJI, S.; TAN, S.P.; PIRI, M. Capillary condensation of binary and ternary mixtures of n-pentane-isopentane-CO₂ in nanopores: na experimental study on the effects os composition and equilibrium. <u>Langmuir</u>, v. 37, p. 1967-1980, 2018.
 - o DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b04134
- BELLIDO, J.D.A. Estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO₂ modificados aplicados em reações de reforma. 2008. Tese (Doutorado em Físico-Química) - 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 nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane. <u>Applied Catalysis A: General</u>, v. 352, p. 179-187, 2009.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.002</u>
- BELLIDO, J.D.A.; TANABE, E.Y.; ASSAF, E.M. Carbon dioxe reforming of ethanol over Ni/Y₂O₃-ZrO₂ catalysts. <u>Applied Catalysis B: Environmental</u>, v. 90, p. 485-488, 2009.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.04.009</u>

- BELLIDO, J.D.A.; SOUZA, J.E.; M'PEKO, J.C.; ASSAF, E.M. Effect of adding CaO to ZrO₂ support on nickel catalyst activity in dry reforming of methane. <u>Applied</u> <u>Catalysis A: General</u>, v. 358, p. 215-223, 2009a.
 - o https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.02.014
- BERROCAL, G.J.P. Preparação e caracterização de catalisadores de níquel suportado em óxido de zircônio e alumínio. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.
- BESHKAR, F.; ZINATLOO-AJABSHIR, S.; SALAVATI-NIASAI, M. Simple morphologycontrolled fabrication of nickel chromite nanostructures via a novel route. <u>Chemical Engineering Journal</u>, v. 279, p. 605-614, 2015.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.076</u>
- BISPO, L.B. Cerâmicas odontológicas: vantagens e limitações da zircônia. <u>Revista</u> <u>Brasileira de Odontologia</u>, v. 72, p. 24-29, 2015.
 - DOI: <u>10.18363/rbo.v72i1/2.624</u>
- BRAUD, C.; CARON, A.; FRANCILLETTE, J.; GUERIN, P.; VERT, M. Poly(β-malic acid) stereocopolymers: structural characteristics and degradation in aqueous media. <u>Polymers Preparations</u>, v. 29, p. 600-601, 1988. *apud* SCOTT, G. Degradable Polymers: Principles and Applications. Aston: 2ed, Springer-Science+Business Media, 2002.
- CÂMARA, M.S.C. Síntese e caracterização a nível nanométrico da fase Li₂(M)Ti₃O₈, M = Zn, Co e Ni pelo método Pechini. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Químicas) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2004.
- CAO, N.; YNAG, X.; FU, Y. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier proprieties of gelatin films. <u>Food Hydrocolloids</u>, v. 23, p. 729-735, 2009.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.07.017</u>
- CAPRONI, E. Eletrólitos sólidos cerâmicos a base de óxido de zircônio para a detecção de oxigênio. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear e de Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo, 2007.
- CASTANEDA, C.J. Historical Overview of the Natural Gas Industry. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, v. 1 p. 1-11, 2014.

- CHARISIOU, N.D.; SIAKAVELAS, G.I.; TZOUNIS, L.; DOU, B. SEBASTIAN, V.; HINDER, S.J.; BAKER, M.A.; POLYCHRONOPOULOU, K.; GOULA, M.A. Ni/Y₂O₃-ZrO₂ catalysts for hydrogen production through the glycerol steam reforming reaction. <u>International Journal of Hydrogen Energy</u>, 2019.
 - o DOI: <u>10.1016/j.ijhydene.2019.04.237</u>
- CHEN, Y.G.; TOMISHIGE, K.; FUJIMOTO, K. Formation and characteristic properties of carbonaceous species on nickel-magnesia solid solution catalysts during CH₄-CO₂ reforming reaction. <u>Applied Catalysis A: General</u>, v. 161, p. 11-17, 1997.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00106-3</u>
- CHO, S. G.; JOHNSON, P. F.; CONDRATE, R. A. Thermal decomposition of (Sr, Ti) organic precursors during the Pechini process. <u>Journal of Materials Science</u>, v.25, p.4738-4744, 1990.
 - o DOI: 10.1007/BF01129934
- CHRISTOFOLETTI, T.; ASSAF, J.M.; ASSAF, E.M.; Methane steam reforming on supported and non-supported molybdenium carbides. <u>Chemical Engineering</u> <u>Journal</u>, v. 106, p. 97-103, 2005.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.11.006</u>
- CICILLINI, S. A. Síntese e caracterização de compostos de terrar raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo. USP, Ribeirão Preto, 2006.
- COTTON, F.A.; WILKINSON, G. <u>Química Inorgánica avanzada</u>, México: Limusa, 1996.
- CORBO, P.; MIGLIARDINI, F. Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. <u>International Journal of</u> <u>Hydrogen Energy</u>, v. 32, p. 55-66, 2007.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.032</u>
- COSTA, J.M.; LIMA, L.C.; LI, M.S.; SANTOS, I.M.G.; SILVA, M.R.S.; MAIA, A.S. Structural and photocatalytic proprieties of Mg₂SnO₄ spinel obtained by modified Pechini method. <u>Materials Letters</u>, v. 236, p. 320-323, 2018.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.129</u>

- CRACIUN, R.; DANIELL, W.; KNOZINGER, H.; The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming. <u>Applied</u> <u>Catalysis A: General</u>, v.230, p. 153-168, 2002.
 - o https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)01003-1
- CUI, Y.; ZHANG, H.; XU, H.; LI, W. Kinetic study of catalytic reforming of CH₄ with CO₂ to syngas over Ni/α-Al₂O₃ catalyst: The effect of the temperature on the reforming mechanism. <u>Applied Catalysis A: General</u>, v. 318, p. 79-88, 2007.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.044</u>
- DALAI, A. K.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts. <u>Applied Catalysis</u> <u>A: General</u>, v.348, p.1-15, 2008.
 - o https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.021
- DANKS, A.E.; HALL, S.R.; SCHNEPP, Z.; The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. <u>Materials Horizons</u>, v. 3, p. 91-112, 2016.
 - DOI: 10.1039/C5MH00260E
- DÉCHAMPS, M.; DJURICIC, B.; PICKERING, S. Structure of zirconia prepared by homogeneous precipitation. <u>Journal of the American Ceramic Society</u>, v. 78, p. 2873-2880, 1995.
 - o DOI: <u>10.1111/j.1151-2916.1995.tb09058.x</u>
- DESTRO, P. Preparação e Caracterização de Catalisadores de Zircônia Dopada com Ferro. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, UFLA, Lavras, 2012.
- DREIFUS, D.V. Propriedades microestruturais e magnéticas de policristais de V₂O₅, CoV₂O₆ e Co₃O₄ sintetizadas por método Pechini. Tese (Doutorado em Física) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2016.
- DIMITAR, P.; BOGDAN, A.; VASIL, L. Sol-gel synthesis, surface and magnetic proprieties of nanocrystalline SmAlO₃. <u>Journal of Rare Earths</u>, v. 28, p. 602-605, 2010.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60162-9</u>
- DONG, W.S.; ROH, H.S.; JUN, K.W.; PARK, S.E.; OH, Y.S. Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effects of nickel content. <u>Applied Catalysis A: General</u>, v. 226, p. 63-72, 2002.

- o https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00883-3
- EDWARDS, J.H.; MAITRA, A.M. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. <u>Fuel Processing Technology</u>, v. 42, p.269-289, 1995.
 - o https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)00105-3
- ENRÍQUEZ, J.M.H.; SERRANO, A.G.; ALAMILLA, R.G.; LAJAS, A.C.; HERNANDÉZ, A.C.; Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO₂ con fase monoclínica. <u>Superficies y Vacío</u>, v. 22, n. 2, p. 1-9, 2009.
- FARHIKHTEH, S.; MAGHSOUDIPOUR, A.; RAISSI, B. Synthesis of nanocrystalline YSZ (ZrO2–8Y₂O₃) powder by polymerized complex method. <u>Journal of Alloys</u> <u>and Compounds</u>. v.491, p.402-405, 2010.
 - o DOI: <u>10.1016/j.jallcom.2009.10.196</u>
- FERREIRA, O.L.S. Conversão de biogás em gás de síntese via reações de reforma do metano com CO₂ e a vapor sobre catalisadores de Ni-Y-Al. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Químicas) - Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, 2010).
- FIGUEIREDO, J.A.P. Síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por nanopartículas de ferrita de cobalto e polianilina. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Lavras, UFLA, Lavras, 2018.
- FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. <u>Journal of Power Sources</u>, v. 87, p. 28-38, 2000.
 - o https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00357-2
- FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Production of hydrogen for MC fuel cellby steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts. <u>Catalysis Communications</u>, v. 4, p. 259-268, 2003.
 - DOI: <u>10.1016/S1566-7367(03)00051-7</u>
- FADZALLAH, I.A.; MAJID, S.R.; CAREEM, M.A.; AROF, A.K.; A study on ionic interactions in chitosan-oxalic acid polymer electrolyte membranes. <u>Journal of</u> <u>Membrane Science</u>, v.463, p. 65-72, 2014.
 - o https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.044

- GALLUCCI, F.; TOSTI, S.; BASILE, A.; Pd-Ag tubular membrane reactors for methane dry reforming: A reative method for CO₂ consumption and H₂ production. <u>Journal of Membrane Science</u>, v. 317, n.1-2, p. 96-105, 2008.
 - DOI: 10.1016/j.memsci.2007.03.058
- GAKI, A.; ANAGNOSTAKI, O.; KIOUPIS, D.; PERRAKI, T.; GAKIS, D.; KAKALI, G.
 Optimization of LaMO₃ (M: Mn, Co, Fe) synthesis through the polymeric precursor route. <u>Journal of Alloys and Compounds</u>, v. 451, p. 305-308, 2008.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.062</u>
- GAO, G. Nanostructures and nanomaterials: synthesis, proprieties & applications, 1ed, Imperial College Press: Londres, 2004.
- GAO, P.; MENG, L.J.; DOS SANTOS, M.P.; TEIXEIRA, V.; ANDRITSCHKY, M. Study of ZrO₂/Al₂O₃ multilayers. <u>Vacuum</u>, v. 64, n. 3-4, p. 267-273, 2002.
 - o https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00311-6
- GARVIE, R.C. The ocurrance of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect. <u>The Journal of Physical Chemistry</u>, v. 69, p. 1238-1243, 1965.
 - o DOI: 10.1021/j100888a024
- GHIASI, E.; MALEKZADEH, A.; GHIASI, M. Moderate concentration of citric acid for the formation of LaMnO₃ and LaCoO₃ nano-perovskites. <u>Journal of Rare</u> <u>Earths</u>, v. 31, p. 997-102, 2013.
 - o https://doi.org/10.1016/S1002-0721(13)60020-4
- GROEN, J.C.; PEFFER, L.A.A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. <u>Microporous and Mesoporous Materials</u>, v. 60, p. 1-17, 2003.
 - o DOI: <u>10.1016/S1387-1811(03)00339-1</u>
- GUARIDO, C.E.M. Catalisadores para Geração de Hidrogênio a Partir do Etanol.
 Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- GUGLIEMI, M.; CARTURAN, G. Precursors for sol-gel preparations. <u>Journal of</u> <u>Non-Crystaline Solids</u>, v. 100, p. 16-30, 1988.
 - o https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90004-X

- GUO, R.; HUANG, J.; CHEN, X.; LUO, Q.; LUO, L. XIONG, Y.; ZHANG, S. Pechini solgel synthesis of La₂CaBa₈O₁₆:Eu³⁺ red phosphor and its photoluminescence spectral proprieties. <u>Journal of Luminescence</u>, v. 206, p. 15-20, 2019.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.025</u>
- GUO, H.; BAYER, T. J.M.; GUO, J.; BAKER, A. RANDALL, C.A. Cold sintering process for 8 mol%Y₂O₃-stabilized ZrO₂ ceramics. <u>Journal of European Ceramic</u>, v. 37, p. 2303-2308, 2017.
 - o https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.011
- HAN, J.W.; PARK, J.S.; CHOI, M.S.; LEE, H. Uncoupling the size and support effects of Ni catalysts for dry reforming methane. <u>Applied Calaysis B: Enviromental</u>, v. 203, p. 625-632, 2017.
 - o https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.069
- HANNINK, R. H.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. Journal of the American Ceramic Society, v.83, p.461-487, 2000.
- HAJIZADEH-OGHAZ, M.; RAZAVI, R.S.; LOGHMAN-ESTARKI, M.R. Synthesis and characterization of non-transformable tetragonal YSZ nanopowder by means of Pechini method for thermal barrier coatings (TBCs) applications. <u>Journal of solgel science and technology</u>, v. 70, p. 6-13, 2014.
- HAJIZADEH-OGHAZ, M.; RAZAVI, R.S.; KHAJELAKZAY, M. Optimizing sol–gel synthesis of magnesia-stabilized zirconia (MSZ) nanoparticles using Taguchi robust design for thermal barrier coatings (TBCs) applications. <u>Journal of Sol-Gel</u> <u>Science and Technology</u>, v. 73, p. 227-241, 2015.
 - DOI: 10.1007/s10971-014-3521-3
- HOU, Z.; CHEN, P.; FANG, H.; ZHENG, X.; YASHIMA, T. Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh) promoted Ni catalysts. <u>International Journal of Hydrogen Energy</u>, v. 31, p. 555-561, 2006.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.010</u>

- HOUSER, P.; HEINRICHS, H. U.; GILLESSEN, B.; MÜLLER, T. Implications of diversification strategies in the European natural gas market for the German energy system. <u>Energy</u>, v. 151, p. 442-454, 2017.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.03.065</u>
- INGEL, R.P.; LEWIS III, D. Lattice parameters and density for Y₂O₃-Stabilized ZrO₂.
 Journal of the American Ceramic Society, v. 69, p. 325-332, 1986.
 - o DOI: <u>10.1111/j.1151-2916.1986.tb04741.x</u>
- IVARS, F.; NIETO, J.M.L. Handbook of Advanced Methods and Process in Oxidation Catalysis. <u>Imperial College Press</u>: London, 2014.
- JEONG, H.; KIM, K.; KIM, D.; SONG, I.K. Effect of promoters in the methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/HY catalysts. <u>Journal of</u> <u>Molecular Catalysis A: Chemical</u>, v. 246, p. 43-48, 2006.
 - o https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.10.013
- JESUS, A.S. Preparo de Catalisadores de Níquel Suportados em Óxido de Magnésio/Zeólita Beta Avaliados na Reforma Seca do Metano. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São João del-Rei, UFSJ, Ouro Branco, 2016.
- JIE, S.; LIN, X.; CHAO. Z.; LIU, Z. Effective ternary copper-cerium-cobalt catalyst synthesized via a modified Pechini method for selective oxidation of ethylbenzene. <u>Materials Chemistry and Physics</u>, v. 214, p. 239-246, 2018.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.049</u>
- JONES, R.G.; BINDSCHADLER, E.; KARMAS, G.; YOEMAN, F.A.; GILMAN, H. Organic compounds of Uranium III: Uranium (V) Ethoxide. <u>Journal of the American</u> <u>Chemical Society</u>, v. 78, p. 6027-6030,1956.
- JUNG, K.T.; BELL, A.T.; The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface proprieties of Zirconia. <u>Journal of Molecular</u> <u>Catalysis: A Chemical</u>, v. 163, n.1-2, p. 27-42, 2000.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00397-6</u>
- KARAVALAKIS, G.; DURBIN, T. D.; VILLELA, M.; MILLER, J. W. Air pollutant emissions of light-duty vehicles operating on various natural gas compositions. <u>Journal of Natural Gas Science and Engineering</u>. v.4, p.8-16, 2012.

o https://doi.org/10.1016/j.jngse.2011.08.005Get

- KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHIMANN, D.R.; Introduction to Ceramics. Nova lorque. John Willey & Sons Inc., 1976.
- KIWI-MINSKER, L.; RENKEN, A. Microstructured reactors for catalytic reactions. <u>Catalysis Today</u>, v. 110, p. 2-14, 2005.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.09.011</u>
- KOHLI, N.; ANAND, K.; SINGH, R.C. Effect of reaction temperature on crystallite size and sensing response of chromium oxide nanoparticles. <u>Materials Research</u> <u>Bulletin</u>, v. 47, p. 2072-2076, 2012.
 - o https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.065
- KUSAKABE, K.; SOTOWA, K.I.; EDA, T.; IWAMOTO, Y. Methane steam reforming over Ce-ZrO₂-supported noble metal catalysts at low temperature. <u>Fuel</u> <u>Processing Technology</u>, v. 86 p. 316-326, 2004.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.05.003</u>
- LABAKI, M.; SIFFERT, S.; LAMONIER, J.F.; ZHILINSKAYA, E.A.; ABOUKAÏS, A. Total oxidation of propene and toluene in presence of zirconia doped by copper and yttrium: Role of anionic vacancies. <u>Applied Catalysis B: Environmental</u>, v. 43, p. 261-271, 2003.
 - o https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00312-0
- LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; CASTILLO, S.; RICHARD, G. Synthesis of YSZ powders by sol-gel method: surfactants effects on the morphology. <u>Solid State</u> <u>Science</u>, v. 4, p. 1053-1059, 2002.
 - o https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)01366-3
- LASSA, M.S.; VÁZQUEZ, P.G.; MARTÍNEZ, J.M.M.; LASCALEA, G.E. Morphology and structure of zirconia-ceria based nanopowders synthesized by nitrates-EDTA and nitrates-TRIS gel-combustion routes. <u>Procedia Materials Science</u>, v. 1, p. 601-607, 2012.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.081</u>
- LEE, Z.H.; SETHUPATHI, S.; LEE, K.T.; BATHIA, S.; MOHAMED, A.A. An overview on global warming in Southeast Asia: CO₂ emission status, efforts done, and barriers. <u>Renew Sustain Energy</u>, v. 28, p. 71-81, 2013.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.055</u>

- LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. <u>American</u> <u>Ceramic Society Bulletin</u>, v. 68, p. 1002-1007, 1989.
- LI, B.; SU, W.; WANG, X.; WANG, X. Alumina supported Ni and Co catalysts modified by Y₂O₃ via different impregnation strategies: Comparative analysis on structural proprieties and catalytic performance in methane reforming with CO₂. <u>International Journal of Hydrogen Energy</u>, v. 41, p. 14732-14746, 2016.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.219</u>
- LI, Y.; HE, D.; ZHU, Q.; ZHANG, X.; XU, B. Effects of redox properties and acid-base properties in isosynthesis over ZrO₂-based catalysts. <u>Journal of Catalysis</u>, v. 221, p. 584-593, 2004.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.09.023</u>
- LISBOA, J.S. Reforma Autotérmica do Metano em Catalisadores a Base de Níquel.
 Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal Fluminense, UFF, Niterói, 2005.
- LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Solid state ionics. <u>Progress in Solid State</u> <u>Chemistry</u>, v. 18, p. 259-341, 1988.
- 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. <u>Applied</u> <u>Catalysis A: General</u>, v. 437-438, p. 53-62. 2012.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.014</u>
- LUCENA, G.L.; SOUZA, J.J.N.; MAIA, A.S.; SOLEDADE, L.E.B.; LONGO, E.; SOUZA, A.G.; SANTOS, I.M.G. New methodology for a faster synthesis of SrSnO₃ by the modified Pechini method. <u>Ceramica</u>, v. 59, p. 249-253, 2013.
 - o http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132013000200009
- LUNSFORD, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. <u>Catalysis Today</u>, v.63, p.165-174, 2000.
 - o https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00456-9
- MACKIE, D.M.; JAHNKE, J.P.; BENYAMIN, M.S. Simple, fast and accurate methodology for quantitative analysis using Fourier transform infrared

spectroscopy, with biohybrid fuel cell examples. <u>MethodsX</u>, v.3, p. 128-138, 2016)

- o <u>https://doi.org/10.1016/j.mex.2016.02.002</u>
- MARCOS, P.; GOUVÊA, D. Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos à base de ZrO. <u>Cerâmica</u>, v. 50, p. 38-42, 2004).
- MEHROTRA, R.C.; AGGRAWAL, M. Synthesis and reactions of metal alkoxides.
 <u>Polyhedron</u>, v. 4, p. 1141-1142, 1985.
- MERCK. Ácido Oxálico Dihidratado. Disponível em:
 - <<u>http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Oxalic-acid-</u>
 <u>dihydrate,MDA_CHEM-100495</u>>. Acesso em 26 de junho de 2018.
- MOHASSEL, R.; SOBHANI, A.; SALAVATI-NIASARI, M.; GOUDARZI, M. Pechini synthesisand characteristics of Gd₂CoMnO₆ nanostructures and its structural, optical and photocatalytic proprieties. <u>Spectrochimica Acta Part A: Molecular</u> <u>and Biomolecular Spectroscopy</u>, v. 204, p. 232-240, 2018.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.050</u>
- MONTEIRO, F.C.; CUBAS, P.J.; KOSERA, V.S.; MONTEIRO, F.H.L.; FUJIWARA, S.T. Photocatalytic activity of BiFeO₃ in pellet form synthetized using solid state reaction and modified Pechini method. <u>Journal of Photochemistry and</u> <u>Photobiology A: Chemistry</u>, v. 367, p. 390-396, 2018.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.08.051</u>
- MONTOYA, J.A.; ROMERO-PASCUAL, E.; GIMON, C.; ANGEL, P.D.; MONZÓN, A. Methane reforming with CO₂ with Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel. <u>Catalysis Today</u>, v. 63, p. 71-85, 2000.
 - o https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00447-8
- MORASSAEI, M.S.; ZINATLOO-AJABSHIR, S.; SALAVATI-NIASARI, M. Nd₂Sn₂O₇ nanostructures, new facile Pechini preparation, characterization, and investigation of their photocatalytic degradation of methyl orange dye. <u>Advanced Powder Technology</u>, v. 28, p. 697-705, 2017.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.11.017</u>
- MORI, M.; HIEI, Y.; ITOH, H.; TOMPSETT, G.A.; SAMMES, N.M. Evaluation of Ni and Ti-dopped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ cermet as an anode in high-temperature solid oxide fuel cells. <u>Solid State Ionics</u>, v. 160, p. 1-14, 2003.

o https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00144-9

- MOTTA, M.; DEIMLING, C.V.; SAEKI, M.J.; LISBOA-FILHO, P.N.; Chelating agent effects in the synthesis of mesoscopic-size superconducting particles. <u>Journal of</u> <u>Sol-Gel Science and Technology</u>, v. 46, p. 201-207, 2008.
 - DOI: 10.1007/s10971-007-1673-0
- MURAZA, O.; GALADIMA, A. A review on coke management during dry reforming of methane. International Journal of Energy Research, v.39, p.1196-1216, 2015.
- NAKAMURA, J.; AIKAMA, K.; SATO, K.; UCHIJIMA, T. Role of support reforming of CH₄ over Rh catalysts. <u>Catalysis Letters</u>, v. 25, p. 265-270, 1994.
 - o https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00018-3
- NATIVIDADE, F.P. Influência do pH na síntese via polimerização de uma etapa de catalisadores de níquel suportados em YSZ aplicados na reação de reforma seca do metano. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São João del-Rei, UFSJ, Ouro Branco, 2017.
- PACÍFICO, J.A.; Cinética do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono e aplicação à modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, 2004.
- PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry CO₂ reforming of methane over noble metal catalysts. <u>Chemical Society Review</u>, v. 43, p.7813-7837, 2014.
 - DOI: 10.1039/C3CS60395D
- PAL, N.; BHAUMIK, A. Mesopouros materials: versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations. <u>RSC</u> <u>Advances</u>, v. 5, p. 24363-24391, 2015.
 - o DOI: 10.1039/C4RA13077D
- PECHINI, N. Patente do Estados Unidos, n. 3.330.697-1967. apud CÂMARA, M.S.C. Síntese e caracterização a nível nanométrico da fase Li₂(M)Ti₃O₈, M = Zn, Co e Ni pelo método Pechini. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Químicas) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2004.
- PERDOMO, C.P.F. Síntese *in situ* pelétodo de Pechini e sinterização por métodos não convencionais de compósitos magnetoeicos particulados. Tese (Doutorado

em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2015.

- PETROV, D.; ANGELOV, B.; LOVCHINOV, V. Sol-gel synthesis, surface and magnetic proprieties of nanocrystalline SmAlO₃. <u>Journal of Rare Earths</u>, v.28, p. 602-605, 2010.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60162-9</u>
- PINE, T.; LU, X.; MUMM, D.R.; SAMUELSEN, G.S.; BROUWER, J. Emission of Polutants from Glycine-Nitrate Combustion Synthesis Process. <u>Journal of</u> <u>American Ceramic Society</u>, v. 90, p. 3735-3740, 2007.
- PITCHAI, R.; KLIER, K. Partial oxidation of methane. <u>Science & Engineering</u>, v. 28, p. 13-88, 1986.
 - o https://doi.org/10.1080/03602458608068085
- POUSKOULELI, G. Metallorganic compounds as preceramic materials oxide ceramics. <u>Ceramics International</u>, v. 15, p. 255-270, 1989.
- PRETI, L.P.R.; HABITZHEUTER, F.; ASSAF, E.M. Efeito da adição de lantânio em catalisadores de Ni/ZrO₂ aplicados à reação de reforma a vapor de etanol. <u>Química Nova</u>, v. 35, p. 510-516, 2012.
 - o http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000300013
- RAHMAN, I.A.; VEJAYAKUMARAN, P.; SIPAUT, C.S.; ISMAIL, J. BAKAR, M.A.; ADNAN, R. CHEE, C. K. An optimazed sol-gel synthesis of sble primary equivalent silica particles. <u>Coloids and Surfaces</u>, v. 294, p. 120-110, 2007. apud MAO, N.; DU, M. Sol-gel based treatments of textiles for water repellence. <u>Waterproof and</u> <u>Water Repellent Textiles and Clothing</u>, p. 233-265, 2018.
 - DOI: 10.1016/b978-0-08-101212-3.00009-5
- RENDTORFF, B.N.M. Materiales cerámicos del sistema Mullita Zirconia Zircón: propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico. <u>Facultad de Ciencias Exactas</u>, 2009.
- REQUIES, J.; CABALLERO, M.A.; BARRIO, V.L., CAMBRA, J.F.; GUEMEZ, M.B., ARIAS, P.L.; La PAROLA, V.; PENA, M.A.; FIERRO, J.L.G. Nickel/Alumina catalysts modified by basic oxides for the production of synthesis gas by methane partial oxidation. <u>Catalysis Today</u>, v. 166, p. 304-312, 2006.
 - o https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.084

- REZAEI, M.; ALAVI, S.M.; SAHEBDELFARC, S.; YAN, Z. A highly stable catalyst in methane reforming with carbon dioxide. <u>Scripta Materialia</u>, v. 64, p. 173-176, 2009.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.03.033</u>
- RODRÍGUEZ, F.A.; RIVERO, E.P.; GONZÁLEZ, I. Adapted Pechini method to prepare DSA electrodes of RuO₂-ZrO₂ doped with Sb₂O₅ over titanium plates. <u>MethodsX</u>, 2018.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.11.020</u>
- ROH, H.S.; JUN, K.W.; DONG, W.S.; CHANG, J.S.; PARK, S.E.; JOE, Y.I. Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane. <u>Journal of</u> <u>Molecular Catalysis A: Chemical</u>, v. 181, p. 137-142, 2002.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00358-2</u>
- ROH, H.S.; POTDAR, H.S.; JUN, K.W. Carbon dioxide reforming of methane over coprecipitaded Ni-CeO₂, Ni-ZrO₂ and Ni-Ce-ZrO₂ catalysts. <u>Catalysis Today</u>, v.93-95, p. 39-44, 2004.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.05.012</u>
- SAIJALA, J.M.; MURALI, N.; BABU, K.V.; VEERAIRAH, V. Effect of strontium the phase structure of Ba_{1-x}Sr_xCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_{3-δ} (0<x<0.25) proton conductor by citrate-EDTA complexing sol-gel method. Journal of Asian Ceramic Society, v. 5, p. 18-30, 2017.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.jascer.2016.12.004</u>
- SANPHUI, P.; BOLLA, G.; DAS, U.; MUKHERJEE, A.K.; NANGIA, A. Acemetacin polymorphs: a rare case of carboxylic acid catemer and dimer synthons. <u>CrystEngComm</u>, v. 15, p. 34-38, 2012.
 - o DOI: 10.1039/C2CE26534F
- SANTILLE, V.C.; PULCINELLI, S.H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir de isotermas de adsorção de gases. <u>Cerâmica</u>, v. 39, p. 47-52, 1993.
- SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Rio de Janeiro: <u>Synergia</u>, 2011.
- SCHNETTLER, F.J.; MONFORTE, F.R.; RHODES, W.W.; A Cryochemical Method for Preparing Ceramic Materials. <u>Science of Ceramics</u>, v. 4, p. 79-90, 1968.

- SETTU, T.; GOBINATHAN, R.; Synthesis and characterization of Y₂O₃-ZrO₂ and Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ precursor powders. <u>Journal of the European Ceramic Society</u>, v. 16, p. 1309-1318, 1996.
 - o https://doi.org/10.1016/0955-2219(96)00059-3
- SHIN, S.A.; NOH, Y.S.; HONG, G.H.; PARK, J.I.; SONG, H.T.; LEE,K.Y.; MOON, D.J. Dry reforming of methane over Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst: Effect of preparation methods. <u>Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers</u>, v. 0, p. 1-8, 2017.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.11.032</u>
- SIDDAIAH, T.; OJHA, P.; GOPLA, N.O.; RAMU, C.; NAGABHUSHANA, H. Thermal, structural, optical, electrical proprieties of PVA/MAA:EA polymer blend filled with different concentrations of lithium perchlorate (LiClO₄). <u>Journal of Science:</u> <u>Advanced Materials and Devices</u>, 2018.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.11.004</u>
- SIDDIQUI, M.R.H.; AL-WASSIL, A.I.; AL-OTAIBI, A.M.; MAHFOUZ, R.M. Effects of Precursor on the Morphology and Size of ZrO₂ Nanoparticles, Synthetised by Sol-Gel Method in Non-aqueous Medium. <u>Materials Research</u>, v. 15, p. 986-989, 2012.
 - DOI: 10.1590/S1516-14392012005000128
- SILVA, C.K.S. Catalisadores de Ni/Al₂O₃ Sintetizados Via Polimerização em Uma Etapa Aplicados à Reforma Seca do Metano: Avaliação do Teor de Lantânio. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São João del-Rei, UFSJ, Ouro Branco, 2018.
- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. <u>Pure and Applied Chemistry</u>, v. 57, p. 603-619, 1985.
- SVOBODA, K.; SIEWIOREK, A.; BAXTER, D.; ROGUT, J.; Pohor^{*}ely['], M. Thermodynamic possibilities and constrains for pure hydrogen production by a nickel and cobalt-based chemical looping process at lower temperatures. <u>Energy</u> <u>Convertion and Management</u>, v. 49, p. 221-231, 2008.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.06.036</u>

- TAN, D.; LIN, G.; LIU, Y.; TENG, Y.; ZHUANG, Y.; ZHU, B.; QIU, J. Synthesis of nanocrystalline cubic zirconia using femtosecond laser ablation. <u>Journal of</u> <u>Nanoparticle Research</u>, v. 13, p.1183–1190, 2010.
 - o doi:10.1007/s11051-010-0110-4
- TAUSTER, S.J.; FUNG, S.C.; GARTEN, R.L.; Strong metal-support interactions Group 8 noble-metals supported on TiO₂. <u>Journal of American Chemical Society</u>, v. 100, p. 170-175, 1978.
 - DOI: <u>10.1021/ja00469a029</u>
- TRIMM, D.L. Coke formation and minimization during steam reforming reactions. <u>Catalysis Today</u>, v. 37, p. 233-238, 1997.
 - o https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00014-X
- TROVARELLI, A.; BOARO, M.; ROCCHINI, E.; DE LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. Journal of Alloys and Compounds, v.323–324, p.584-591, 2001.
 - o https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01181-1
- TSIVINTZELIS, I.; KONTOGEORGIS, G.M.; PANAYIOTOU, C. Dimerization of carboxylic acids: an equation of state approach. <u>The Journal of Physical</u> <u>Chemistry B</u>, v. 121, p. 2153-2163, 2017.
 - o DOI: <u>10.1021/acs.jpcb.6b10652</u>
- TÜLÜ, M.; GECKELER, K.E. Synthesis and properties of hydrophilic polymers. Part
 7. Preparation, characterization, and metal complexation of carboxy-functional polyesters based on poly(ethylene glycol). <u>Polymer International</u>, v. 48, p. 909-914, 1999.
 - https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199909)48:9<909::AID-PI244>3.0.CO;2-E
- TURHAN, K.N.; SAHBAZ, F.; GÜNER, A. A spectrophotometric study of hydrogen bonding in methylcellulose based edible films plasticized by polyethylene glycol. <u>Journal of Food Science</u>, v. 66, p. 59-62, 2001.
 - o DOI: <u>10.1111/j.1365-2621.2001.tb15581.x</u>
- USMAN, M.; DAUD, W.M.A.W.; ABBAS, H.F. Dry reforming of methane> Influence of process parameters – A review. <u>Renewable and Susteinable Energy</u> <u>Reviews</u>, v. 45, p. 710-744, p. 2015.

o <u>https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.026</u>

- VAHID, A.; ELLIOTT, J.R. Transferable intermolecular potentials for carboxylic acids and their behavior. <u>AiCHE Journal</u>, v. 56, p. 458-505, 2010.
 - DOI: <u>10.1002/aic.11966</u>
- VANDERVELL, H.D.; BOWKER, M. The metanation reaction on a nickel catalyst: CO, H₂ competition for dissociated oxygen. <u>Applied Catalysis</u>, v. 30, p. 151-158, 1987.
 - o doi:10.1016/s0166-9834(00)81019-2
- VERNON, P.D.F.; GREEN, M.L.H.; CHEETHAM, A.K.; ASHCROFT, A.T.; Partial oxidation of methane to synthesis gas. <u>Catalysis Letters</u>, v. 6, p. 181-186, 1990.
- VERYKIOS, X.E. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. <u>International Journal of Hydroen Energy</u>, v. 28, p. 1045-1063, 2003.
 - o https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00215-X
- WANG, Y.; LIU, Q.B.; SUN, J.; LEI, J.; JU, Y.; JIN, H.G. A new solar receiver/reactor structure for hydrogen production. <u>Energy Conversion and Management</u>, v. 133, p. 118-126, 2017.
 - o DOI: <u>10.1016/j.enconman.2016.11.058</u>
- WOLFBEISSER, A.; SOPHIPHUN, O. BERNARDI, J.; WITTAYAKUN, J.; FÖTTINGER, K.; RUPPRECHTER, G. Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts. <u>Catalysis Today</u>, v. 277, p. 234-245, 2016.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.04.025</u>
- WU, H.D.; JIA, Y.G.; YIN, Y.; ZHAO, L. Catalytic performance in ethanol steam reforming. <u>Advanced Materials Research</u>, v. 512-515, p. 2257-2261, 2012.
 - o http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.512-515.2257
- XIANCAI, L.; MIN, W.; ZHIHUA, L.; FEI, H. Studies on nickel-based catalysts for carbon dioxide reforming of methane. <u>Applied Catalysis A</u>, v. 290, p. 81-86, 2005.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.021</u>
- XU, Y.; GUO, J.; HUANG, X. Preparation of weakly agglomerate nanometer ZrO₂ (3% mol Y₂O₃) ceramic powder. <u>Journal of the European Ceramic Society</u>, v. 11, p.157-160, 1993.

- o <u>https://doi.org/10.1016/0955-2219(93)90047-U</u>
- YADAV, D.; BANERJEE, R. A review of solar thermochemical process. <u>Renewable</u> <u>and Sustainable Energy Review</u>, v. 54, p. 497-532, 2016.
 - o https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.026
- YANG, L.; PAULSON, A.T. Mechanical and water vapor barrier proprieties of edible gellan films. <u>Food Research International</u>, v. 33, p. 563-570, 2000.
 - o https://doi.org/10.1016/S0963-9969(00)00092-2
- YANG, X.; REN, X.; LI, P.; GUO, C.; LI, J.; LI, Q. Novel succinic acid based polymeric surfactants: Synthesis and performance investigation. <u>Journal of Molecular</u> <u>Liquids</u>, v. 231, p. 72-79, 2017.
 - o https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.105
- YANG, X.; WANG, Y.; WANG, Y. Significantly improved catalytic performance of Ni-based MgO catalyst in steam reforming of phenol by including mesostructured. <u>Catalysts</u>, v. 5, p. 1721-1736, 2015;
 - o DOI: 10.3390/catal5041721
- YOUN, M.H.; SEO, J.G.; JUNG, J.C.; PARK, S.; PARK, D.R.; LEE, S.-B.; SONG, I.K. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni catalyst supported on ZrO₂ prepared by a sol-gel method: Effect of H₂O/P123 mass ratio in the preparation of ZrO₂. <u>Catalysis Today</u>, v. 146, p. 57-62, 2009.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.028</u>
- YOUN, M.H.; SEO, J.G.; SONG, I.A. Hydrogen production by autothermal reforming of ethanol over nickel catalyst supported on metal oxide-stabilized zirconia. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 3490-3498, 2010.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.121</u>
- ZHANG, Y.; SHAO, D.; YAN, J.; JIA, X.; LI, Y.; YU, P.; ZHANG, T. The pore size distribution and its relationship with shale gas capacity in organic rich mudstone of Wufeng-Longmaxi Formations, Sichuan Basin, China. <u>Journal of Natural Gas</u> <u>Geoscience</u>, v. 1, p. 213-220, 2016.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2016.08.002</u>
- ZHITOMIRSKY, I.; PETRIC, A. Electrolytic deposition of ZrO₂-Y₂O₃ filmes. <u>Materials</u> <u>Letters</u>, v. 50, p. 189-193, 2001.

- o <u>https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00223-3</u>
- ZINATLOO-AJABSHI, S.; SALAVATI-NIASARI, M. Photo-catalytic degradation of erythosine and eriochrome black T dyes using Nd₂Zr₂O₇ nanostructures prepared by a modified Pechini approach. <u>Separation and Purification Technology</u>, v. 179, p. 77-85, 2017.
 - o <u>https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.037</u>