**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI**

CAMPUS ALTO PARAOPEBA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# SÍNTESE DE PEROVSKITAS $M(Ca, Ba, Sr)_XLa_{1-X}NiO_3$ E AVALIAÇÃO NA REFORMA DO $CH_4$ COM $CO_2$

**ANA CAROLINA TREVISANI SOUZA**

**Ouro Branco - MG**

**2017**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI**

CAMPUS ALTO PARAOPEBA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# SÍNTESE DE PEROVSKITAS M(Ca, Ba, Sr)$_X$La$_{1-X}$NiO$_3$ E AVALIAÇÃO NA REFORMA DO $CH_4$ COM $CO_2$

Dissertação apresentada à Universidade Federal de São João Del Rei como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na área de concentração de Sistemas e Processos, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientador: Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista**

Ouro Branco - MG

2017

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

S719s

Souza, Ana Carolina Trevisani.
Síntese de perovskitas M(Ca, Ba, Sr)xLa1-xNiO3 e avaliação na reforma do CH4 com CO2 / Ana Carolina Trevisani Souza ; orientador Marcelo da Silva Batista. -- Ouro Branco, 2017.
46 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2017.

1. Catálise . 2. Reforma do CH4 com CO2. 3. Perovskita. 4. Gás Natural . 5. Síntese de Fischer-Tropsch . I. Batista, Marcelo da Silva , orient. II. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANA CAROLINA TREVISANI, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI, EM 28 DE JULHO DE 2017.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista
**Orientador, PPGEQ/UFSJ**

Prof. Dr. Jorge David Alguiar Bellido
**PPGEQ/UFSJ**

Prof. Dr. Rogério Alexandre Alves de Melo
**UFVJM**

# AGRADECIMENTOS

À Deus por todas as graças obtidas em minha vida.

À minha família, que em todos os momentos importantes e difíceis esteve presente.

Ao professor Dr. Marcelo da Silva Batista não só pela orientação na realização deste trabalho, mas também pelos sábios conselhos.

Ao Fernando, pelo amor, apoio, paciência e por estar sempre ao meu lado, principalmente nos momentos em que o desespero e o desânimo batiam. Também por toda ajuda na realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. Antônio Carlos Sant'Ana do laboratório de Espectroscopia da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), por abrir as portas de seu laboratório para a realização de uma parte deste trabalho. E a Aline Luciano Filgueiras e também ao Igor Lima por ajudarem a realizar as análises de MEV/EDS.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química da UFSJ/CAP, em especial ao Prof. Dr Jorge Bellido pela ajuda.

Aos amigos da turma do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química da UFSJ/CAP, em especial a Nayara Biturini pelo convívio e amizade durante esses 2 anos.

Aos técnicos do Laboratório de Engenharia Química pelos esforços em me ajudar nas longas horas de testes no LEQ.

Ao Alisson Marques, que prontamente se dispôs a ajudar na realização das análises de DRX no DEMa/UFSCar.

# RESUMO

Metano ($CH_4$) e dióxido de carbono ($CO_2$) são gases de efeito estufa que podem ser convertidos em gás de síntese para a produção de produtos químicos oxigenados e de hidrocarbonetos. Neste trabalho foi estudada a adição de elementos alcalinos terrosos nos catalisadores com estrutura perovskita $M(Ca, Ba, Sr)_xLa_{1-x}NiO_3$ (x = 0,0; 0,3; 0,5) para a produção de gás de síntese através da reação de Reforma do $CH_4$ com $CO_2$, também denominada Reforma Seca do Metano (RSM). Essas perovskitas foram sintetizadas pelo método do Citrato e caracterizadas por Difratometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV/EDS), Redução com $H_2$ à Temperatura Programada (RTP-$H_2$) e Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada (DTP-$CO_2$). Os testes catalíticos foram realizados na RSM à 700 °C, utilizando 50 mg de catalisador e 50 mL/min de mistura equimolar de $CH_4$ e $CO_2$ por 6h. Após os testes catalíticos, foi realizada a quantificação do carbono depositado sobre a superfície de cada catalisador através da Oxidação à Temperatura Programada (OTP). Os padrões de DRX mostraram picos característicos da formação da fase perovskita $LaNiO_3$ para todos os catalisadores sintetizados. Além da estrutura perovskita, obteve-se também as fases NiO e a fase espinélica $La_2NiO_4$. Com o aumento do teor dos substituintes (x = 0,5), a fase perovskita $LaNiO_3$ ficou menos intensa para todas as amostras substituídas quando comparada com um menor teor de substituição (x = 0,3). Os perfis de RTP-$H_2$ identificaram duas bandas de redução para $LaNiO_3$, em 450 °C e 600 °C, respectivamente. A primeira banda verificada na análise de RTP-$H_2$, pode corresponder à redução de $Ni^{3+}$ para $Ni^{2+}$ e uma contribuição da redução de $Ni^{2+}$ para $Ni^0$ da fase NiO e a segunda banda pode corresponder à redução de $Ni^{2+}$ para $Ni^0$. Ao adicionar os substituintes ocorre um aumento da intensidade da banda relacionada aos óxidos segregados como NiO e a fase espinélica $La_2NiO_4$ e um decréscimo da banda correspondente à formação da fase perovskita. As análises de DTP-$CO_2$ revelaram bandas a altas temperaturas (acima de 700ºC), evidenciando que os catalisadores possuem sítios fortes de quimissorção de $CO_2$. As análises de MEV/EDS mostraram que as amostras apresentaram morfologia homogênea e cavidades com indícios de poros sobre a superfície dos catalisadores. Os resultados dos testes catalíticos mostraram que todos os catalisadores substituídos são ativos e estáveis na reação de Reforma do $CH_4$ com $CO_2$. Esses catalisadores apresentaram melhor desempenho catalítico, maior estabilidade e menor formação de coque que o catalisador $LaNiO_3$ não substituído. Esse melhor desempenho dos catalisadores substituídos pode ser explicado pela adição de basicidade que favorece a habilidade do catalisador na quimissorção de $CO_2$, diminuindo, assim, a formação do carbono via a reação de desproporcionamento do CO e também pelo aumento de vacâncias de $O_2$, que aumenta a taxa de transferência de oxigênio e, consequentemente, aumenta a remoção do carbono, diminuindo a sua formação. Este fato foi comprovado através da quantificação do coque pela OTP. Entretanto, com o aumento do teor dos metais alcalino-terrosos (de 0,3 para 0,5) observou-se o decréscimo da atividade catalítica. Embora a presença desses metais estabilize a atividade catalítica, em maiores quantidades (x = 0,5) os metais alcalinos não conseguem ser inseridos na estrutura da perovskita e formam óxidos segregados, diminuindo a dispersão dos íons metálicos ativos para a reação de Reforma do $CH_4$ com $CO_2$.

**Palavras-chave:** Catalisador, Perovskita, Reforma Seca do Metano, Gases de Efeito Estufa, Gás de Síntese.

# ABSTRACT

Methane ($CH_4$) and carbon dioxide ($CO_2$) are greenhouse gases that can be converted into synthesis gas for the production of oxygenated chemicals and hydrocarbons. In this work the addition of alkaline earth elements in the catalysts with perovskite structure M(Ca, Ba, Sr) $_xLa_{1-x}NiO_3$ (x = 0,0; 0,3; 0,5) was studied for the production of synthesis gas through Reform reaction of $CH_4$ with $CO_2$, also called Dry Methane Reform (DMR). These perovskites were synthesized by the Citrate method and characterized by X-Ray Diffractometry (XRD), Scanning Electron Microscopy coupled with Dispersive Energy X-Ray Spectroscopy (SEM / DES), Temperature Programmed Reduction with $H_2$ (TPR-$H_2$) and Temperature Programmed Desorption of $CO_2$ (TPD-$CO_2$). The catalytic tests were performed at RSM at 700 °C using 50 mg of catalyst and 50 mL / min of equimolar mixture of $CH_4$ and $CO_2$ for 6 h. After the catalytic tests, the deposited carbon was quantified on the surface of each catalyst through the Temperature Programmed Oxidation (TPO). The XRD patterns showed characteristic peaks of the perovskite $LaNiO_3$ phase formation for all the synthesized catalysts. In addition to the perovskite structure, the NiO phases and the spinel phase $La_2NiO_4$ were also obtained. With the increase of the substituents content (x = 0,5), the perovskite $LaNiO_3$ phase was less intense for all the substituted samples when compared with a lower substitution content (x = 0,3). The TPR-$H_2$ profiles identified two reduction bands for $LaNiO_3$, at 450 °C and 600 °C, respectively. The first band verified in the TPR-$H_2$ analysis may correspond to the reduction of $Ni^{3+}$ to $Ni^{2+}$ and a contribution of the reduction of $Ni^{2+}$ to $Ni^0$ of NiO phase and the second band may correspond to the reduction of $Ni^{2+}$ to $Ni^0$. By adding the substituents there is an increase in the intensity of the band related to the oxides segregated as NiO and the spinel phase $La_2NiO_4$ and a decrease of the band corresponding to the formation of the perovskite phase. The TPD-$CO_2$ analyzes revealed bands at high temperatures (above 700 ºC), evidencing that the catalysts have strong sites of $CO_2$-chemisorption. The SEM/EDS analysis showed that the samples had homogeneous morphology and cavities with pore evidence on the surface of the catalysts. The results of the catalytic tests showed that all the substituted catalysts are active and stable in the reform reaction of $CH_4$ with $CO_2$. These catalysts had better catalytic performance, higher stability and lower coke formation than the unsubstituted $LaNiO_3$ catalyst. This better performance of the substituted catalysts can be explained by the addition of basicity that favors the ability of the catalyst in the chemisorption of $CO_2$, thereby reducing the carbon formation via the CO disproportionation reaction and also by increasing $O_2$ vacancies, which increases The rate of oxygen transfer and, consequently, increases the removal of carbon, decreasing its formation. This fact was proven by the quantification of coke by TPO. However, with the increase of the alkaline-earth metal content (from 0,3 to 0,5), the decrease in the catalytic activity was observed. Although the presence of these metals stabilizes the catalytic activity, in larger quantities (x = 0,5) the alkali metals cannot be inserted into the perovskite structure and form segregated oxides, reducing the dispersion of active metal ions to the $CH_4$ Reform reaction with $CO_2$.

**Keywords:** Catalyst, Perovskite, Dry Methane Reform, Greenhouse Gases, Synthesis Gas.

# SUMÁRIO

**1 - INTRODUÇÃO** ..... 1
**2 - OBJETIVOS** ..... 4
2.1. Objetivos Gerais ..... 4
2.2. Objetivos Específicos ..... 4
**3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** ..... 5
3.1. Gás Natural ..... 5
3.2. Gás de Síntese ..... 7
3.3. Reações para obtenção de Gás de Síntese ..... 8
3.4. Reforma do $CH_4$ com $CO_2$ ..... 10
3.5. Catalisadores Utilizados na Reforma Seca do Metano ..... 11
3.6. Perovskitas ..... 13
3.7. Método de preparo das perovskitas ..... 17
**4 - MATERIAIS E MÉTODOS** ..... 20
4.1. Síntese de Perovskitas pelo Método Convencional ..... 20
4.2. Caracterização dos Catalisadores ..... 21
4.2.1. Difratometria de Raios X (DRX) ..... 21
4.2.2. Redução com $H_2$ à Temperatura Programada (RTP-$H_2$) ..... 22
4.2.3. Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada (DTP-$CO_2$) ..... 22
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV/EDS) ..... 22
4.3. Teste Catalítico ..... 23
4.4. Oxidação à Temperatura Programada (OTP) ..... 23
**5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO** ..... 24
5.1. Caracterização dos catalisadores ..... 24
5.1.1. Difratometria de Raios X ..... 24
5.1.2. Redução de $H_2$ à Temperatura Programada (RTP-$H_2$) ..... 26
5.1.3. Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada (DTP-$CO_2$) ..... 29
5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV/EDS) ..... 32
5.2. Teste Catalítico ..... 34
**6 - CONCLUSÕES** ..... 38
**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS** ..... 42

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Reservas provadas de gás natural no Brasil nos anos de 2005 à 2014. ..... 1

Figura 2- Queima e perda de gás natural (terra e mar) no Brasil nos anos de 2005 a 2014 (ANP, 2015). ..... 6

Figura 3- Estrutura Perovskita $ABO_3$ (TANAKA; MISONO, 2001)..... 14

Figura 4- Esquema de síntese de Perovskitas pelo método citrato (LIMA, 2008)..... 20

Figura 5- Difratogramas dos catalisadores sintetizados. $LaNiO_3$ (•), $La_2NiO_4$ (*), NiO (°), CaO (+)..... 24

Figura 6- Perfis de Redução com $H_2$ à Temperatura Programada dos catalisadores $La_{1-x}Ca_xNiO_3$..... 26

Figura 7- Perfis de Redução com $H_2$ à Temperatura Programada de $La_{1-x}Ba_xNiO_3$. ..... 27

Figura 8- Perfis de Redução com $H_2$ à Temperatura Programada dos catalisadores $La_{1-x}Sr_xNiO_3$..... 28

Figura 9- Perfis de Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada dos catalisadores $La_{1-x}Ca_xNiO_3$..... 29

Figura 10- Perfis de Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada dos catalisadores $La_{1-x}Ba_xNiO_3$..... 29

Figura 11- Perfis de Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada dos catalisadores $La_{1-x}Sr_xNiO_3$. ..... 30

Figura 12- Perfis de Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada do catalisador $LaNiO_3$. .. 30

Figura 13- MEV do catalisador $LaNiO_3$..... 33

Figura 14- MEV dos catalisadores: 1) $La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$; 2) $La_{0,7}Ba_{0,3}NiO_3$;3) $La_{0,7}Ca_{0,3}NiO_3$; .. 33

Figura 15- Conversão de metano para os catalisadores $M(Ca, Ba, Sr)_xLa_{1-x}NiO_3$ (x = 0,0; 0,3 e 0,5) na RSM à 700 °C..... 34

Figura 16- Conversão do dióxido de carbono para os catalisadores $M(Ca, Ba, Sr)_xLa_{1-x}NiO_3$ (x = 0,0; 0,3 e 0,5) na RSM à 700 °C. ..... 35

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição geral do gás natural (PETROBRÁS, 2016). ..... 5
Tabela 2- Processos de produção e aplicações do gás de síntese. Adaptado de GEORGE e PATEL, 2011. ..... 7
Tabela 3- Íons que podem ocupar os sítios A e B da estrutura Perovskita (TEJUCA et al., 1989). ..... 15
Tabela 4- Métodos de preparo das perovskitas (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015) ..... 17
Tabela 5- Valores obtidos dos perfis de DTP-$CO_2$ dos catalisadores analisados. ..... 31
Tabela 6- Formação de depósitos de carbono por catalisador analisado após a reação de RSM. ..... 35

# LISTA DE ABREVIAÇÕES

| | |
|---|---|
| AC | Agente Complexante |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| $CH_4$ | Metano |
| CO | Monóxido de Carbono |
| $CO_2$ | Dióxido de carbono |
| DRX | Difratometria de Raios X |
| DTP-$CO_2$ | Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada |
| EG | Etilenoglicol |
| ICDD | International Center of Diffraction Data |
| MEV/EDS | Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva |
| OPM | Oxidação Parcial do Metano |
| OTP | Oxidação à Temperatura Programada |
| RSM | Reforma Seca do Metano |
| RTP-$H_2$ | Redução com $H_2$ à Temperatura Programada |
| RVM | Reforma a Vapor do Metano |
| XPS | X-Ray Photoelectron Spectroscopy |

# 1 - INTRODUÇÃO

O mundo atual é dependente do transporte de combustíveis no estado líquido e a conversão do gás natural em áreas remotas para combustíveis líquidos é uma alternativa viável para o aproveitamento econômico de muitas destas reservas. Além do fato que, em muitos casos, o transporte do gás natural das reservas para as indústrias torna-se economicamente inviável o seu aproveitamento energético (KARAVALAKIS *et al.*, 2012; LUNSFORD, 2000). O estudo de rotas alternativas para a conversão do metano principal componente do gás natural, em gás de síntese (mistura de $H_2$ e CO) tem sido bastante ampliado, tendo em vista a produção de hidrogênio de alta pureza e, em seguida, a geração de produtos químicos com altos valores agregados, tais como, compostos oxigenados e policarbonatos, e hidrocarbonetos líquidos livres de enxofre (KARAVALAKIS *et al.*; 2012).

Nos últimos anos, a disponibilidade de gás natural no Brasil tem aumentado, conforme mostrado na Figura 1, porém o seu consumo não ultrapassou os 40 bilhões de metros cúbicos em 2014, o que torna interessantes a sua utilização para outros fins, como por exemplo, a produção de gás de síntese que é um insumo essencial para a indústria química (ANP, 2016).

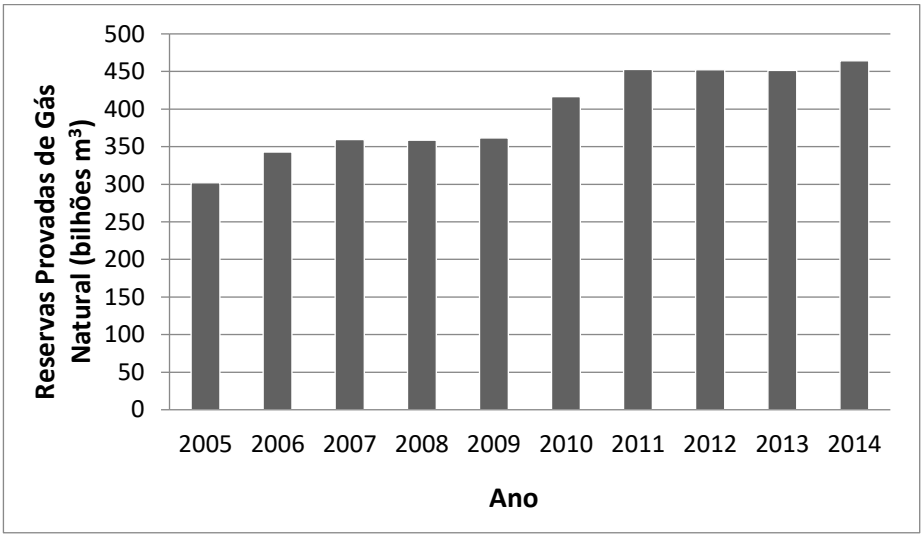


Figura 1- Reservas provadas de gás natural no Brasil nos anos de 2005 à 2014.

A reação de reforma do $CH_4$ com $CO_2$ para produção de gás de síntese é uma alternativa atrativa para produção de energia e produtos químicos de alto valor agregado como querosene, óleo diesel, lubrificantes, entre outros. Além disso, essa reação possui como reagentes dois dos principais gases de efeito estufa: o dióxido de carbono ($CO_2$) e o metano ($CH_4$). Sendo assim, a reação de reforma do $CH_4$ com $CO_2$ promove também a diminuição das

emissões desses gases poluentes na atmosfera, evitando o aumento do aquecimento global (LIMA; ASSAF, 2007).

O gás de síntese pode ser obtido através de três reações de reforma: Reforma do $CH_4$ com $CO_2$, também denominada Reforma Seca do Metano (RSM), Reforma a Vapor do Metano (RVM) e Oxidação Parcial do Metano (OPM), A mais utilizada é a RVM, a qual ocorre em escala industrial utilizando catalisadores a base de níquel. O maior inconveniente dessa reação é a formação de carbono sobre os catalisadores de níquel, levando a desativação do catalisador. Já a RSM oferece importantes vantagens na obtenção de gás de síntese (LIMA; ASSAF, 2007). Uma vantagem potencial da RSM que tem impacto positivo sobre o setor industrial, é a baixa razão $H_2$/CO que é produzida (1:1 ou menor). Uma razão $H_2$/CO mais baixa, quando comparada com a RVM e a OPM, é necessária para produção de compostos oxigenados (ROSS et al., 1996; WANG; LU, 1996). No entanto, a RSM não é praticada em escala comercial devido às suas limitações, como a desativação dos catalisadores causada pela deposição de carbono sobre a superfície dos mesmos (RUCKENSTEIN; HU, 1995).

O desenvolvimento de novos catalisadores que apresentem alta atividade, estabilidade catalítica e que sejam resistentes à deposição do coque, objetivando a formação de fases altamente dispersas e ativas na superfície é essencial para o melhoramento do processo catalítico de geração de gás de síntese. Além disso, esses novos materiais precisam ter um custo acessível para a aplicação em larga escala na indústria. (LIMA; ASSAF, 2007).

Vários catalisadores metálicos foram estudados para RSM dentre eles, catalisadores baseados em níquel, ferro e cobalto e metais nobres (Rh, Ru, Ir, Pd e Pt). Os catalisadores de níquel (Ni) são os mais utilizados, pois são de grande abundância e apresentam alta conversão na reação, o principal problema desse metal é a suscetibilidade à formação de carbono. Já os catalisadores à base de metais nobres, cujo uso atualmente é predominante apresentam pequena formação de coque, porém possuem desvantagens como alto custo e pouca disponibilidade (CHOUDHARY; RAIPUT, 1996; CHEN; REN,1994; CHENG et al., 2010). Para contornar esses problemas, óxidos mistos com estrutura perovskita estão sendo amplamente investigados em aplicações catalíticas envolvendo altas temperaturas, como no processo de RSM. Tais sólidos possuem interessantes propriedades catalíticas e apreciável estabilidade térmica, além de fácil síntese, grande flexibilidade de composição e baixo custo (PENA; FIERRO, 2001). Em vários estudos predomina o uso de perovskitas constituídas pelos elementos lantânio (La) e Ni. O metal de transição de lantânio confere estabilidade termodinâmica em altas temperaturas e o Ni apresenta alta atividade catalítica e baixo custo (GOLDWASSER et al., 2003; ARAÚJO et al, 2005).

Em estudos recentes, a adição de elementos alcalinos-terrosos que possuem basicidade forte de Lewis nos catalisadores de níquel tem sido relatada para melhorar tanto a atividade do catalisador e a supressão da formação de carbono. Através do aumento da basicidade espera-se uma maior habilidade do catalisador em quimissorver moléculas de dióxido de carbono. Essas moléculas reagem com as espécies de carbono contidas na superfície do catalisador formadas durante a reação de reforma do $CH_4$ com $CO_2$; consequentemente devido a esse fato, há a formação de um catalisador mais ativo e estável. (SUTTHIUMPORN; KAWI, 2011).

Tendo em vista a necessidade de desenvolvimento de processos para a produção de gás de síntese com razões adequadas de $H_2$/CO e de catalisadores de Ni que sejam ativos para esse processo e resistentes a formação de depósitos carbonáceos, foram preparados óxidos do tipo perovskitas com composição $M(Ca, Ba, Sr)_xLa_{1-x}NiO_3$ (x =0,0; 0,3; 0,5) com o interesse de verificar o efeito da substituição parcial do íon (La) por íons alcalinos terrosos que apresentam propriedades básicas podendo prevenir a formação de depósitos de carbono quando aplicados às reações de reforma do $CH_4$ com $CO_2$.

# 2 - OBJETIVOS

## 2.1.Objetivos Gerais

O objetivo principal deste trabalho foi promover a síntese de perovskitas com composição nominal $M(Ca, Ba, Sr)_xLa_{1-x}NiO_3$ (x = 0,0; 0,3; 0,5) afim de avaliá-las na reação de reforma do $CH_4$ com $CO_2$, bem como verificar a diminuição da formação de depósitos de carbono (coque) sobre o catalisador.

## 2.2.Objetivos Específicos

Os objetivos específicos a serem alcançados foram:

- Preparar os catalisadores perovskitas com composição nominal $M(Ca, Ba, Sr)_xLa_{1-x}NiO_3$ (x = 0,0; 0,3; 0,5) através do método citrato;
- Caracterizar os catalisadores por Difratometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV/EDS), Redução com $H_2$ à Temperatura Programada (RTP-$H_2$) e Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada (DTP-$CO_2$);
- Realizar a reação de reforma do $CH_4$ com $CO_2$;
- Avaliar o efeito da presença de metais alcalinos terrosos: cálcio, bário e estrôncio na atividade e seletividade das perovskitas na reação de reforma do $CH_4$ com $CO_2$;
- Quantificar a formação de depósitos de carbono após o teste catalítico para cada catalisador analisado através do método de Oxidação à Temperatura Programada (OTP).

# 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 3.1.Gás Natural

A crescente demanda de energia atualmente tem contribuído para o aumento do consumo de combustíveis de fontes fósseis. Atrelado a esse consumo está a poluição atmosférica, devido à emissão de gases poluentes, como óxidos de carbono $(CO)_x$, óxidos de nitrogênio $(NO)_x$ e óxidos de enxofre $(SO)_x$, provenientes da queima desses combustíveis (GUARIEIRO, VASCONCELOS, SOLCI, 2011).

A queima de combustíveis fosseis é uma das maiores fontes de emissão de $CO_2$ para a atmosfera, contribuindo para que esse gás se destaque como um dos principais responsáveis pelo aquecimento global, devido a sua capacidade em absorver radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre. Uma alternativa para minimizar a emissão desse gás, seria a utilização de fonte de energia renováveis ou menos poluentes (VALDERRAMA *et al*., 2010).

Um combustível que tem se destacado, mostrando ser uma alternativa viável é o gás natural. A queima do gás natural emite menos $CO_2$ por unidade de energia produzida (VALDERRAMA *et al*., 2010).

O gás natural é um combustível fóssil que se encontra na natureza associado ao petróleo ou não, formado por hidrocarbonetos leves, com predominância do metano e, também, em menores quantidades por etano, propano, butano, pentano, nitrogênio e dióxido de carbono, a depender do local em que foi extraído (BAHIAGÁS, 2013; PETROBRAS, 2008). A Tabela 1 mostra a composição geral do gás natural.

Tabela 1- Composição geral do gás natural (PETROBRÁS, 2008).

| Componentes | Composição molar (%) |
|---|---|
| Metano | 91,80 |
| Etano | 5,58 |
| Propano | 0,97 |
| Butano | 0,05 |
| Pentano | 0,10 |
| Nitrogênio | 1,42 |
| Dióxido de carbono | 0,08 |

O gás natural é encontrado em grandes profundidades no subsolo de rochas porosas, aproximadamente uma média de seis mil metros e é o resultado da degradação da matéria orgânica de forma anaeróbica oriunda de microrganismos de era pré-histórica que se acumulavam e eram soterradas (BAHIAGÁS, 2013; PETROBRAS, 2008). Trata-se de uma importante fonte de energia para promover eletricidade e calor, além de ser utilizado como

combustível em automóveis, indústrias e domicílios. Em geral, o mesmo apresenta teor de metano em cerca de 90%, possibilitando sua utilização como combustível ou também na conversão em produtos de maior valor agregado. Sua utilização como matéria prima para a indústria química possibilita a fabricação de plásticos, borrachas, tintas e de fertilizantes como ureia, amônia e seus derivados.

A maioria dos reservatórios de gás natural está localizada longe dos complexos industriais e muitas vezes são produzidas fora da costa, em alto mar – offshore. O transporte do gás natural ao mercado potencial, através de tubulações, pode não estar disponível, e, a sua liquefação para fins de transporte de longa distância por navio apresenta um alto custo (KARAVALAKIS et al, 2012; LUNSFORD, 2011).

Segundo Farias (2012), um grande volume de gás natural foi queimado em todo o mundo, principalmente no mar devido à dificuldade de logística de transporte. No Brasil, dados do Anuário Estatístico da ANP mostram que houve um aumento de aproximadamente 40% na queima e perda de gás natural de fontes marítimas entre os anos de 2013 a 2014, conforme Figura 2.

Existem duas desvantagens decorrentes da queima e perda do gás natural: o desperdício de uma importante fonte de hidrocarbonetos no valor de bilhões e o aquecimento global pela produção de gases de efeito estufa (USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015).

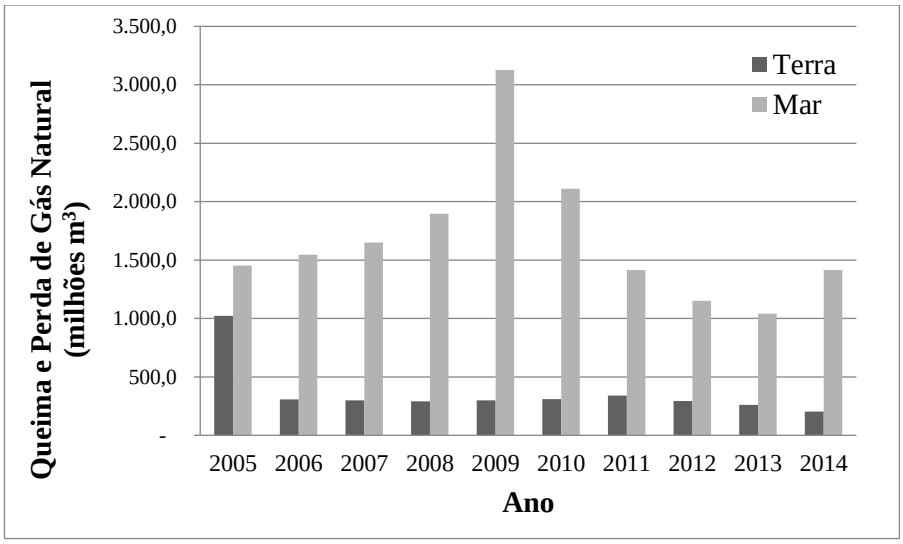


Figura 2- Queima e perda de gás natural (terra e mar) no Brasil nos anos de 2005 a 2014 (ANP, 2015).

Alguns fatores que atuam como força motriz para a utilização de gás natural, principalmente os de campos remotos, são: (a) longos gasodutos são caros e inviáveis economicamente de serem construídos (b) os mercados para o gás natural liquefeito (GNL)

são limitados; (c) há expectativas para a utilização via síntese de metanol ou através do processo de Fischer-Tropsch; e (d) questões políticas e ambientais estão incentivando o desenvolvimento de processo para a conversão de gás natural em combustíveis e outros produtos químicos (SILVA, 2004).

Diante desse contexto, destaca-se neste trabalho a importância da conversão do gás natural em produtos químicos de maior valor agregado a fim de promover a economia e contribuir também para a redução da emissão de gases de efeito estufa e, consequentemente a diminuição do aquecimento global (SILVA, 2004).

### 3.2. Gás de Síntese

O gás de síntese tem atraído interesse tanto em níveis acadêmicos como industriais, devido a sua diversidade de aplicação. É um combustível ou insumo químico que contem em massa 50% a 60% de $H_2$ e 40% a 50% de CO. Pode ser obtido a partir de materiais sólidos, líquidos ou gasosos que sejam fontes de carbono, como gás natural, metano, óleos, carvão, entre outros.

O gás de síntese requer razões entre CO e $H_2$ adequadas para os diferentes fins que sejam requeridos nas próximas etapas industriais, como a síntese de Fischer-Tropsch, em que o gás de síntese é convertido em diversos hidrocarbonetos líquidos, tais como a gasolina, querosene, gasóleo e lubrificantes, ou sua conversão direta para a produção de metanol, dimetil éter para a indústria petroquímica, entres outros usos (McLELLAN *et al*.,2005).

A Tabela 2 abaixo mostra os processos de produção e aplicações do gás de síntese (GEORGE e PATEL, 2011).

Tabela 2- Processos de produção e aplicações do gás de síntese. Adaptado de GEORGE e PATEL, 2011.

| **Razão $H_2$/CO** | **Reação** | **Aplicações** |
|---|---|---|
| **1** | Reforma Seca do Metano | Síntese de metanol e síntese de Fischer-Tropsch |
| **2** | Oxidação Parcial do Metano | Álcoois e olefinas |
| **3** | Reforma a Vapor do Metano | Produção de $H_2$ |

Conforme mostrado na Tabela 2, diferentes processos de geração de gás de síntese estão disponíveis como a reforma a vapor do metano, reforma seca do metano e oxidação parcial do metano. A escolha do processo de produção do gás de síntese depende do produto

que se deseja obter, além dos custos do processo, localização e da disponibilidade da matéria prima (McLELLAN *et al*.,2005).

### 3.3. Reações para obtenção de Gás de Síntese

A maior parte do hidrogênio e gás de síntese produzido industrialmente tem sido obtida pelo processo de Reforma a Vapor do gás natural (KOH *et al*., 2007). Este processo utiliza energia térmica para separar o hidrogênio do carbono, a partir do metano, através da reação do metano com vapor em presença de catalisador. Inicialmente o metano é convertido em hidrogênio e monóxido de carbono, seguido pela reação de deslocamento gás-água do monóxido de carbono e água a dióxido de carbono e hidrogênio (TAKEHIRA *et al*., 2003). Como o processo é endotérmico, parte do metano utilizado ou outro combustível deve ser queimado possibilitando a produção do calor que será utilizado na reação, contribuindo dessa forma para a emissão de $CO_2$.

A reforma catalítica a vapor do metano, mostrada na Equação 1, (PAN, ZHENG e SONG, 2002) é o principal processo industrial de produção de gás de síntese, responsável por produzir de cerca de 95% do mesmo.

$$CH_{4\,(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons \mathrm{CO}_{\,(g)} + 3\mathrm{H}_{2\,(g)} \qquad \Delta\mathrm{H} = +\,206{,}00\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \qquad (1)$$

Simultaneamente a esta reação ocorre a reação de deslocamento gás-água, mostrada na Equação 2 (VALDERRAMA *et al*., 2010).

$$CO_{\,(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons \mathrm{CO}_{2(g)} + \mathrm{H}_{2\,(g)} \qquad \Delta\mathrm{H} = -\,41{,}17\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \qquad (2)$$

Somando-se as Equações 1 e 2, obtém-se a Equação 3, de onde percebe-se que a quantidade total de $H_2$ obtida é quatro vezes maior que a de $CO_2$, que é obtido somente na Equação 1, ou seja, uma produção de gás de síntese com razão $H_2$/CO igual a 4. Segundo Franco, 2009, essa razão resulta em baixa seletividade para o monóxido de carbono, dificultando sua utilização na síntese de Fischer-Tropsch, que utiliza gás de síntese como matéria prima para a obtenção de hidrocarbonetos líquidos, como a gasolina e querosene (CHOUDHARY e MAMMAN, 1999).

$$CH_{4\,(g)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow \mathrm{CO}_{2(g)} + 4\mathrm{H}_{2\,(g)} \qquad \Delta\mathrm{H} = +\,165{,}00\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \qquad (3)$$

Esse processo geralmente ocorre em pressões e temperaturas que variam entre 15-30 bar e 850-950 °C, respectivamente. Além de ser altamente endotérmico e necessitar de altas temperaturas para ocorrer, encarecendo o custo da planta industrial. A presença de vapor de água leva a desativação do catalisador, seja por sinterização ou por deposição de carbono na superfície do mesmo (GOLDWASSER *et al*., 2005; GEORGE e PATEL, 2011).

A viabilidade para a obtenção da síntese de Fischer-Tropsch depende de processos mais eficientes para a obtenção do gás de síntese (FRENI *et al*., 2000). Sendo assim, rotas alternativas para a produção de gás de síntese têm sido estudadas.

Outro processo que também é muito utilizado para a obtenção do gás de síntese é a oxidação parcial do metano, mostrada na Equação 4 (PAN, ZHENG e SONG, 2002).

$$CH_{4\,(g)} + \tfrac{1}{2}\mathrm{O}_{2\,(\mathrm{g})} \rightarrow \mathrm{CO}_{(g)} + 2\mathrm{H}_{2\,(\mathrm{g})} \qquad \Delta\mathrm{H} = -35{,}60\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \qquad (4)$$

As reações de oxidação parcial e reforma a vapor de metano representam os maiores processos para a produção de gás de síntese (GEORGE e PATEL, 2011).

O processo de oxidação parcial do metano pode ocorrer na presença ou não de catalisador, sendo que o processo não catalisado ocorre em condições mais rigorosas, entre 1077-1527 °C e 1-140 bar; porém, segundo Choudhary *et. al*., 2006, na presença de um catalisador, temperaturas mais baixas, entre 727-927 °C são suficientes para a ocorrência da reação.

Neste processo a quantidade de oxigênio é insuficiente para promover a combustão completa do metano, logo ao invés de formar $CO_2$, forma-se CO. Porém, segundo Choudhary, (2006) mesmo com o oxigênio presente em menor quantidade, a oxidação parcial catalisada pode ocorrer de duas maneiras: (i) conversão direta a gás de síntese; (ii) o metano inicialmente pode ser queimado a dióxido de carbono e água e, só depois o restante do metano ser convertido a gás de síntese.

A oxidação parcial do metano além de produzir gás de síntese numa razão ($H_2$/CO = 2) adequada para ser utilizada na obtenção de álcoois e olefinas, apresenta uma vantagem em relação às outras reações de reforma do metano: obtenção de energia, visto que o processo é exotérmico (PAN, ZHENG e SONG, 2002).

Outra reação que tem se mostrado atraente tanto do ponto de vista ambiental como industrial, e que tem sido estudada nos últimos anos é a reação de Reforma Seca do Metano para a produção do gás de síntese (WANG *et al*., 2005; LIMA e ASSAF, 2007).

### 3.4. Reforma do $CH_4$ com $CO_2$

A reação de reforma do $CH_4$ com $CO_2$, também denominada reforma seca do metano foi estudada pela primeira vez por Fischer e Tropsch em 1928 e cálculos indicaram que esta reação era termodinamicamente favorável acima de 640 ºC (LIMA, 2006).

Com o aumento do interesse em diminuir as emissões de $CO_2$ e com a crescente necessidade de produzir gás de síntese (misturas $CO/H_2$), a reforma de metano com $CO_2$ tem recebido cada vez mais atenção. Esta é uma reação de especial importância, especialmente quando a razão $H_2/CO$ obtida for baixa ($H_2/CO = 1$), pois assim estes produtos podem ser convertidos em produtos de maior valor agregado quando direcionado a para a síntese de hidrocarbonetos líquidos, na reação de Fischer-Tropsch. Altas razões $H_2/CO$ favorecem a metanação, diminuindo a formação de hidrocarbonetos de cadeias maiores (BELLIDO, 2008).

Abaixo na Equação 5 é mostrada a reação de reforma seca do metano (PAN, ZHENG e SONG, 2002).

$$\mathrm{CH_{4\,(g)}} + \mathrm{CO_{2\,(g)}} \rightleftharpoons 2\mathrm{CO}_{(g)} + 2\mathrm{H_{2\,(g)}} \qquad \Delta\mathrm{H} = +\,247{,}30\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \qquad (5)$$

Porém, existem alguns obstáculos que limitam a aplicação do processo de reforma seca. Os principais deles são: a alta endotermicidade, a baixa taxa de reação e a formação de depósitos carbonáceos. Do ponto de vista industrial, também não é fácil fornecer dióxido de carbono puro e concentrado para o reformador sob pressões operacionais típicas. A maior dificuldade para realizar a reforma do metano com dióxido de carbono é a formação de carbono, termodinamicamente favorecida, que desativa os catalisadores.

A deposição do carbono é induzida pela decomposição do metano e da reação de Boudouard (desproporcionamento de CO), respectivamente, mostradas abaixo nas Equações 6 e 7 (SILVA, 2004; BELLIDO, 2008; ASENCIOS; ASSAF, 2013). Estas reações acontecem paralelamente à reação de reforma seca, em certas condições de operação e são termodinamicamente possíveis.

$$\mathrm{CH_{4\,(g)}} \rightarrow C_{(s)} + 2\mathrm{H_{2\,(g)}} \qquad \Delta\mathrm{H} = +\,75{,}00\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \qquad (6)$$

$$2CO_{(g)} \rightleftharpoons C_{(s)} + CO_{2\,(g)} \qquad \Delta H = -173{,}00\,\frac{kJ}{mol} \qquad (7)$$

A desativação de catalisadores via formação de coque é um desafio que afeta as três principais vias de produção do gás de síntese: RSM, RVM e OPM. A busca por novos catalisadores que sejam efetivos nas reações de produção de gás de síntese e, que apresentem uma resistência à formação de coque, vem ganhando grande destaque no estudo de catálise nas últimas décadas.

Outras reações também podem ocorrer simultaneamente com a reação de reforma seca do metano e podem também influenciar nos resultados finais do processo de reforma (Equações 8 e 9).

$$CO_{2\,(g)} + H_{2\,(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = +40{,}00\,\frac{kJ}{mol} \qquad (8)$$

$$C_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2\,(g)} \qquad \Delta H = +131{,}00\,\frac{kJ}{mol} \qquad (9)$$

A reação de reforma seca do metano (5) pode ser constituída da Equação (7) e da reversa da reação da Equação (6). Idealmente, o carbono formado na reação da Equação (7) deveria ser consumido parcialmente pela reação reversa da Equação (6) e, em menor escala, pela reação da Equação (9). Esta pode ter um papel importante quanto à retirada do carbono formado, mas no contexto da reação, o vapor é quase sempre formado via reação reversa de deslocamento gás-água (8). Se a reação da Equação (7) for mais rápida do que a taxa de remoção do carbono, haverá sérios problemas quanto à formação de coque, como consequente desativação do catalisador e bloqueio do reator pelo carbono formado, ou seja, a quantidade de coque aumenta, impedindo o fluxo dos reagentes (LIMA, 2006).

A reação mostrada pela Equação (6) e a reversa da reação mostrada na Equação (9) são favorecidas a baixas temperaturas que, junto com a reação da Equação (7), podem ser grandes geradoras de carbono. É interessante notar que a reação da Equação (8), que consome hidrogênio, representa uma desvantagem, a menos que ambas as reações (8) e (9), ocorram mantendo a estequiometria constante (LIMA, 2006).

### 3.5. Catalisadores Utilizados na Reforma Seca do Metano

Na reação de reforma seca do metano a deposição de carbono é um dos principais problemas a serem solucionados, pois se trata de uma reação que ocorre, mesmo com a presença de catalisadores, em altas temperaturas, entre 600 – 800 °C. Essas altas temperaturas

são necessárias para ajudar na ruptura das ligações entre o carbono e o hidrogênio das moléculas de metano, já que são ligações estáveis. Nesse processo, os catalisadores empregados devem apresentar estabilidade térmica para que não ocorra degradação térmica e sinterização das partículas da fase ativa (LIMA, 2006).

A reforma seca do metano tem sido investigada utilizando-se catalisadores baseados em metais nobres (Rh, Ru, Pd e Pt) e metais não-nobres (Ni, Co e Fe) (USMAN *et al*., 2015). Em um estudo comparando diferentes catalisadores de metais (Rh, Ru, Pt, Pd, Ir, Ni e Co) suportados em alumina, pode-se notar que os metais não nobres (Ni e Co) mostraram atividade catalíticas superior aos catalisadores de metais nobres suportados em alumina. Entretanto, a maior deposição de coque foi relatada em catalisadores à base de Ni e Co, indicando, assim, sua baixa resistência à deposição de coque em comparação com os metais nobres (HOU *et al*., 2006).

Os catalisadores de metais nobres têm chamado a atenção por apresentarem resistência superior à deposição de coque, alta estabilidade e principalmente, a uma maior atividade quando aplicado em altas temperaturas, acima de 750 °C (DJINOVIĆ *et al*, 2011). No entanto, vale ressaltar que sua aplicação em larga escala fica prejudicada devido ao alto custo associado ao seu uso comercial. Por outro lado, os catalisadores baseados em metais não nobres, especialmente aqueles contendo Ni como fase ativa, podem apresentar atividade semelhante aos catalisadores de metais nobres, mas são propensos a formação de coque sobre a superfície do catalisador durante a reação, provocando sua desativação. Dentre os catalisadores de metais não nobres, os catalisadores à base de níquel são extremamente atraentes por conta de seu baixo custo.

Dessa forma, várias pesquisas vêm sendo realizadas, focando no aumento da estabilidade catalítica utilizando o Ni como metal ativo em aplicações catalíticas (ASENCIOS e ASSAF, 2013; LIMA e ASSAF, 2007). Os óxidos do tipo perovskita são materiais que tem se mostrado promissores para aplicações catalíticas envolvendo altas temperaturas como a RSM devido à sua estabilidade termoquímica e, por se reduzir parcialmente, sob condições redutoras em temperaturas elevadas, formando partículas metálicas de tamanho nanométrico, o que é favorável para a resistência à deposição de coque, além de apresentarem menores custos em relação aos metais nobres (BHAVANI; KIM; LEE, 2013).

Em diversos estudos predomina o emprego de perovskitas constituídas pelos elementos lantânio e níquel. O metal de transição La é comumente utilizado como sítio A da perovskita por conferir alta estabilidade térmica e o Ni, como apresentado, possui alta atividade e baixo custo. Com o intuito de aprimorar as propriedades apresentadas por esses

elementos são estudados os efeitos da substituição do Ni e/ ou La por outros metais (SUTTHIUMPORN; KAWI, 2011).

Em estudos recentes, a adição de elementos alcalinos-terrosos em catalisadores de níquel tem sido relatada para melhorar tanto a atividade do catalisador e a supressão da formação de carbono. Os elementos alcalinos-terrosos possuem basicidade forte de Lewis e através da adição de basicidade pela substituição desses elementos na estrutura perovskita, espera-se aumentar a habilidade do catalisador em quimissorver dióxido de carbono e, portanto, diminuir a formação do carbono via a reação de desproporcionalmente do CO ($2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$).

### 3.6. Perovskitas

Nos últimos anos os óxidos mistos com estrutura perovskita têm sido reconhecidos como catalisadores ativos para uma variedade de reações, especialmente em catálise ambiental, como reforma do metano, redução de NO com CO para formar $CO_2$ e $N_2$, reforma do biodiesel, oxidação do tolueno, combustão de etanol, reações de NO com $CH_4$ e reações com propano (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015). Tais sólidos possuem estrutura cristalina bem definida, representada pela fórmula geral $ABO_3$. Esse tipo de óxido misto recebeu o nome perovskita em homenagem ao mineralogista russo L.A. Perovski, e o primeiro composto identificado com essa estrutura foi o mineral $CaTiO_3$ descoberto nos montes Urais na Rússia (TONIOLO, 2010). Nessa estrutura o sítio A representa íons de terras raras, metais alcalinos, alcalinos terrosos ou outros íons volumosos, como $Pb^{+2}$ e $Bi^{+3}$ e o sítio B representa íons de metais de transição dos grupos 3d, 4d ou 5d (KOPONEN *et al*., 2005; TEJUCA; FIERRO, 1993).

Cátions com grandes raios iônicos encontram-se dodecacoordenados e ocupam os sítios A da estrutura perovskita, sendo responsáveis pela resistência térmica do material, enquanto cátions que possuem raios iônicos menores preenchem os sítios B e acham-se hexacoordenados, apresentando alta atividade catalítica. O elemento do sítio A e os oxigênios formam um empacotamento cúbico fechado, no qual B está inserido nos espaços octaédricos (GOLDWASSER *et al*., 2005; DAI *et al*., 2004). Alguns exemplos de óxidos tipo perovskitas são: $LaNiO_3$, $LaCoO_3$, $KNbO_3$, entre outras.

Um óxido tipo perovskita apresenta estrutura cubica ideal, com A coordenado a 12 íons oxigênio e B coordenado a 6 íons oxigênio. Na Figura 3 é mostrada a cela unitária da perovskita $ABO_3$, onde o centro do cubo é ocupado pelo cátion A, os vértices pelo cátion B e os aníons e oxigênios localizam-se nos centros das arestas. A estrutura também pode ser representada pelos cátions ocupando o centro de um octaedro onde os oxigênios localizam-se

nos vértices, que por sua vez estariam dentro de um cubo, cujos vértices seriam os cátions A (PEÑA e FIERRO, 2001). Substituições parciais dos sítios A e B, gerando óxidos complexos, são possíveis e podem produzir uma grande variedade de compostos com diferentes composições e defeitos estruturais.

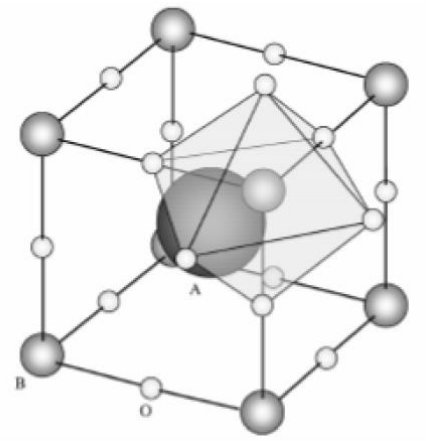


Figura 3- Estrutura Perovskita $ABO_3$ (TANAKA; MISONO, 2001).

Com base em considerações geométricas, foram definidos os limites toleráveis do tamanho dos íons que formam a estrutura perovskita mediante um fator de tolerância, descrito na Equação (10), na qual R é o raio iônico dos íons A, B ou do oxigênio.

$$t = \frac{(RA+RB)}{\sqrt{2(RB+RO)}} \tag{10}$$

A estrutura perovskita se forma quando os valores do fator de tolerância estiverem na faixa de 0,75 a 1,0. Quando é aproximadamente igual a 1, a estrutura obtida é a cúbica ideal. Em outras condições, aparecem distorções da estrutura, as mais conhecidas são a ortorrômbica e a romboédrica (ALVAREZ, 1999). Esses dois tipos de simetrias vão surgir quando houver variação significativa do fator de tolerância. Quando o fator de tolerância (t) assumir valores entre 0,75 e 0,9 ocorrerá uma distorção que favorecerá a estrutura ortorrômbica e quando o mesmo estiver entre $0,9 < t < 1,0$, prevalecerá a estrutura romboédrica. Alguns exemplos de íons que podem ocupar os sítios A ou B da estrutura perovskita são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Íons que podem ocupar os sítios A e B da estrutura Perovskita (TEJUCA *et al*., 1989).

| Sítio A (dodecaédrico) | | Sítio B (octaédrico) | |
|---|---|---|---|
| $Na^{+}$ | $Bi^{+3}$ | $Li^{+2}$ | $Ti^{+4}$ |
| $K^{+}$ | $Ce^{+4}$ | $Cu^{+2}$ | $Mn^{+4}$ |
| $Rb^{+}$ | $Th^{+4}$ | $Mg^{+2}$ | $Ru^{+4}$ |
| $Ag^{+}$ | | $Ti^{+3}$ | $Pt^{+4}$ |
| $Ca^{+2}$ | | $V^{+3}$ | $Nb^{+5}$ |
| $Sr^{+2}$ | | $Cr^{+3}$ | $Ta^{+5}$ |
| $Ba^{+2}$ | | $Mn^{+3}$ | $W^{+6}$ |
| $Pb^{+2}$ | | $Fe^{+3}$ | $Mo^{+6}$ |
| $La^{+3}$ | | $Co^{+3}$ | |
| $Pr^{+3}$ | | $Ni^{+3}$ | |
| $Nd+^{3}$ | | $Rh^{+3}$ | |

Além da relação entre os raios iônicos, outra condição fundamental para formação da estrutura perovskita é a sua eletroneutralidade, isto é, a soma das cargas dos íons A e B deve ser igual ao total de cargas dos ânions $O^{-2}$. Para que isso aconteça, a distribuição de cargas deve ocorrer, por exemplo, da seguinte forma: $A^{+1}B^{+5}O_3$, $A^{+2}B^{+4}O_3$ ou $A^{+3}B^{+3}O_3$. Os compostos gerados pelas substituições parciais dos íons A e/ou B podem ser representados pela fórmula geral $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$, onde $\delta$ representa o excesso ou a deficiência de oxigênio devido a não estequiometria dessas espécies.

A grande flexibilidade de composição permitida pela estrutura perovskita é de grande importância para a catálise heterogênea, uma vez que a substituição do sítio B pode provocar modificações na atividade catalítica, pois interfere diretamente no estado eletrônico do orbital d, na energia de ligação entre B e o oxigênio e na energia de estabilização do campo cristalino. Logo, a utilização de perovskitas parcialmente substituídas é interessante para diversas aplicações, incluindo o processo de obtenção de gás de síntese, haja vista que são materiais ativos, seletivos e estáveis (TONIOLO, 2010). Essa substituição também pode levar a formação de vacâncias de oxigênio e defeitos na estrutura, devido a não estequiometria criada, que são responsáveis pela mobilidade do oxigênio dentro da rede cristalina, influenciando na atividade catalítica (UTAKA *et al*., 2003). Além disso, vantagens como fácil síntese, baixo custo e elevada estabilidade térmica determinam e justificam o especial interesse atraído por esses materiais nas últimas décadas (LABHSETWAR *et al*., 2001).

Na estrutura $ABO_3$ das perovskitas, os íons A são, em geral, cataliticamente inativos. Estudando a relação da atividade catalítica e o fator de tolerância, Falcón et al. (2000) verificou que os íons de terras raras somente exercem a função de modificar a ligação entre o sítio B e o oxigênio, não sendo diretamente envolvidos na reação. Os íons metálicos ativos na posição B são situados a distâncias relativamente grandes um do outro, de modo que uma molécula reagente interage apenas com um único sítio. Todavia, para um centro único de A ou B, ambos os cátions A e B podem ser substituídos, levando a uma grande classe de materiais de fórmula geral $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$, onde $\delta$ representa o excesso de oxigênio devido a não estequiometria destas espécies. A natureza e a quantidade do substituinte na posição A pode estabilizar os estados de oxidação para o cátion B e/ou gerar vacâncias aniônicas no sólido. Os defeitos estruturais podem alterar algumas propriedades físico-químicas favorecendo, por exemplo, o transporte de íons dentro da estrutura, modificando assim seu desempenho catalítico (TEJUCA; FIERRO, 1993).

Um exemplo do efeito que as vacâncias podem provocar nas propriedades de um material pode ser claramente observado no eletrodo íon-seletivo de estado sólido (HARRIS, 2003). Um caso comum é o eletrodo de fluoreto constituído de um cristal de $LaF_3$ dopado com $Eu^{+2}$ ($EuF_2$). Na dopagem, ânions livres são criados dentro do cristal e os espaços por eles gerados são denominados de vacâncias ou lacunas. Dessa forma, um íon fluoreto adjacente pode migrar para um espaço vazio, deixando um novo lugar atrás.

Um efeito semelhante pode ser observado com a presença de vacâncias em óxidos metálicos, incluindo as perovskitas. Porém, nesse caso, ocorre a migração do oxigênio ao invés do $F^-$. Na dopagem de $La_2O_3$ com SrO, por exemplo, ocorre a substituição parcial de íons $La^{+3}$ por $Sr^{+2}$ gerando um óxido misto não estequiométrico contendo vacâncias causadas pela deficiência de oxigênio

A atividade das perovskitas tem sido atribuída à condutividade elétrica e iônica, a presença de vacâncias do íon oxigênio e a mobilidade de oxigênio no interior da estrutura. Acredita-se que essas características aumentam o desempenho do catalisador (PONCE; FIERRO, 2000).

Muitos trabalhos têm direcionado estudos para o entendimento dos efeitos obtidos com as substituições das espécies A e B na estrutura das perovskitas utilizadas em várias reações, principalmente às de conversão do metano (GOLSWASSER *et al.*, 2005; MARTINELLI, 2011).

Lima e Assaf (2007) sintetizaram a perovskita $LaNiO_3$ e as parcialmente substituídas por Co, $LaNi_{(1-X)}Co_XO_3$ onde obtiveram sistemas menos reativos, porém mais estáveis frente à

desativação por deposição de carbono na reforma seca do metano, mostrando que a substituição dos cátions B modifica algumas características do catalisador.

A estabilidade e a atividade dos sistemas obtidos a partir das perovskitas, nos processos de reforma do metano, estão relacionadas não só apenas ao cátion B que é responsável pela atividade catalítica, mas também a obtenção de espécies contendo o cátion B altamente distribuído na estrutura. Isso se deve ao fato das perovskitas em geral serem utilizadas como precursores catalíticos, havendo a necessidade de uma etapa previa de tratamento, uma vez que o cátion B apresenta-se na forma oxidada e como nas reações de reforma do metano e os mesmos são ativos na forma metálica, se faz necessário reduzir a perovskita antes de utilizá-la. A atividade catalítica das perovskitas está diretamente relacionada com a etapa de redução. Geralmente essa redução é realizada em atmosfera de hidrogênio, de forma a diminuir a deposição do carbono. Durante esse pré-tratamento a estrutura perovskita é colapsada e o metal B é obtido na forma metálica e bem disperso sobre o óxido $A_2O_3$ (WU *et al*., 1998; PEÑA e FIERRO, 2001; GOLDWASSER *et al*., 2003; PIETRI *et al*., 2004).

### 3.7. Método de preparo das perovskitas

As propriedades e estabilidade das perovskitas dependem do tipo de metal e método de síntese utilizado, pois podem ser preparadas de acordo com as necessidades catalíticas específicas. Dentre os diversos métodos utilizados para a síntese dos óxidos mistos com estrutura perovskita (Tabela 3), os mais comuns são os métodos sol-gel, combustão e co-precipitação (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

Tabela 4- Métodos de preparo das perovskitas (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

| **Reação** | **Método de síntese** |
|---|---|
| Sólido-Sólido | Cerâmico |
| Líquido-Sólido | Citrato ou Pechini<br>Combustão<br>Complexação ou Sol-Gel<br>Co-precipitação<br>Processo Glicina-Nitrato |

O controle da área específica não ocorre em métodos sólido-sólido, por isso que é mais empregado em materiais cerâmicos. Esse método consiste na mistura de óxidos que requerem temperaturas elevadas de calcinação para que ocorram as reações em estado sólido,

com formação de agregados, formando grãos grandes, com área específica pequena e de baixa pureza, de modo que o material não pode ser aplicado na catálise.

Segundo Santos *et. al.*, 2015, os métodos líquido-sólido podem gerar áreas específicas maiores que 40 $m^2/g$ Um dos métodos liquido-solido é o por combustão. A combustão é um método em que há aplicação de alta temperatura para a chama expelir as impurezas da solução precursora. Na evaporação tem-se a presença de compostos nitrogenados e a formação do pó precursor.

O método complexação ou sol-gel se inicia com a polimerização dos precursores em baixas temperaturas e posterior decomposição formando uma solução de dispersão que em uma rede forma o líquido viscoso (o gel), que em seguida é seco e calcinado. O método sol-gel proporciona maior cristalinidade e boas áreas específicas e pode ser utilizado com ácido esteárico possibilitando a síntese de um produto altamente puro, homogêneo e se processa em temperaturas razoavelmente baixas (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015). A partir do método sol-gel foram obtidos sólidos altamente cristalinos com estrutura do tipo perovskita $La_{1-x}Sr_xNi_{0,4}Co_{0,6}O_3$ e $La_{0,8}Sr_{0,2}Ni_{1-y}Co_yO_3$ que apresentaram elevada atividade na reação de reforma seca do metano (VALDERRAMA, KIENNEMAN e GOLDWASSER, 2010).

No método de co-precipitação, uma solução homogênea com os cátions metálicos sofre a precipitação, seja pela formação de um sal insolúvel ou pela mudança de pH. A co-precipitação oxidativa indica que foi utilizada uma solução oxidante neste processo, como por exemplo, hidróxido de sódio em hipoclorito de sódio (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

No processo Glicina-Nitrato uma solução de nitrato dos cátions é obtida pela dissolução de óxidos e sais em $HNO_3$ concentrado, que é misturada a água e a glicina (complexante). Depois ocorre o aquecimento para evaporação da água e combustão para formação da perovskita (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

O método do citrato também é conhecido como método de Pechini, esse emprega um α-hidroxiácido, geralmente ácido cítrico, como complexante dos íons metálicos sem que seja preciso executar etapas de envelhecimento ou de ajuste do pH. Esse método permite a síntese de óxidos mistos com certas vantagens, como o controle da estequiometria, uma mistura uniforme dos componentes em escala molecular, homogeneidade microestrutural, temperatura mais baixa de cristalização da fase pura e facilidade de execução. Nesse método, na presença de um polihidroxiálcool, ocorre uma reação de esterificação, resultando em um sólido homogêneo, de forma que os íons metálicos se encontram distribuídos em uma matriz polimérica. Ao remover o excesso de solvente, forma-se uma resina intermediária e após a sua

calcinação é possível obter a estrutura de perovskita, eliminando-se ainda toda a matéria orgânica residual (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

As proporções de ácido cítrico como agente complexante (AC) e de etilenoglicol (EG) como poli-hidroxiálcool afetam a morfologia da perovskita obtida, bem como a temperatura de calcinação. O aumento de etilenoglicol gera uma cadeia polimérica maior pelo afastamento dos cátions metálicos, enquanto menores razões AC:EG e temperaturas geram menores cristais. Por isso observa-se que há uma incessante procura por interações mais fracas entre partículas primárias na cristalização na procura de menores cadeias (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

Dentre os trabalhos encontrados na literatura está o de Wang e colaboradores (2008), que sintetizaram $LaCoO_3$ com estrutura tipo perovskita através do método citrato e apresentou elevada atividade na oxidação completa do metano.

# 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

## 4.1. Síntese de Perovskitas pelo Método Convencional

Perovskitas com composição M(Ca, Ba, Sr)$_x$La$_{1-x}$NiO$_3$ (x = 0,0; 0,3; 0,5) foram obtidas através do método convencional, também nomeado de método citrato ou Pechini (TAKEHIRA *et al*., 1995). Inicialmente, prepararam-se soluções contendo sais de nitrato dos respectivos metais: $La(NO_3)_3.6H_2O$, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Ba(NO_3)_2.6H_2O$, $Sr(NO_3)_2.6H_2O$ e $Ca(NO_3)_2.6H_2O$. Posteriormente, acrescentou-se ácido cítrico e em seguida etilenoglicol em quantidades equimolares. A mistura foi agitada em temperatura ambiente por alguns minutos e o excesso de água foi evaporado em estufa a 60 °C por aproximadamente 24 horas até a formação de um material com aspecto esponjoso. O material seco foi desaglomerado e, em seguida, calcinado em duas etapas: 550 °C por 3 h e 800 °C por 5 h com taxa de aquecimento de 4 °C.min$^{-1}$. A Figura 4 apresenta o diagrama esquemático do processo (LIMA, 2008).

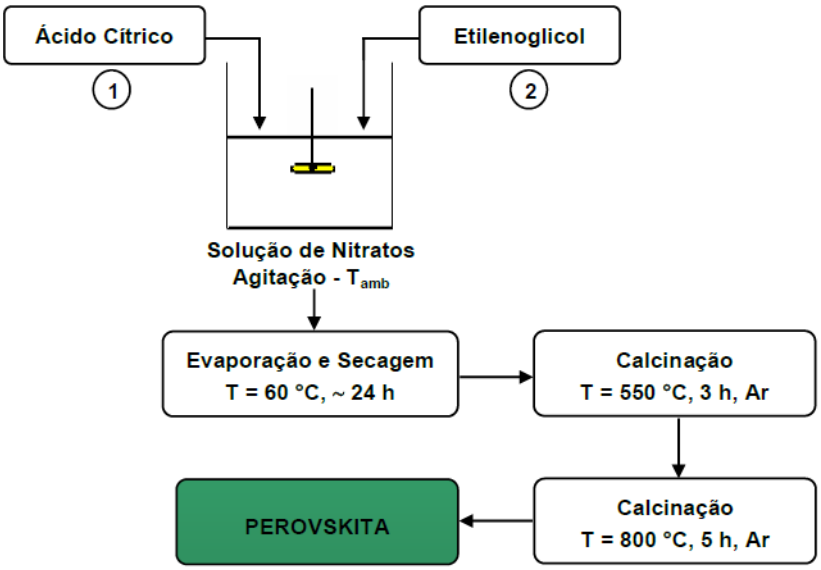


Figura 4- Esquema de síntese de Perovskitas pelo método citrato (LIMA, 2008).

## 4.2. Caracterização dos Catalisadores

As Perovskitas com composição $M(Ca, Ba, Sr)_xLa_{1-x}NiO_3$ (x = 0,0; 0,3; 0,5) foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: Difratometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV/EDS), Redução com $H_2$ à Temperatura Programada (RTP-$H_2$) e Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada (DTP-$CO_2$).

### 4.2.1. Difratometria de Raios X (DRX)

Neste trabalho, as análises de DRX foram realizadas em um equipamento Rigaku, modelo Miniflex 600, com tubo de Cu e filtro de Ni operando com radiação CuKα (λ=0,1542 nm). A velocidade de varredura do goniômetro utilizada foi de 2º (2θ) $min^{-1}$, com variação do ângulo (2θ) na faixa de 5º a 80º.

Os difratogramas de raios X foram analisados e comparados com a base de dados do International Center of Diffraction Data (ICDD) que permite identificar a estrutura cristalina presente nos catalisadores.

### 4.2.2. Redução com $H_2$ à Temperatura Programada (RTP-$H_2$)

Neste trabalho, as análises de RTP-$H_2$ foram realizadas em um equipamento SAMP3 (Termolab Equipamentos LTDA). Foram utilizados 100 mg de amostra de cada catalisador, a qual foi reduzida com 2% de $H_2$/Ar com fluxo de 30 mL.min$^{-1}$ a uma velocidade de aquecimento de 10 ºC.min$^{-1}$, da temperatura ambiente até 1000 ºC. Esta análise permitiu identificar as espécies presentes no catalisador e a sua temperatura de redução.

### 4.2.3. Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada (DTP-$CO_2$)

Esta técnica é empregada para caracterizar e quantificar a força dos sítios básicos existentes nos catalisadores após serem ativados.

A ativação consiste na redução de 0,2 g de catalisador sob fluxo de 30 mL.min$^{-1}$ de $H_2$ a uma taxa de aquecimento de 10 ºC.min$^{-1}$ até 750 ºC, permanecendo nesta por 1 hora. Em seguida, o solido obtido passou por tratamento sob fluxo de 50 mL.min$^{-1}$ de He a uma taxa de 10 ºC.min$^{-1}$ até 750 ºC, permanecendo nesta temperatura por 30 min. As amostras eram resfriadas a temperatura ambiente e expostas a fluxo de $CO_2$ até a saturação. Em seguida, era realizada uma limpeza do excesso de $CO_2$ com fluxo de He por 1 hora.

A DTP-$CO_2$ procedia-se em fluxo de 50 mL.min$^{-1}$ de He sob taxa de 20 ºC.min$^{-1}$ até 750 ºC. A dessorção de $CO_2$ era registrada por um espectrômetro de massas do tipo quádruplo da Balzers Omnistar ligado a um computador. Durante a DTP-$CO_2$, era observada também a presença de bandas de $H_2$ e CO além dos de $CO_2$. A quantificação destas, eram realizadas pelas comparações das áreas de dessorção com áreas de pulsos de quantidades conhecidas dos gases dessorvidos.

### 4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV/EDS)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV/EDS) foram realizadas num equipamento modelo Hitachi TM3000 em conjunto com o Bruker Scan Generator, equipamento utilizado na EDS.

As amostras foram previamente secadas em mufla por 3h à 150 °C. Nos experimentos, foram utilizados 10 mg de amostra de cada catalisador analisado. As variáveis de operação alcançadas pelo microscópio de varredura são tensão de 3 a 50kV, faixa útil de aumentos de 10 a 3000 vezes, resolução de 30 Å e profundidade de foco com 1000 vezes de 100 µm.

### 4.3. Teste Catalítico

Os ensaios de atividade catalítica foram realizados em um equipamento Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) da Termolab acoplado ao espectrômetro de massas.

A atividade catalítica das perovskitas na reação de Reforma Seca do Metano foi avaliada em função da conversão dos reagentes que é definida como a quantidade de $CH_4$ e $CO_2$ convertida pela quantidade total de $CH_4$ e $CO_2$ alimentada, respectivamente e foi calculada a partir das Equações 11 e 12, em que F é a vazão de alimentação dos reagentes.

$$X_{CH_4}(\%) = \left(\frac{F_{entrada} - F_{saída}}{F_{entrada}}\right) x100 \quad (11)$$

$$X_{CO_2}(\%) = \left(\frac{F_{entra} - F_{saída}}{F_{entrada}}\right) x100 \quad (12)$$

Previamente ao teste catalítico, 50 mg de catalisador foi reduzido com fluxo contínuo de 40 mL.min$^{-1}$ de hidrogênio puro, com aquecimento de 5 °C.min$^{-1}$ da temperatura ambiente até 700 °C por 2 h. Em seguida, o teste catalítico foi realizado a 700 °C, com alimentação contínua de 50 mL.min$^{-1}$ dos reagentes $CH_4$ e $CO_2$, na razão de alimentação $CH_4$ /$CO_2$ = 1,0 durante 6 h.

### 4.4. Oxidação à Temperatura Programada (OTP)

Após a realização do teste catalítico para cada catalisador sintetizado fez-se a quantificação do coque formado durante a reação de Reforma Seca do Metano através do método de Oxidação com ar sintético à Temperatura Programada (OTP).

O coque foi oxidado a dióxido de carbono como representado pela Equação 13. Foi utilizado fluxo contínuo de 30 mL.min$^{-1}$ de ar sintético (21% de oxigênio e 79% de nitrogênio). O reator foi aquecido em 10 °C.min$^{-1}$ da temperatura ambiente até 800 °C, utilizando um Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) e, a saída do reator foi acoplada ao espectrômetro de massas para acompanhar o consumo de $O_2$ e a formação de $CO_2$. Esse gás formado foi convertido em valores mensuráveis de coque produzido durante a reação (JESUS, 2016).

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad (13)$$

# 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 5.1. Caracterização dos catalisadores

### 5.1.1. Difratometria de Raios X

Na Figura 5 são apresentados os perfis de difração de raios x dos catalisadores M(Ca, Ba, Sr)$_x$La$_{1-x}$ NiO$_3$ (x = 0,3; 0,5) sintetizados através do método citrato. Os picos foram identificados pela comparação com os dados do ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Os difratogramas dos precursores perovskitas mostram que as condições de síntese e calcinação utilizadas foram adequadas para a formação das estruturas perovskitas.

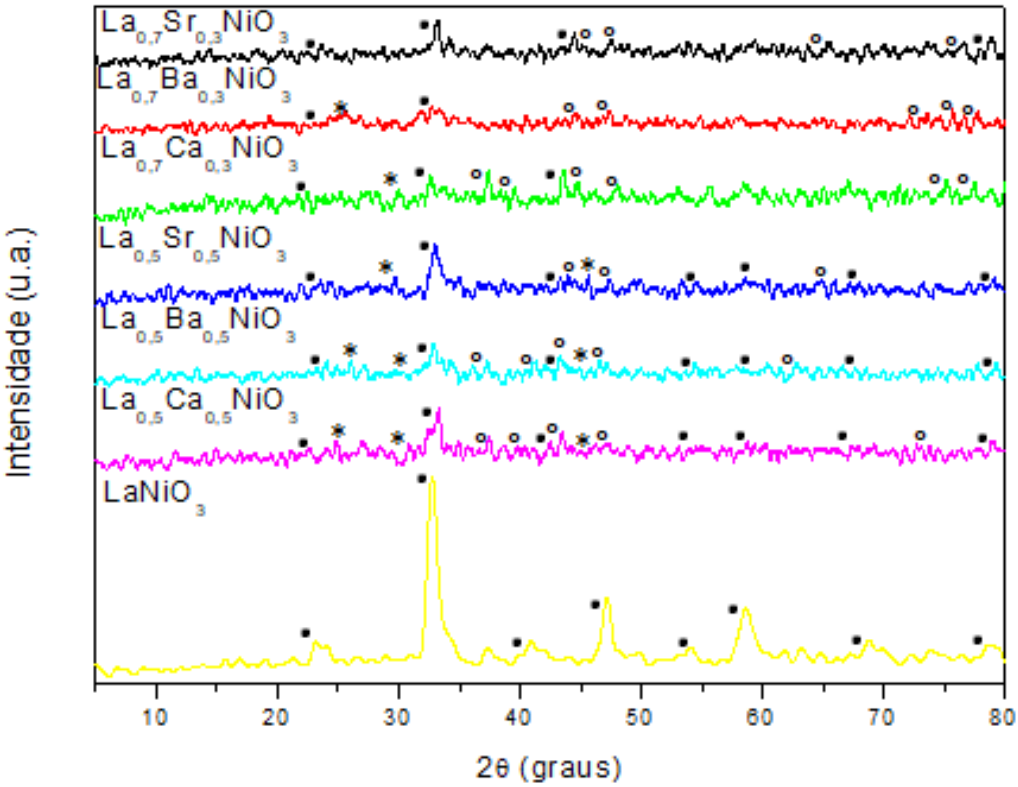


Figura 5- Difratogramas dos catalisadores sintetizados. LaNiO$_3$ (•), La$_2$NiO$_4$ (*), NiO (°), CaO (+).

Os perfis de difração de raios X revelaram que o NiO e a fase espinélica La$_2$NiO$_4$ foram observados juntos com a estrutura perovskita LaNiO$_3$ (X'Pert HighScore 33-0710), tanto para x = 0,3 quanto para x = 0,5 em todos os catalisadores preparados. Porém, com o aumento do teor dos substituintes (x = 0,5), os picos da estrutura perovskita LaNiO$_3$ obteve menor intensidade quando comparada com a substituição do menor teor de metais alcalinos-terrosos (x = 0,3).

Para o catalisador $La_{0,7}Ca_{0,3}NiO_3$ foram detectadas as fases $La_2NiO_4$ com picos característicos em 29° e 45° e NiO em 37°, 42° e 62°, além de CaO em 38° e $LaNiO_3$ em 32°, 50° e 58°. Já, para o catalisador $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$, as fases dominantes também foram $La_2NO_4$, NiO, CaO e $LaNiO_3$. Os picos referentes às fases NiO, CaO obtiveram intensidade crescente com o aumento do valor de x de 0,3 para 0,5. Embora para altos teores de Ca a fase dominante seja NiO e CaO, ainda existem linhas de difração referentes às fases espinélica e perovskita.

Como evidenciado pelo difratograma do catalisador $La_{0,7}Ba_{0,3}NiO_3$, as fases presentes foram NiO com picos característicos em 2θ= 39°, 47°, 63° e 77°, $La_2NiO_4$ em 2θ=25°, 28°, 32° e 45°, $LaNiO_3$ em 2θ=35°, 48° e 59°. Para o catalisador $La_{0,5}Ba_{0,5}NiO_3$ estão presentes as fases $La_2NiO_4$, NiO, e $LaNiO_3$. Porém, com o aumento da substituição do valor de x, a fase $LaNiO_3$ tornou-se menos intensa.

O difratograma do catalisador $La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$ revelou a existência de fases NiO em 2θ=42°, 64°, 74° e 78° e $La_2NiO_4$ em 2θ=24°, 32° e 45° em adição a estrutura perovskita $LaNiO_3$ em 2θ=32°, 50° e 60°. Com o aumento do grau de substituição de x, a fase perovskita tornou-se menos intensa e as fases dominantes para o catalisador $La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$ foram $La_2NiO_4$ e NiO.

### 5.1.2. Redução com $H_2$ à Temperatura Programada (RTP-$H_2$)

Na Figura 6 são apresentados os perfis de RTP-$H_2$ dos catalisadores $La_{1-x}Ca_xNiO_3$ (x = 0,0; 0,3; 0,5) sintetizados através do método citrato. Nessa figura é possível observar duas bandas de redução para $LaNiO_3$.

A perovskita $LaNiO_3$ se reduz em duas etapas, representadas por bandas em aproximadamente 450 °C e 600 °C. Lima (2006) sugere que a primeira banda corresponde à formação de $La_2Ni_2O_5$, ou seja, resulta da redução de $Ni^{3+}$ para $Ni^{2+}$, e a segunda banda a redução de $Ni^{2+}$ para $Ni^0$, que se mantém suportado sobre óxido de lantânio ($La_2O_3$).

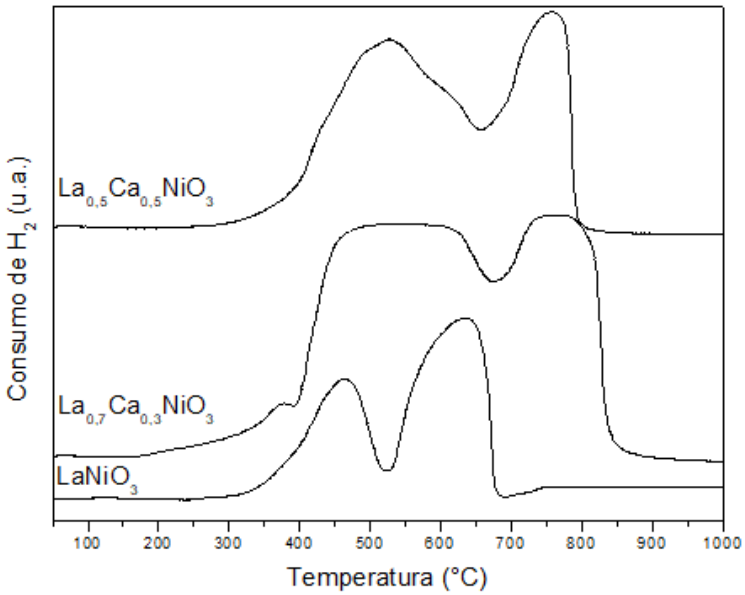


Figura 6- Perfis de Redução com $H_2$ à Temperatura Programada dos catalisadores $La_{1-x}Ca_xNiO_3$.

Além disso, a relação entre as áreas da primeira e segunda bandas do RTP-$H_2$ da perovskita $LaNiO_3$ deveria ser igual a 2, que é correspondente ao consumo de hidrogênio prevista para ambos os processos. Se este valor está abaixo da razão estequiométrica, pode-se supor que juntamente com a estrutura desejada houve a formação de óxido segregado. Neste caso, pode ter havido a formação de NiO, que foi detectado como uma fase segregada nos padrões de DRX em conjunto com a estrutura perovskita.

Dessa forma, o consumo de hidrogênio na primeira banda pode ter uma contribuição da redução de $Ni^{2+}$ para $Ni^0$ da fase NiO que acontece simultaneamente com a primeira banda de redução da perovskita.

Isso, pode ter acontecido também para as perovskitas substituídas em que é possível notar um aumento da intensidade da primeira banda com o aumento do teor de cálcio, ou seja,

uma maior quantidade da fase segregada de NiO, CaO e a fase espinélica tipo $La_2NiO_4$ que foram detectadas através do DRX.

Na Figura 7 estão apresentados os perfis de RTP-$H_2$ dos catalisadores $La_{1-x}Ba_xNiO_3$ (x = 0,0; 0,3; 0,5). Pode-se observar mais uma vez duas bandas de redução da perovskita $LaNiO_3$.

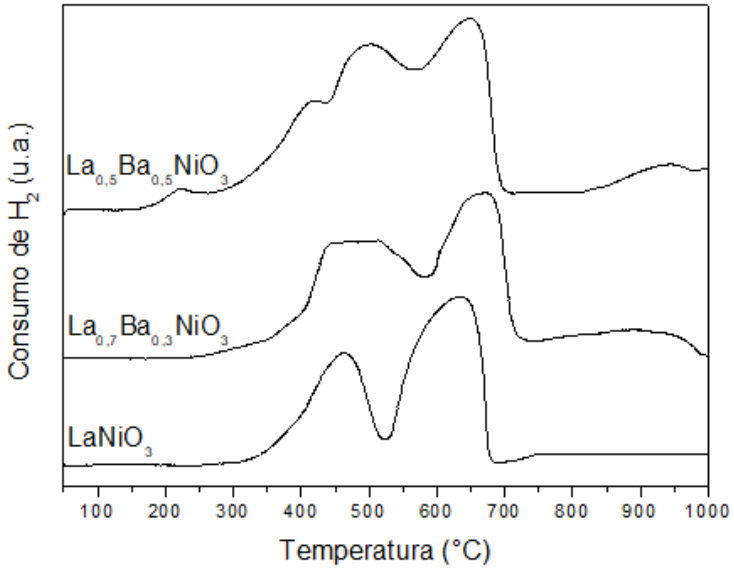


Figura 7- Perfis de Redução com $H_2$ à Temperatura Programada de $La_{1-x}Ba_xNiO_3$.

Na perovskita $LaNiO_3$, o perfil de redução observado é o mesmo apresentado na Figura 6. Ao substituir parcialmente La por Ba, observou-se, nas análises de DRX, a presença de NiO e da fase espinélica tipo $La_2NiO_4$, juntamente com a estrutura perovskita (x = 0,3; 0,5). Portanto, baseado nesta análise, pode-se sugerir que a primeira banda, corresponde à redução de $Ni^{3+}$ para $Ni^{2+}$ da estrutura perovskita e à redução de $Ni^{2+}$ para $Ni^0$ do NiO, que ocorrem simultaneamente. Não é possível visualizar uma separação entre estas bandas; observa-se apenas um aumento de intensidade com o aumento do teor de Ba, ou seja, com uma maior quantidade da fase NiO. Já a segunda banda corresponde à redução de $Ni^{2+}$ para $Ni^0$ da estrutura perovskita.

Na Figura 8 são apresentados os perfis de RTP-$H_2$ dos catalisadores $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ (x = 0,0; 0,3; 0,5).

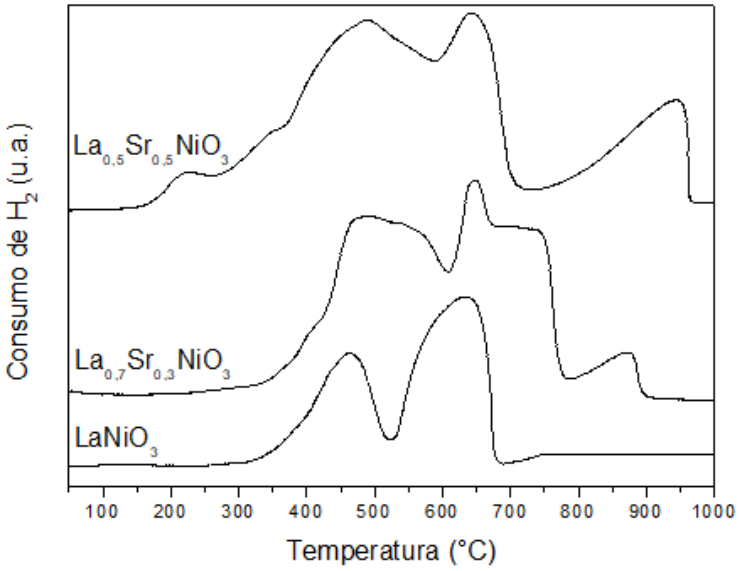


Figura 8- Perfis de Redução com $H_2$ à Temperatura Programada dos catalisadores $La_{1-x}Sr_xNiO_3$.

Pode-se observar novamente duas bandas de redução da perovskita $LaNiO_3$, pois conforme já citado, as amostras são as mesmas. Além disso, nota-se para os catalisadores $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ (x = 0,3; 0,5) o aparecimento de duas bandas, em que a primeira banda de redução se divide em dois ombros. O primeiro ombro pode corresponder, como discutido anteriormente, à redução de $Ni^{3+}$ para $Ni^{2+}$ da estrutura perovskita, enquanto o segundo ombro pode estar relacionada à redução de $Ni^{2+}$ para $Ni^0$ do NiO, Isto pode observado pelo crescimento, com o aumento do teor de Sr, da intensidade do segundo ombro da primeira banda, uma vez que a partir de um certo teor de Sr este não consegue se inserir na estrutura perovskita, conduzindo à formação dos óxidos segregados, até a má-formação da estrutura perovskita. Através dos resultados de caracterização utilizados neste trabalho, pode-se atribuir ao segundo ombro à redução de NiO para $Ni^0$, uma vez que as análises de DRX mostraram a presença de NiO.

Resultados semelhantes foram obtidos por Garcia de La Cruz *et al.* (2001), que, em um estudo de perovskitas do tipo $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ observaram, para $x \geq 0,05$, a formação de óxidos segregados de níquel e estrôncio, além da fase perovskita, e notaram nas curvas de RTP-$H_2$ que a primeira banda de redução se dividia em dois ombros quando $x \geq 0,02$, e que a segunda apresentava aumento de intensidade com aumento de x. Eles associaram esta banda com a redução de uma pequena quantidade de NiO segregado, embora este não tenha sido identificado por DRX, sendo que a existência desta fase foi confirmada posteriormente por análise de X- Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) em que mostrou a existência de íons $Ni^{2+}$, em proporção significante na superfície do catalisador junto com íons $Ni^{3+}$.

### 5.1.3. Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada (DTP-$CO_2$)

Os perfis de DTP-$CO_2$ das amostras com composição M(Ca, Ba, Sr)$_x$La$_{1-x}$NiO$_3$ (x = 0,0; 0,3; 0,5) sintetizadas através do método citrato estão apresentadas na Figuras 9, 10, 11 e 12 e na Tabela 5, tem-se os valores de moles de $CO_2$ dessorvidos para cada amostra analisada.

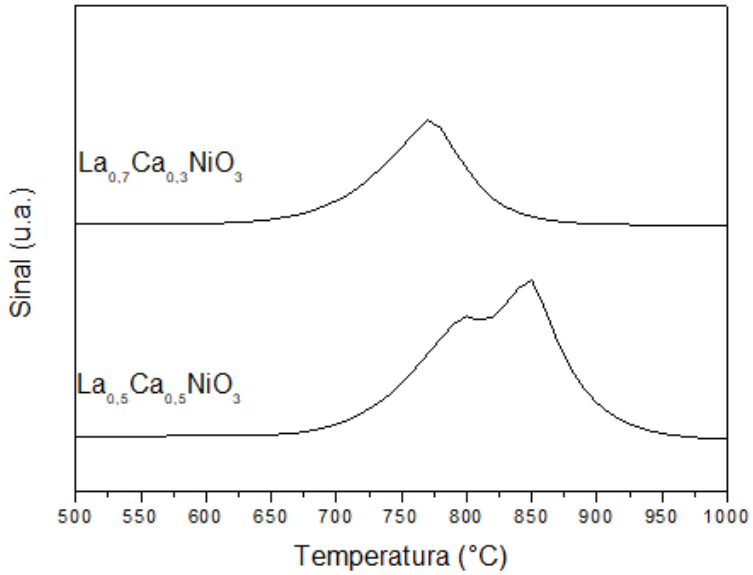


Figura 9- Perfis de Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada dos catalisadores La$_{1-x}$Ca$_x$NiO$_3$.

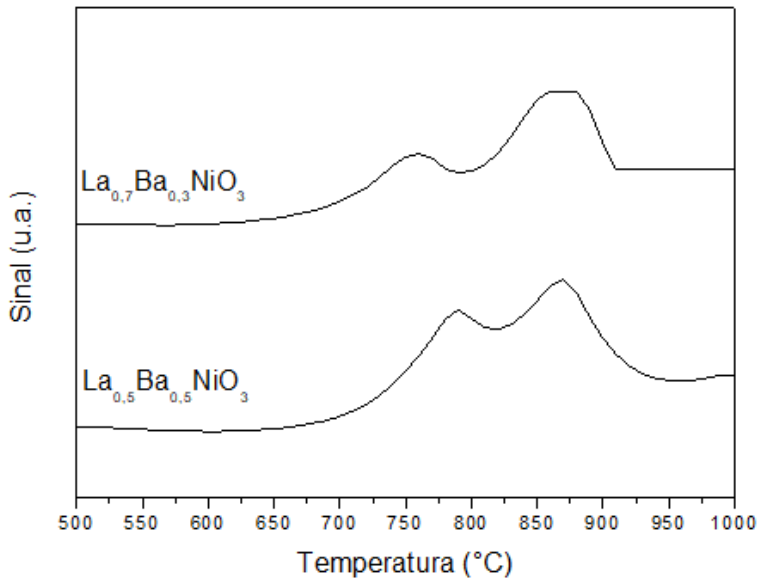


Figura 10- Perfis de Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada dos catalisadores La$_{1-x}$Ba$_x$NiO$_3$.

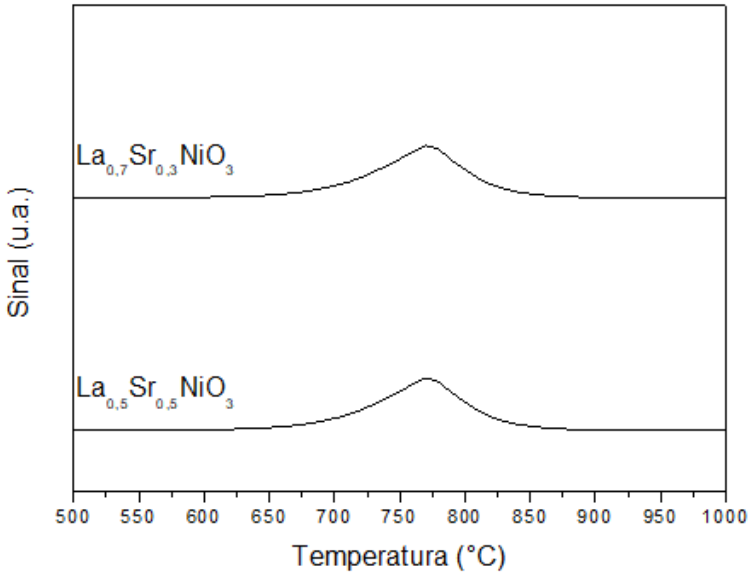


Figura 11- Perfis de Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada dos catalisadores $La_{1-x}Sr_xNiO_3$.

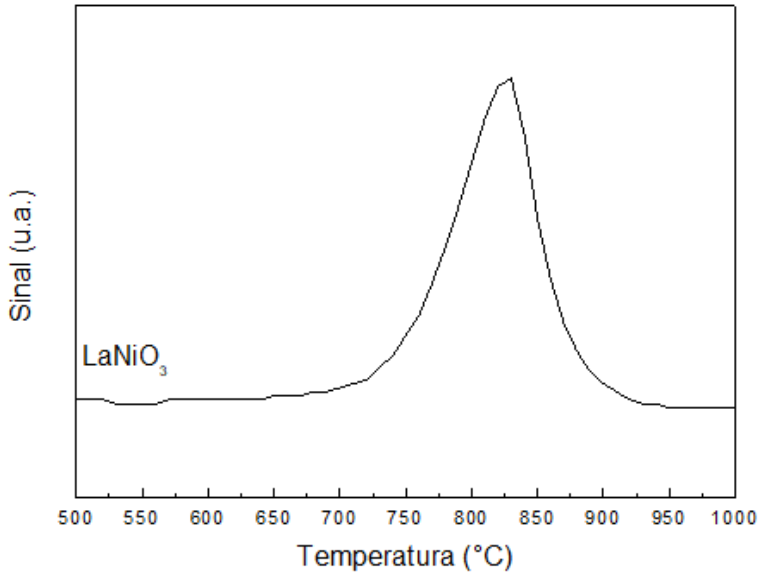


Figura 12- Perfis de Dessorção de $CO_2$ à Temperatura Programada do catalisador $LaNiO_3$.

Tabela 5- Valores obtidos dos perfis de DTP-$CO_2$ dos catalisadores analisados.

| Amostra | µmols dessorvidos de $CO_2/g_{cat}$ |
|---|---|
| **$La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$** | 7,0 |
| **$La_{0,7}Ba_{0,3}NiO_3$** | 24,5 |
| **$La_{0,7}Ca_{0,3}NiO_3$** | 107,5 |
| **$La_{0,5}Sr_{0,5}NiO_3$** | 9,5 |
| **$La_{0,5}Ba_{0,5}NiO_3$** | 69,0 |
| **$La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$** | 118,5 |
| **$LaNiO_3$** | 139,5 |

De acordo com as Figuras 9, 10, 11 e 12 é possível perceber que as bandas de dessorção de $CO_2$ das amostras começam a surgir a partir de 700 °C, com os máximos das bandas aparecendo em temperaturas mais altas, sendo essas temperaturas em que ocorrem a dessorção do $CO_2$. As altas temperaturas de dessorção de $CO_2$ dos catalisadores são atribuídas aos sítios básicos fortes de dessorção de $CO_2$.

Na DTP-$CO_2$ do catalisador $La_{0,7}Ca_{0,3}NiO_3$ verifica-se uma banda máxima de dessorção de $CO_2$ à 750 °C. Este resultado indica a presença de sítios fortes de quimissorção de $CO_2$. O catalisador $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$ possui uma banda de dessorção de $CO_2$ com dois ombros. O primeiro ombro tem uma banda máxima em 800 °C e o segundo ombro possui uma banda máxima em 850 °C, também apresentando sítios fortes de dessorção de $CO_2$. Além disso, esses catalisadores apresentaram uma maior banda de dessorção de $CO_2$ quando comparados com os outros catalisadores substituídos analisados. Essa maior banda de dessorção de $CO_2$ é atribuído a uma maior quantidade de sítios básico existentes, uma vez que a quantidade dessorvida de $CO_2$ é proporcional ao número de sítios básicos da amostra analisada, conforme mostrado na Tabela 5.

Dessa forma, pode-se observar que os catalisadores $La_{0,7}Ca_{0,3}NiO_3$ e $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$ possuem, respectivamente, maior capacidade de adsorção e dessorção de $CO_2$ do que os outros catalisadores substituídos.

O perfil de DTP-$CO_2$ do catalisador $La_{0,7}Ba_{0,3}NiO_3$ possui duas bandas de dessorção de $CO_2$, a primeira possui uma banda máxima em 750 °C e a segunda em 850 °C. Este resultado indica também a presença de sítios fortes de quimissorção de $CO_2$. O catalisador $La_{0,5}Ba_{0,5}NiO_3$ possui também duas bandas de dessorção de $CO_2$. A primeira possui uma banda máxima em 775 °C e a segunda em 850 °C, também com a presença de sítios fortes de dessorção de $CO_2$.

Na DTP-$CO_2$ dos catalisadores $La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$ e $La_{0,5}Sr_{0,5}NiO_3$ verifica-se uma banda máxima de dessorção de $CO_2$ à 775ºC para ambos os catalisadores, indicando a presença de sítios fortes de dessorção de $CO_2$. Porém, esses catalisadores apresentaram menor banda de dessorção de $CO_2$ quando comparado com os outros catalisadores analisados, sugerindo que esses catalisadores possuem menor capacidade de adsorção e dessorção de $CO_2$ do que os outros catalisadores analisados.

O perfil de DTP-$CO_2$ do catalisador $LaNiO_3$ possui uma banda máxima de dessorção de $CO_2$ à 825ºC, também indicando a presença de sítios fortes de dessorção de $CO_2$.

É possível observar através da Tabela 5 que a intensidade das bandas de dessorção de $CO_2$ está fortemente ligada ao grau de substituição, pois esta intensidade aumenta com o aumento do teor dos substituintes básicos. Porém o catalisador não substituído, $LaNiO_3$, apresenta a maior banda de dessorção de $CO_2$ entre os catalisadores analisados.

### 5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV/EDS)

As imagens obtidas por MEV das perovskitas com composição $M(Ca, Ba, Sr)_xLa_{1-x}NiO_3$ (x =0,0; 0,3; 0,5) sintetizadas através do método citrato estão apresentadas nas Figuras 13 e 14.

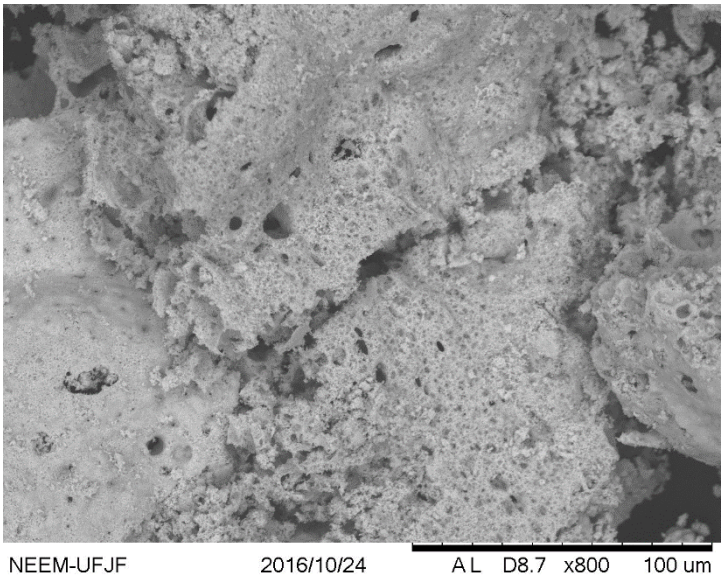


Figura 13- MEV do catalisador $LaNiO_3$.

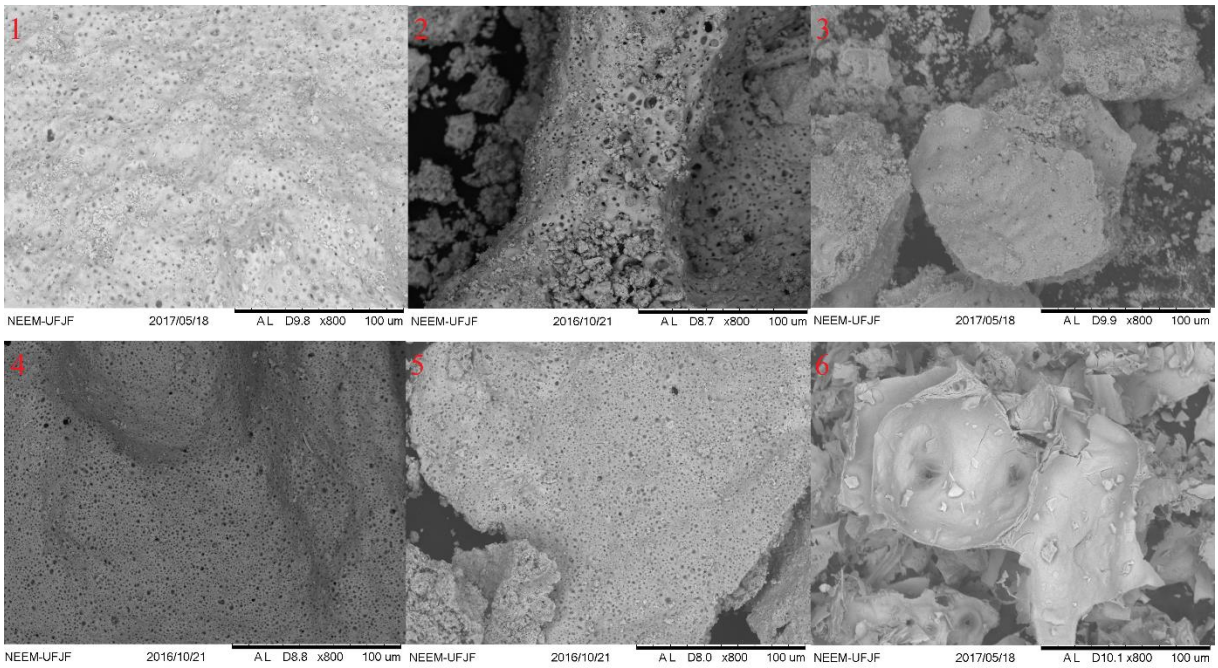


Figura 14- MEV dos catalisadores: 1) $La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$; 2) $La_{0,7}Ba_{0,3}NiO_3$;3) $La_{0,7}Ca_{0,3}NiO_3$; 4) $La_{0,5}Sr_{0,5}NiO_3$;5) $La_{0,5}Ba_{0,5}NiO_3$;6) $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$.

A Figura 13 mostra o catalisador $LaNiO_3$ não substituído, já a Figura 14 apresenta as micrografias dos catalisadores substituídos ambas com ampliação de 800x. Percebe-se que o catalisador $LaNiO_3$ apresenta-se com morfologia homogênea e com formação de cavidades

com indícios de poros de tamanhos variados. Essas características são esperadas e estão relacionadas ao método de síntese utilizado que é característico da perovskita.

As perovskitas compostas por bário e estrôncio apresentam o mesmo aspecto morfológico em relação à $LaNiO_3$, porém nota-se a formação de maior quantidade de cavidades e poros nas superfícies dos mesmos. Os catalisadores de cálcio possuem características diferentes dos outros catalisadores analisados, que pode ser devido ao ponto analisado na amostra, já que a técnica é pontual e não representa a amostra como um todo.

## 5.2. Teste Catalítico

As Figuras 15 e 16 mostram as conversões de metano e de dióxido de carbono sobre os catalisadores $M(Ca, Ba, Sr)_xLa_{1-x}NiO_3$ (x = 0,0; 0,3 e 0,5) sintetizados através do método citrato. As conversões foram obtidas a 700 °C durante 6 horas na reação de Reforma do $CH_4$ com $CO_2$.

Na Tabela 6 são apresentados os valores de formação de depósitos de carbono para cada catalisador analisado após a reação de RSM através da Oxidação à Temperatura Programada.

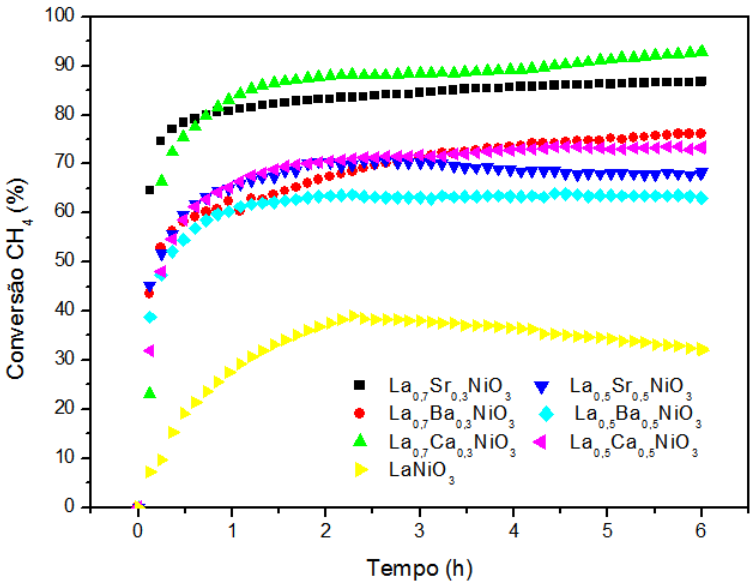


Figura 15- Conversão de metano para os catalisadores $M(Ca, Ba, Sr)_xLa_{1-x}NiO_3$ (x = 0,0; 0,3 e 0,5) na RSM à 700 °C.

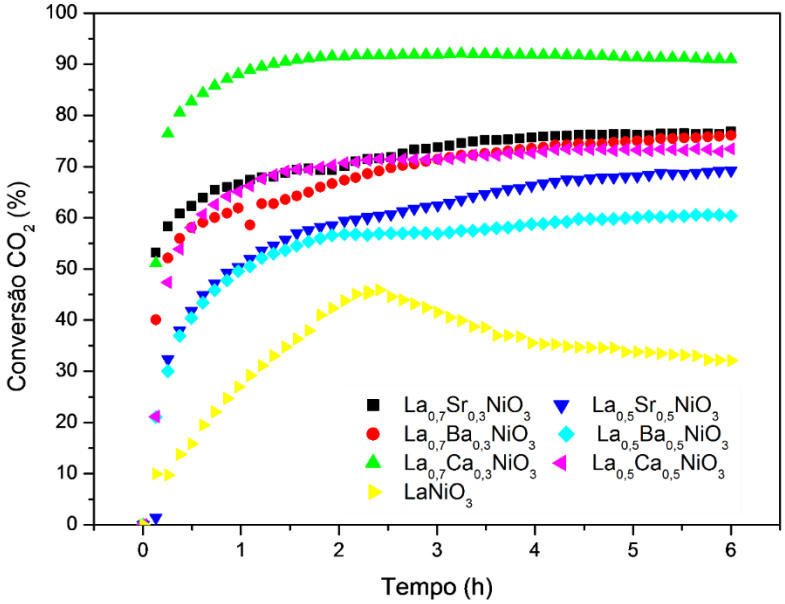


Figura 16- Conversão do dióxido de carbono para os catalisadores M(Ca, Ba, Sr)$_x$La$_{1-x}$NiO$_3$ (x = 0,0; 0,3 e 0,5) na RSM à 700 °C.

Tabela 6- Formação de depósitos de carbono por catalisador analisado após a reação de RSM.

| **Catalisador** | **Coque (mg/g$_{cat}$.h)** |
|---|---|
| LaNiO3 | 4,50 |
| $La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$ | 0,24 |
| $La_{0,7}Ba_{0,3}NiO_3$ | 0,06 |
| $La_{0,7}Ca_{0,3}NiO_3$ | 0,37 |
| $La_{0,5}Sr_{0,5}NiO_3$ | 0,07 |
| $La_{0,5}Ba_{0,5}NiO_3$ | 0,08 |
| $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$ | 0,14 |

Os resultados dos testes catalíticos mostraram que todos os catalisadores substituídos são ativos e estáveis na reação de reforma seca do metano à 700 °C. As conversões de metano e de dióxido de carbono dos catalisadores substituídos aumentam com o tempo de reação até atingir um estado estacionário.

Porém, para o catalisador não substituído $LaNiO_3$, observou-se um decréscimo nos valores de conversões de $CH_4$ e $CO_2$ com o tempo de reação. Isto ocorre devido à desativação por deposição de carbono. Com a substituição parcial de La por metais alcalinos terrosos (Ca, Ba e Sr), esta tendência se inverte, ou seja, passa a ocorrer o aumento da conversão com o

tempo de reação até em algumas horas atingir o estado estacionário. Este aumento da conversão pode ser atribuído a dois fatores: no primeiro deles, pode-se considerar que alguns sítios de Ni ativos podem ser oxidados no início da reação, sendo estes, na sequência reduzidos novamente pelo hidrogênio formado na dissociação do metano, conduzindo ao aumento da conversão; o segundo fator relaciona-se com o tempo de ativação das amostras contendo Ca, Ba e Sr. O tempo pode não ter sido suficiente para reduzir todas as espécies de níquel, de modo que esta redução continua a ocorrer durante a etapa de reação, sendo o hidrogênio (agente redutor) formado da dissociação do metano.

A maior estabilidade dos catalisadores substituídos comparada ao catalisador $LaNiO_3$ (x = 0) pode ser explicada pela maior quantidade de vacâncias de oxigênio nas proximidades das partículas metálicas através da substituição do lantânio (íon trivalente) por Ca, Ba e Sr (íons bivalentes). A adição desses substituintes aumenta a taxa de transferência de oxigênio e, consequentemente, aumenta a remoção do carbono, diminuindo a sua formação e, assim aumentando a estabilidade dos catalisadores.

Nota-se que o catalisador $La_{0,7}Ca_{0,3}NiO_3$ apresenta melhor desempenho na atividade catalítica do que o catalisador $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$. Dias e Assaf (2003) relataram a influência do teor de cálcio nos catalisadores Ni/CaO/$\gamma$-$Al_2O_3$, mostrando que o cálcio poderia melhorar a estabilidade térmica e suprimir a deposição de carbono. No entanto, esses autores relataram que o excesso de cálcio causou o decréscimo da atividade catalítica. Nas Figuras 15 e 16 foi observado o mesmo fenômeno com a adição de baixo teor de cálcio nas perovskitas (x = 0,3), nota-se um aumento na atividade catalítica. Por outro lado, um teor mais alto (x = 0,5) resulta no decréscimo de atividade. A alta atividade catalítica pode ser relacionada à ação conjunta da estrutura perovskita, presente em maior quantidade nesta amostra (x = 0,3), que proporciona uma maior dispersão do níquel metálico, e da presença de cálcio a ela incorporada, que aumenta a estabilidade da estrutura. O catalisador com maior teor de cálcio apresenta valores de conversões mais baixos do que em x = 0,3 porque, embora a presença de Ca estabilize a atividade catalítica, em quantidade maior este não consegue ser inserido na estrutura, conduzindo a formação de óxidos segregados e, consequentemente, a não constituição da perovskita, resultando na menor dispersão dos íons metálicos ativos para a reação de reforma.

Este mesmo fato supracitado ocorre também para os catalisadores compostos por bário e estrôncio. As adições de altos teores de Ba e Sr (x = 0,5) resultam em valores de conversões mais baixas do que quando adicionado baixos teores (x = 0,3).

Rynkowski et al. (2004) estudaram a performance de óxidos do tipo $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ na reforma do $CH_4$ com $CO_2$ e verificaram que a amostra livre de estrôncio apresentou

desativação ao longo de 24h de reação a 900 °C, devido à deposição de carbono em sua superfície, enquanto que as amostras contendo estrôncio (x = 0,25 e 0,5), apesar de mostrarem a presença de uma pequena quantidade de carbono, foram estáveis durante todo o período da reação. Os autores concluíram que a adição de estrôncio aumentou a basicidade na superfície dos catalisadores, aumentando a habilidade destes em quimissorver $CO_2$, pois acredita-se que o aumento da concentração de $CO_2$ adsorvido reduz a formação de carbono que ocorreria através da reação de desproporcionamento de CO. Os autores também levantaram a hipótese que baixas concentrações de Sr levam à mudança da natureza geométrica da superfície do catalisador, dividindo as partículas de níquel em pequenos conjuntos, menos propensos a coqueificação.

O comportamento dos catalisadores utilizados neste trabalho é similar ao dos catalisadores acima descritos. Isso pode ser observado através dos resultados obtidos da DTP-$CO_2$, em que todos os catalisadores analisados possuem dessorção de $CO_2$ em altas temperaturas, o que indica a presença de sítios básicos fortes que adsorvem facilmente o $CO_2$. Porém, apesar do catalisador $LaNiO_3$ possuir maior capacidade de adsorção e dessorção de $CO_2$, o mesmo apresentou atividade catalítica inferior aos outros catalisadores substituídos, o que indica que além de basicidade, outros fatores podem influenciar no desempenho catalítico, como a quantidade de vacâncias de $O_2$, dispersão do níquel metálico, entre outros.

Além disso, conforme mostrado na Tabela 6, verifica-se que, a substituição por elementos alcalinos terrosos contribuiu também para a redução da formação de carbono na superfície dos catalisadores quando comparado com o catalisador não substituído $LaNiO_3$.

Portanto, por analogia, pode-se sugerir que a substituição parcial de lantânio por esses elementos alcalinos terrosos pode ter contribuído para o aumento de vacâncias de $O_2$ e também para o aumento da basicidade das superfícies dos catalisadores e da dispersão do níquel metálico, favorecendo assim, a quimissorção de $CO_2$, e consequentemente, reduzindo a taxa de formação de carbono.

# 6 - CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados obtidos e considerando as condições experimentais utilizadas nesse trabalho, as seguintes conclusões podem ser listadas:

- Os padrões de DRX mostraram picos característicos da formação da fase perovskita $LaNiO_3$ para todos os catalisadores sintetizados.

- Os resultados de DRX mostraram que os componentes como NiO e a fase espinélica $La_2NiO_4$ foram observados em adição a estrutura perovskita $LaNiO_3$ para todos os catalisadores substituídos analisados. Porém, com o aumento do teor dos substituintes alcalinos terrosos (x = 0,5), a fase perovskita $LaNiO_3$ apareceu com menor intensidade, não sendo a principal fase presente.

- Para o catalisador $La_{0,7}Ca_{0,3}NiO_3$ foram detectadas as fases $La_2NiO_4$, NiO, CaO e $LaNiO_3$. Para o catalisador $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$ as fases dominantes também foram $La_2NO_4$, NiO, CaO e $LaNiO_3$. As fases NiO, $La_2NiO_4$ desses catalisadores obtiveram intensidade crescente com o aumento do valor de x de 0,3 para 0,5. Além disso, com o aumento do teor de cálcio (x = 0,5), as fases dominantes são NiO e CaO. Porém, a fase $LaNiO_3$ obteve menor intensidade com o aumento da substituição dos valores de x (x = 0,5).

- Para o catalisador $La_{0,7}Ba_{0,3}NiO_3$ as fases presentes foram NiO, $La_2NiO_4$ e $LaNiO_3$. Já para o catalisador $La_{0,5}Ba_{0,5}NiO_3$ estão presentes as fases $La_2NiO_4$, NiO e $LaNiO_3$, sendo a fase $LaNiO_3$ menos intensa com o aumento da substituição de bário (x = 0,5).

- Para os catalisadores $La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$ tem-se a existência de fases NiO, $La_2NiO_4$ em adição a estrutura perovskita $LaNiO_3$. Com o aumento do grau de substituição de x (x = 0,5), ou seja, para o catalisador $La_{0,5}Sr_{0,5}NiO_3$ as fases dominantes foram $La_2NiO_4$ e NiO.

- Os resultados de RTP-$H_2$ mostraram que o catalisador não substituído $LaNiO_3$ possui duas bandas de redução representadas por bandas em aproximadamente 450 °C e 600 °C. Além disso, pode-se sugerir que juntamente com a estrutura perovskita desejada

houve a formação de óxido segregado; NiO que foi detectado nos resultados do DRX. Dessa forma, a primeira banda pode corresponder à formação de $La_2Ni_2O_5$, ou seja, resulta da redução de $Ni^{3+}$ para $Ni^{2+}$ e uma contribuição da redução de $Ni^{2+}$ para $Ni^0$ da fase NiO que acontece simultaneamente com a primeira banda de redução da perovskita, A segunda banda pode corresponder a redução de $Ni^{2+}$ para $Ni^0$, que se mantém suportado sobre óxido de lantânio ($La_2O_3$).

- Nos catalisadores compostos por bário e cálcio é possível notar um aumento da intensidade da primeira banda com o aumento do teor de x (x = 0,5), ou seja, pode- se sugerir uma maior formação da fase segregada NiO e da fase espinélica tipo $La_2NiO_4$ que foram detectadas através do DRX.

- Nota-se para os catalisadores $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ (x = 0,3; 0,5) o aparecimento de duas bandas, em que a primeira banda se divide em dois ombros. O primeiro ombro deste pode corresponder à redução de $Ni^{3+}$ para $Ni^{2+}$ da estrutura perovskita, enquanto o segundo ombro poder estar relacionado à redução de $Ni^{2+}$ para $Ni^0$ do NiO e apresenta um aumento de intensidade com o aumento de x (x = 0,5). Já a segunda banda de redução pode ser atribuída à redução de NiO para $Ni^0$, uma vez que as análises de DRX mostraram a presença de NiO.

- As análises de DTP-$CO_2$ revelaram bandas a altas temperaturas (acima de 700 ºC), evidenciando que os catalisadores possuem sítios fortes de quimissorção de $CO_2$.

- Os perfis de DTP-$CO_2$ dos catalisadores $La_{0,7}Ca_{0,3}NiO_3$, $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$ e $LaNiO_3$ mostraram-se mais intensos e com maiores quantidades de $CO_2$ dessorvido.

- As análises de MEV/EDS revelaram que as amostras apresentaram morfologia homogênea e cavidades com indícios de poros sobre a superfície, sendo que essas são características esperadas pelo método citrato.

- No MEV/EDS dos catalisadores de cálcio observou-se que esses possuem características diferentes dos outros catalisadores analisados, que pode ser devido ao ponto analisado na amostra, já que a técnica é pontual e não representa a amostra como um todo.

- Os resultados dos testes catalíticos mostraram que todos os catalisadores substituídos por elementos alcalinos terrosos (Ca, Ba e Sr) são ativos e estáveis na reação de reforma do $CH_4$ com $CO_2$.

- Os catalisadores substituídos por elementos alcalinos terrosos (Ca, Ba e Sr) tiveram melhor desempenho catalítico, maior estabilidade e menor deposição de coque comparado com o catalisador $LaNiO_3$ não substituído (x = 0).

- A maior estabilidade dos catalisadores substituídos pode ser explicada pela maior quantidade de vacâncias de oxigênio (defeitos estruturais) nas proximidades das partículas metálicas através da substituição do lantânio (íon trivalente) por Ca, Ba e Sr (íons bivalentes). A adição desses substituintes aumentou a taxa de transferência do oxigênio e, consequentemente, aumenta a remoção do carbono, diminuindo a sua formação e, assim aumentando a estabilidade dos catalisadores.

- O melhor desempenho dos catalisadores substituídos pode ser explicado pela adição de basicidade que favorece a habilidade do catalisador em quimissorção de $CO_2$, diminuindo, assim, a formação do carbono via a reação de desproporcionamento do CO e também pode ser através do aumento de vacâncias de $O_2$ que aumenta a taxa de transferência de oxigênio e, consequentemente, aumenta a remoção do carbono, diminuindo a sua formação.

- Através da quantificação do coque pelo método de Oxidação à Temperatura Programada observou-se que os catalisadores substituídos por metais alcalinos terrosos (Ca, Ba, Sr) formaram menores quantidades de coque que o catalisador não substituído $LaNiO_3$.

- Com o aumento do teor dos metais alcalino terrosos observou-se um decréscimo da atividade catalítica. Embora a presença desses metais estabilize a atividade na reação,

em quantidades maiores, estes não conseguem ser inseridos na estrutura, conduzindo a formação de óxidos segregados e a não constituição da perovskita, resultando, provavelmente, em menor dispersão dos íons metálicos ativos para a reação de reforma.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2016. ANP. Disponível em: < http://www.anp.gov.br>. Acesso em 3 de Maio de 2016.

ALVAREZ, S.P.P.; Catalizadores del tipo perovskite para la oxidacion de CO y gas natural. Tese (Doutorado em Qumica e Fisica Aplicada), Universidas Autonoma de Madrid, Facultad de Cieincias, 1999.

ARAÚJO, G. C.; LIMA, S.; RANGEL, M. C; LA PAROLA, V.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Characterization of precursors and reactivity of $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ for the partial oxidation of methane. Catal. Today, v.107, p. 906-912, 2005.

ASENCIOS, Y. J. O; ASSAF, E. M. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO-MgO-$ZrO_2$ catalyst: Effect of nickel content. Fuel Processing Technology. v. 106, p. 247–252. 2013.

BAHIAGÁS. Gás natural no Brasil, 2013. Disponível em: < http://www.bahiagas.com.br/gas-natural/o-que-e-gas-natural/>. Acesso em 10 de Maio de 2016.

BELLIDO, J. D. A. Estudo de catalisadores de níquel suportados em $ZrO_2$ modificados aplicados em reações de reforma. Tese (Doutorado em Ciências-Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, 2008.

BHAVANI, A. G.; KIM, W. Y.; LEE, J. S. Barium Substituted Lanthanum Manganite Perovskite for $CO_2$ Reforming of Methane. ACS Catalalysis 3, 1537, 2013.

CHEN, Y.G.; REN, J. Studies on Carbon Deposition on Hexaaluminate $LaNiAl_{11}O_{19}$ Catalysts during $CO_2$ Reforming of Methane. Catalysis Letters, v.29, p. 39, 1994.

CHENG, L.; ZHU, Q.; HAO, Z.; ZHANG, T.; XIE, Z. DEVELOPMENT OF A CO-NI BIMETALLIC aerogel catalyst for hydrogen production via methane oxidative $CO_2$ reforming in a magnetic assisted fluidized bed. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 8494-8502, 2010.

CHENG, W.-C.; KIM, G.; PETERS, A. W.; ZHAO, X.; RAJAGOPALAN, K. Environmental fluid catalytic cracking technology. Catal. Rev. Sci. Eng., v. 40, p.39-79, 1998.

CHOUDHARY, V. R.; RAJPUT, A. M. Simultaneous Carbon Dioxide and Steam Reforming of Methane to Syngas over NiO− CaO Catalyst. Ind. Eng. Chem. Res 35, 3934, 1996.

CHOUDHARY, V.R.; MAMMAN, A. S. Energy Efficiente Conversion of methane to syngas over NiO-MgO solido solution. Elsevier, n.66, p. 161-175, 1999.

CHOUDHARY, V.R.; MONDAL, K.C. $CO_2$. Reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over $NdCoO_3$ perovskite-type mixed metal-oxide catalyst, Applied Energy, c.83, p. 1024-1032, 2006.

DAI, H.; HE, H.; LI, P.; GAO, L.; AU, C.-T. The relationship of structural defect-redox property-catalytic performace of perovskites and their related compounds for CO and NOx removal. Catal. Today, v. 90, p. 231-244, 2004.

DIAS, J.A.C.; ASSAF, J.M. Influence of calcium content in Ni/CaO/γ-$Al_2O_3$ catalysts for $CO_2$-reforming of methane. Catalysis Today, v.85, p. 59-68, 2003.

DJINOVIĆ, P.; OSOJINK, G.; BATISTA, J.; LEVEC, J.; PINTAR, A. Catalytic syngas production from greenhouse gasses: Performance comparison of Ru-$Al_2O_3$ and Rh-$CeO_2$ catalysts. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 50, p. 1054–1062. 2011.

FALCÓN, H.; MARTÍNEZ-LOPE, M. J.; ALONSO, J. A.; FIERRO, J. L. G. Large enhancement of the catalytic activity for CO oxidation on hole doped (Ln,Sr)NiO3 (Ln = Pr, Sm, Eu) perovskites. Solid State Ion., v. 131, p. 237-248, 2000.

FARIAS, F. E. M. Produção de hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores bi-metálicos de Fe/Co dopados em K e Cu. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

FRANCO, T.V. Análise termodinâmica das reações de reforma do metano e do GLP para a produção de hidrogênio. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2009.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. Journal of Catalysis, v.87, p.28-38, 2000.

GARCIA DE LA CRUZ, R. M.; FALCÓN, H.; PEÑA, M.A.; FIERRO, J.L.G. Solvothermal synthesis and characterization of mixed oxides with perovskite-like structure. Applied Catalysis B: Environmental, v. 33, p, 52, 2001.

GEORGE, M.; PATEL, S.S. Synthesis gas production in oxy-carbondioxide reforming of methane over perovskite catalysts, 2011.

GOLDWASSER, M. R.; RIVAS, M. E.; LUGO, M. L.; PIETRI, E.; PÉREZ-ZURITA, M.J.; CUBEIRO, M. L.; GINGEMBRE, L.;G.; LECLERCQ, L.; LECLERCQ, G. Combined methane reforming in presence of $CO_2$ and $O_2$ over $LaFe_{1-x}Co_xO_3$ mixed-oxide perovskites as cataysts precursors. Applied Catalysts A: General, v. 225, p. 45-57, 2003.

GOLDWASSER, M. R.; RIVAS, M. E.; LUGO, M. L.; PIETRI, E.; PÉREZ-ZURITA, J.; CUBEIRO, M. L.; GRIBOVAL-CONSTANT, G.; LECLERCQ, G. Combined methane reforming in presence of $CO_2$ and $O_2$ over $LaFe_{1-x}Co_xO_3$ mixed-oxide perovskites as cataysts precursors. Catal. Today, v. 107-108, p. 106-113, 2005

GUARIEIRO, L.L.N.; VASCONCELOS, P. C.; SOLCI, M.C. Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: uma breve revisão. Revista Virtual Química, v.3, n.5, p.434-445, 2011.

HARRIS, D. C. Quantitative chemical analysis, W.H. Freeman and Co., New York and Basingstoke, 2003.

HOU, Z.; CHEN, P.; FANG, H.; ZHENG, X.; YASHIMA, T. Production of synthesis gas via methane reforming with CO on noble metals and small amount of noble - (Rh) promoted Ni catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, v. 31, p. 555–561. 2006.

JESUS, S.A. Síntese de Catalisadores de NiO Suportados em MgO-Beta utilizados na Reforma Seca do Metano. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São João Del Rei, Ouro Branco, 2016.

KARAVALAKIS, G.; DURBIN, T. D.; VILLELA, M.; MILLER, J. W. AIR POLLUTANT Emissions of light-duty vehicles operating on various natural gas compositions. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 4, p. 8–16. 2012.

KOH, A. C. W.; CHEN, L.; LEONG, W.K.;JOHNSON, B.F.G.; KHIMYAK, T.; LIN, J. Hydrogen or synthesis gas production. International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p. 742-730, 2007.

KOPONEN, M. J.; SUVANTO, M.; PAKKANEN, T. A.; KALLINEN, K.; KINNUNEN, T.-J.J.; HÄRKÖNEN, M. Synthetic studies of ABB'$O_3$ (A = La, Pr, Nd; B = Fe, Mn; B' = Pd, Pt) perovskites. Solid State Sci., v. 7, p. 7-12, 2005.

LABHSETWAR, N. K.; WATANABE, A.; BINIWALE, R. B.; KUMAR, R.; MITSUHASHI, T. Alumina supported, perovskite oxide based catalytic materials and their auto-exhaust application. Appl. Catal. B: Environtal, v. 33, p. 165-173, 2001.

LIMA, R. K. C. Perovskitas contendo lantânio, ferro e cobalto – Melhoramento de propriedades texturais via síntese por nanomoldagem e avaliação como catalisadores na redução de NO com CO. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2008.

LIMA, S. L. Preparação e aplicação de óxidos tipo Perovskita $La_{1-x}$ $Ce_xNiO_3$ e $La_{1-x}Ca_xNiO_3$ para a obtenção de gás de síntese a partir do metano. 222 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

LIMA, S. M.; ASSAF, J. M. Síntese e caracterização de peroviskitas $LaNi_{(1-x)}Co_xO_3$ como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO2. Química Nova, v. 30, março/abril. 2007.

LIMA, S.M; PENÃ, M.A.; FIERRO, J.L.G. $La_{1-x}Ca_xNiO_3$ perovskites oxides: characterization and catalytic reactivity in dry reforming of methane. Catalysis Letters, v. 124, p. 195-203, 2008.

LUNSFORD, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. Catalysis Today, v. 63, p. 165–174. 2011

MARTINELLI, D.M.H. Síntese de catalisadores do tipo $LaNi_{1-x}Fe_{1-x}O_3$ como precursores catalíticos para reação oxidação parcial do metano. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), PPGCEM Universidade Federal do Rio Grand do Norte, Natal, 2011.

MCLELLAN, B.; SHOKO, E.; DICKS, A. L. Hydrogen production and utilization opportunities for Australia. International Journal of Hydrogen Energy, v. 30, p. 669-679, Australia, 2005.

PAN, W.; ZHENG, J.; SONG, C. Catalytic Tri-reforming of methane using flue gas from fossil fuel-based power plants. Chemistry Division Preprints, v. 47, p. 262-264, 2002.

PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. CHEMICAL structures and performance of perovskite oxides. Chem. Rev., v. 101, p. 1981-2017, 2001.

PETROBRAS. Disponível em <http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/segmentosdeatuacao/gasnaturales>. Acesso em 3 de Maio de 2016.

PIETRI, E.; RIVAS, M.E.; GOLDWASSER, M.R.; PÉREZ-ZURITA, M.J.; CUBEIRO, M.L.; LECLERCQ, L.; LECLERCQ, G. $CO_2$ reforming of methane on $La_{A`}Ru_{0,8}Ni_{0,}2O2$ (A`= Sm, Nd, Ca) Perovskites as catalysts precursors in presence and absence of $O_2$. Fuel Chemical, v. 49, n.1, p. 134, 2004.

PONCE, S.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. Applied Catalysis B: Environmental 24, 193, 2000.

ROSS, J. R. H.; VAN, A. N. J.; HEGARTY, M. E. S.; SESHAN, K. The catalytic conversion of natural gas to useful products. Catal.Today; 30, 193, 1996.

RUCKENSTEIN, E; HU Y.H. Carbon dioxide reforming of methane over nickel/alkaline earth metal oxide catalysts. Appl Catal A; 133:149 e 61, 1995.

RYNKOWSKI, J.; SAMULKIEWICZ,P.; LADAVOS, A.K.; POMONIS, P.J.; Applied catalysis A: General, v.263, p .1-9, 2004.

SANTOS, H.; SILVA, L. P. C.; PASSOS, F. B. Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano. Rev. Virtual Quim.,v. 4, p. 1441-1468, 2015.

SILVA. A. O. Síntese e caracterização de catalisadores de ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

SUTTHIUMPORN, K.; KAWI, S. Promotional effect of alkaline earth over $NieLa_2O_3$ catalyst for $CO_2$ reforming of $CH_4$: Role of surface oxygen species on H2 production and carbon suppression, 2011.

TAKEHIRA, K.; HAYAKAWA, T.; HARIHARA, H.; ANDERSEN, A. G.; SUZUKI, K.; SHIMIZU, M. Partial oxidation of methane to synthesis gas over (Ca,Sr) (Ti,Ni) oxides. Catal. Today, v. 24, p. 237-242, 1995.

TAKEHIRA, K.; SHISHIDO, T.; WANG, P. KOSAKA, T.; TAKAKI, K. Mg–Fe–Al mixed oxides with mesoporous properties prepared from hydrotalcite as precursors: Catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation. Physical Chemistry, v.5 p. 3801, 2003.

TANAKA, H.; MISONO, M. Advances In Designing Perovskite Catalysts. Curr. Opin. Solid State Mat. Sci., V. 5, P. 381-387, 2001.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G. Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides, Marcel Dekker, New York, 1993.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G.; TASCÓN, J. D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxide. Adv. Catal. V. 36, P. 237-328, 1989.

TONIOLO, F.S. Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para a Geração de Gás de Síntese. Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

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

UTAKA, T.; AL-DREES, S.; UEDA, J.; IWASA, Y.; TAKEGUCHI, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Partial oxidation of methane over Ni catalysts based on hexaaliminate- or perovskite-type oxides. Appl. Catal. A: Gen., v. 247, p. 125-131, 2003.

VALDERRAMA, G.; KIENNEMANN, A.; GOLDWASSWER, M.R. Dry reforming of CH4 over solid solutions of $LaNi_{1-x}CO_xO_3$. Catalysis Today, v.133-135, 142-148, 2010.

WANG, S. B.; LU, G. Q. Perovskite type oxide in reforming of methane. Energy Fuels, 10, 896, 1996.

WANG, Y.H. et al. Nanocasted synthesis of mesopouros $LaCoO_3$ perovskite with extremely high surface area and excellent activity in methane combustion. Journal of Physical Chemistry, v. 112, n.39, p. 15293-15298, 2008.

WANG, Y.H. et al. Performance of Ni/MgO-AN catalyst in high pressure $CO_2$ reforming of methane. Topics in Catalysis, v. 32, n. 3-4, p. 109-115, 2005.

WU, Y.; YU, T.; DOU, B.S.; WANG, C.X.; XIE, .F.; YU, Z.L.; FAN, S.R.; WANG, L.Ç. Perovskite type oxide in reforming of $CH_4$ with $CO_2$. Journal of Catalysis, v.120, p.88, 1998.