

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Influência do pH na síntese via polimerização em uma etapa de catalisadores de níquel suportados em YSZ aplicados na reação de reforma seca do metano

FLAVIANA PENA NATIVIDADE

OURO BRANCO – MG 2017

FLAVIANA PENA NATIVIDADE

Influência do pH na síntese via polimerização em uma etapa de catalisadores de níquel suportados em YSZ aplicados na reação de reforma seca do metano

Versão corrigida

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

Área de concentração: Sistemas e processos industriais.

Orientador: Prof. Dr. Jorge David Alguiar Bellido

OURO BRANCO - MG

NATIVIDADE, F. P. Influência do pH na síntese via polimerização em uma etapa de
catalisadores de níquel suportados em YSZ aplicados na reação de reforma seca do
metano. 2017. 83f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal
de São João del-Rei, Ouro Branco, 2017.

Aprovado em:	
	Banca Examinadora:
	Dr ^a . Karina Arruda Almeida- UNIFEI
	Dr. Marcelo da Silva Batista- UFSJ
_	Dr. Jorge David Alguiar Bellido- UFSJ (orientador)

Dedico este trabalho aos meus pais que lutaram durante toda a vida para me oferecer o melhor, me ensinando a viver com responsabilidade, compromisso e principalmente com honestidade e humildade. Aos professores que contribuíram para a minha formação profissional e aos amigos queridos.

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação representa para mim uma grande conquista acadêmica, repleta de dificuldades superadas pela minha perseverança e dedicação, como também, pelas contribuições de pessoas que, para tal realização, tenho muito a agradecer:

A Deus, por ser meu refúgio e fortaleza, e por me proporcionar saúde, coragem e determinação para que eu conseguisse alcançar meus objetivos.

Aos meus pais, pelo amor incondicional a mim ofertado, por me concederem uma ótima criação e educação, além do incentivo para lutar pelos meus sonhos. Serei eternamente grata a eles.

Ao professor Jorge Bellido, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, pela confiança, incentivo, dedicação e pela competência com que me orientou. Além dos ensinamentos sobre a vida. Tornando-se, portanto, um grande exemplo para mim.

Ao professor Vagner Knupp pelas valiosas sugestões, discussões e disposição.

Ao professor Demian pelo incentivo em iniciar o mestrado em engenharia química, bem como na contribuição nas correções do trabalho.

Aos meus amigos do trabalho Telma, José Luiz, Ricardo, Robinson, Andrea, Alessandra e Marcos pelo companheirismo e por compreenderem meus dias de "dona onça". Em especial a Telma e José Luiz, sempre dispostos a me ajudar, pela paciência, pelos conselhos e enfim, pela amizade verdadeira e sincera.

Ao Rômulo que sempre me incentivou durante o tempo que passamos juntos.

Aos amigos da pós-graduação Ana Carolina, Sabrina, Nayara, Bruno, Luís, Thaís e Márcio. Em especial a minha grande amiga Thaís, que me ensinou a ter fé e mansidão, e sempre me consolou com o seu famoso "vai dar tudo certo amiga".

Aos amigos da primeira turma do PPGEQ: Cássia, Daniela, Vitor, Jeneine, Aline e Maria Rita. Em especial à Jeneine e Aline, pela ajuda no desenvolvimento da metodologia experimental no início do trabalho.

A Natália Kelly, pelo auxílio nos cálculos para a síntese dos catalisadores.

Aos membros da banca examinadora, tanto da qualificação quanto da defesa, pela disposição em contribuírem para a melhoria desse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade concedida de realização do mestrado. E aos professores, pelos ensinamentos.

A Laura Marçal e ao professor Roberto Freitas pelas análises de termogravimetria e espectroscopia de infravermelho, realizadas no laboratório de géis e polímeros da UFMG.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente colaboraram de alguma forma para a realização deste trabalho: muito obrigada.

Somos muito melhores que sabemos. Temos capacidades ignoradas que só aparecem nas crises. (Lance Armstrong)

RESUMO

A reforma seca do metano (RSM) é um processo de grande interesse industrial para a produção de gás de síntese (CO, H₂), fazendo das reservas de metano, fonte de energia interessante. Além disso, esta reação traz beneficios ambientais, uma vez que utiliza CH₄ e CO₂ que são gases causadores de efeito estufa. Desta forma, surge a necessidade de sintetizar catalisadores efetivos e estáveis para a RSM.

Neste contexto, os objetivos deste trabalho foram sintetizar catalisadores de níquel (5%) suportados em ZrO₂ estabilizados com 8% de Y₂O₃ (Ni/YSZ) pelo método de polimerização em uma etapa e avaliar a influência do pH inicial da síntese nas propriedades estruturais, texturais destes catalisadores. Os valores de pH da solução inicial foram ajustados em 3, 5, 7, 9 e 11, e os catalisadores obtidos foram testados na reforma seca do metano.

Os catalisadores foram caracterizados por meio de Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourrier (FTIR), Difração de Raios X (DRX), medida de área superficial (método B.E.T.), Redução de Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H₂) e Dessorção a Temperatura Programada de H (DTP-H₂). A ATG monstrou que o grau de quelação dos íons metálicos na rede polimérica pode alterar a estabilidade térmica do material. Da mesma forma, por meio de FTIR foi possível observar que o pH inicial de síntese influenciou na estrutura molecular dos catalisadores. Os padrões de DRX mostraram a formação de duas fases distintas: uma referente ao NiO outra a solução sólida ZrO₂-Y₂O₃, e que o pH de síntese influenciou diretamente no diâmetro de cristalito do NiO. De acordo com as análises de RTP-H₂, observou-se que a redução das espécies de NiO também foram influenciadas pelo pH de síntese. Por meio do DTP-H₂ verificou-se que o pH interferiu na dispersão metálica da fase ativa do catalisador. Os testes catalíticos foram conduzidos a 750 °C durante 6 horas e os resultados mostraram que os catalisadores sintetizados em pH 7 e pH 9 foram os mais eficientes na RSM, uma vez que apresentaram alta conversão, além de serem mais resistentes a formação de coque.

Palavras Chaves: Método de polimerização em uma etapa. pH. YSZ. Reforma seca do metano.

ABSTRACT

The dry reforming of methane (DRM) is a process of great industrial interest for the production of synthesis gas (CO, H₂), making the methane reservoirs an interesting source of energy. In addition, this process brings environmental benefits, since it uses CH₄ and CO₂ which are greenhouse gases. There is, therefore, a need to synthesize effective and stable catalysts for the DMR. In this context, the aims of this work were to synthesize nickel catalysts (5%) supported in ZrO₂ stabilized with 8% of Y₂O₃ (Ni/YSZ) by the one-step polymerization method and to evaluate the influence of the initial pH in the textural and structural properties of these catalysts. The pH values of the initial solution were adjusted to the values of 3, 5, 7, 9 and 11, and the catalysts obtained were tested on dry reforming of methane. The catalysts were characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA), Fourrier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X ray Diffraction (XRD), Surface Area Analysis, Temperature-Programmed Reduction by Hydrogen (TPR-H₂) and Temperature-Programmed Desorption with Hydrogen (TPD-H₂). The TGA demonstrated that the degree of chelation of the metal ions in the polymer network can alter the thermal stability of the material. Also, through FTIR it was possible to observe that the initial pH of the synthesis will influence the molecular structure of the catalysts. The XRD patterns showed a distinct two-phase formation: one referring to NiO, and the other to the ZrO₂-Y₂O₃ solid solution. In addition, its analysis demonstrated that the synthesis pH directly influences the NiO crystal diameter. Moreover, the TPR-H₂ revealed that the reduction of NiO species were also influenced by the synthesis pH. The catalytic experiment was conducted at 750 °C for 6 hours, and the results showed that the catalysts synthesized in pH 7 and pH 9 were the most efficient for the DRM, provided that they showed high conversion for the reagents, besides being more resistant to coke formation.

Keywors: One-step polymerization method. pH. YSZ. Dry reforming of methane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Reservas provadas de gás natural no Brasil ao longo dos anos	4
Figura 2-	Rotas de conversão do gás natural	5
Figura 3-	Esquema de formação do carbono filamentoso. a) (ausência de carbono; b) formação do carbono filamentoso; c) carbono recobrindo a superfície do níquel	9
Figura 4-	Representação esquemática dos polimorfos da ZrO ₂ : a) cúbico; b) tetragonal; c)monoclínica	11
Figura 5-	Vacância causada pela substituição do cátion Zr ⁴⁺ pelo cátion Y ³⁺ na rede cristalina da zircônia	12
Figura 6-	Representação esquemática do método de polimerização	14
Figura 7-	a) Estrutura do ácido cítrico; b) desprotonação do ácido cítrico	17
Figura 8-	Distribuição das espécies do ácido cítrico em função do pH	18
Figura 9 -	Fluxograma do preparo de NiO/ZrO $_2$ -Y $_2$ O $_3$ a partir de diferentes valores de pH.	21
Figura 10-	Equipamento Termolab com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) contendo detector de condutividade térmica, conectado ao computador	26
Figura 11-	Conjunto utilizado para a realização dos testes catalíticos, quantificação de coque medidor de vazão, b) forno, c) espectrômetro de massas	28
Figura 12-	Perfis de ATG-dTG das amostras não calcinadas: a)NiYSZ-3, NiYSZ-5, NiYSZ-7, NiYSZ-9, NiYSZ-11	29
Figura 13-	Curvas de TGA dos pós não calcinadossintetizados: a) NiYSZ-3 e EC-AC-3, b) NiYSZ-7 e EC-AC-7; c) NiYSZ-11 e AC-EG-11	31
Figura 14-	Espectros de FTIR de de Ni/ ZrO_2 - Y_2O_3 sintetizadas com diferentes valores de pH, a)NiYSZ-3 , b)NiYSZ-5, c)NiYSZ-7, d)NiYSZ-9, e)NiYSZ-11	33
Figura 15-	Difratogramas de raios-x dos catalisadores sintetizados a diferentes valores de pH	37

Figura 16-	Perfis de redução à temperatura programada com hidrogênio dos catalisadores	43
Figura 17-	Espécies de NiO que podem estar sobre o suporte YSZ	44
Figura 18-	Conversão do CH ₄ durante 360 minutos e temperatura de reação de 750 °C sobre os catalisadores NiYSZ	48
Figura 19-	Conversão do CO2 durante 360 minutos e temperatura de reação de 750°C sobre os catalisadores NiYSZ	48
Figura 20-	Formação CH ₄ (C + 2H ₂ → CH ₄) após a reação de RSM	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Diâmetro médio dos cristalitos de NiO e área específica dos catalisadores	39
Tabela 2-Valores de consumo de hidrogênio durante a análise de RTP-H ₂ dos catalisadores.	.45
Tabela 3- Disperção metálica nos catalisadores e moles de hidrogênio dessorvidos	46
Tabela 4-Desempenho dos catalisadores na RSM.	49
Tabela 5-Áreas relativas dos picos referentes à formação de coque.	. 52

LISTA DE EQUAÇÕES

Reação 1:	$CH_4+H_2O_3 \to H_2+CO \Delta H_{298 K} = +206 \text{ kJ/mol} \dots$	6
Reação 2:	$CH_4+1/2O_2 \rightarrow 2H_2+CO \Delta H_{298K} = -38kJ/mol.$	7
Reação 3:	$CH_4+CO_2 \rightarrow 2H_2+2CO \Delta H_{298K} = +247 \text{ kJ/mol.}$	8
Reação 3.1:	$H_2+CO_2 \rightarrow H_2O+CO\Delta H_{298K} = 41 \text{kJ/mol.}$	8
Reação 3.2:	$2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C} \Delta H_{298K} = -172 \text{kJ/mol} \dots$	8
Reação 3.3:	$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$ $\Delta H_{298K} = +75 \text{ kJ/mol}$	8
Reação 4:	$MO+Zr_{Zr}^{x}+O_{o}^{X}\longrightarrow M^{"}_{Zr}+V_{o}^{"}+ZrO_{2}.$	12
Reação 5:	$M_2O_3+2 Zr_{Zr}^x + O_0^x \rightarrow 2M'_{Zr} + V_0"+2ZrO_2$	12
Reação 6:	$C_6H_8O_7 \leftrightarrow C_6H_8O_7 + H^+ K_{a1}=7,10 \text{ x} 10^{-4}$	17
Reação 7:	$C_6H_8O_7 \leftrightarrow C_6H_8O_7^{2-} + H^+ K_{a2}=1,68 \text{ x} 10^{-5} \dots$	17
Reação 8:	$C_6H_8O_7 \leftrightarrow C_6H_8O_7^{3-} + H^+ K_{a3} = 6,40 \text{ x} 10^{-6} \dots$	17
Reação 9:	$M^{n+} + nOH^- \rightarrow M(OH)_n$	18
Reação 10:	$M^{n+} + AC^{3+} \rightarrow M(AC)^{n-3} \dots$	18
Reação 11:	$NiO + H_2 \rightarrow Ni^0 + H_2O$	25
Reação 12:	$Y_2O_2 \rightarrow 2Y'_{Zr} + V_O"+3/2O_2$	38
Reação 13:	$M^{n+} + AC^{3+} \longrightarrow M(AC)^{n-3}$	40
Reação 14:	$M^{n+} + nOH^{-} \rightarrow M(OH)_{n}$	41

LISTA DE ABREVIAÇÕES

AC Ácido cítrico

ATG Análise termogravimétrica

B.E.T. Brunauer, Emmet e Teller

DRX Difração de Raios X

D_{NiO} Diâmetro médio do cristalito de níquel

DTP-H₂ Dessorção de hidrogênio a temperatura programada

dTGA Termogravimetria derivada

EDTA Ácido etilenodiaminotetracético

EG Etilenoglicol

F Fluxo dos reagentes

FTIR Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourrier

M Íons metálicos

M-AC Complexo metal-ácido cítrico

OPM Oxidação parcial do metano

PVA Álcool polivinílico

S_{BET} Área específica

RPE Ressonância paramagnética eletrônica

RSM Reforma seca do metano

RTP-H₂ Redução com hidrogênio à temperatura programada

RVM Reforma a vapor do metano

TCD Detector de condutividade térmica

XCO₂ Conversão de dióxido de carbono

XCH₄ Conversão de dióxido de metano

YSZ Zircônia modificada por ítrio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	Gás Natural	4
3.2	Reações para obtenção de gás de síntese	6
3.2.1	Reforma a vapor do Metano (RVM)	6
3.2.2	Oxidação parcial do metano (OPM)	7
3.2.3	Reforma seca do metano (RSM)	7
3.3	Catalisadores utilizados na Reforma Seca do Metano	9
3.4	Óxido de Zircônio	11
3.5	Método de Polimerização em uma etapa	14
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	21
4.1	Síntese dos catalisadores	21
4.2	Caracterização dos catalisadores	22
4.2.1	Ánalise Termogravimétrica (ATG)	22
4.2.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourrier	
	(FTIR)	22
4.2.3	Difratometria de raios X (DRX)	23
4.2.4	Determinação da área específica	23
4.2.5	Redução de hidrogênio à temperatura programada (RTP-H ₂)	25
4.2.6	Dessorção com hidrogênio à temperatura programada (DTP-H ₂)	26
4.3	Testes catalíticos	27
4.4	Avaliação da formação de coque por meio da Reação de superfície a	
	temperatura programada com H ₂ (RSTP-H ₂)	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1	Análise Termogravimétrica	29
5.2	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR)	32
5.3	Difratometria de raios X	37
5.4	Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H2)	42
5.5	Dessorção de hidrogênio à temperatura programada (DTP-H2)	46
5.5	Testes catalíticos.	47

5.6	Formação de coque	51
6	CONCLUSÕES	55
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1. INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial, o crescimento da sociedade está diretamente relacionado à transformação de energia e produção de combustíveis, principalmente a partir do petróleo. Contudo, com a atual necessidade de reduzir a dependência do petróleo e o aumento das reservas de gás natural, têm despertado grande interesse na conversão de gás natural em produtos de alto valor agregado (ABREU, 2012; ALVES, 2014).

O gás natural é constituído majoritariamente por metano, e a partir deste, pode-se gerar hidrogênio ou gás de síntese, mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. O hidrogênio pode ser utilizado como fonte alternativa de energia, enquanto que, o gás de síntese pode ser usado na fabricação de metanol, de amônia e também em processos de Fischer-Tropsch para a produção de combustíveis líquidos, olefinas e compostos oxigenados. Três processos podem levar à formação de gás de síntese a partir do metano: reforma a vapor do metano (RVM), oxidação parcial do metano (OPM) e reforma seca do metano (RSM). (LUCRÉDIO, 2007). Dentre estas vias, a RSM destaca-se, pois gera uma razão de H₂/CO próxima de 1, a qual é desejável para a síntese de combustíveis líquidos. Além disso, esta reação apresenta beneficios ambientais, uma vez que utiliza o CO₂ e CH₄, principais gases causadores do efeito estufa. Contudo a principal limitação da RSM é a alta formação de coque no leito catalítico, que pode resultar na desativação do catalisador (ZANOTELI; FREITAS; SILVA., 2014).

Em processos industriais os sistemas catalíticos são em geral compostos por um sítio ativo metálico e um suporte. Os catalisadores mais eficientes para as reações de reforma do metano são aqueles cujo sítio ativo é baseado em metais nobres, como Rh, Pt, Ru, porém seu alto custo e baixa disponibilidade inviabiliza sua aplicação na indústria. Desta forma, o uso de catalisadores contendo metais não nobres, sobretudo níquel, torna-se atrativo devido a seu baixo custo, quando comparados aos primeiros além de alta atividade catalítica. Entretanto, o níquel não é suficientemente resistente a deposição de coque (ALVES, 2014; BELLIDO, 2008).

Há evidências que os suportes, superfície sobre a qual é distribuída a fase metálica, desempenham um papel importante na atividade e estabilidade do catalisador. Além disso, as interações que ocorrem entre o suporte e o metal podem levar à formação de centros ativos e acentuar a atividade catalítica para determinadas reações. Catalisadores de níquel suportados

em ZrO₂ ou ZrO₂ modificados têm demonstrado resultados promissores na RSM (BELLIDO, 2008).

O ZrO₂ apresenta alta estabilidade térmica e alta condutividade iônica, características desejáveis na RSM. Essas propriedades podem ser melhoradas adicionando cátions de outros óxidos, tais como Y³⁺, La³⁺, Mg²⁺, que provocam alterações na estrutura do ZrO₂ gerando um aumento no número de defeitos na estrutura (vacâncias de oxigênio). Estudos relatam que estas vacâncias podem ativar o oxigênio gasoso e produzir espécies O₂- ou O⁻, que irão facilitar a oxidação dos hidrocarbonetos (BELLIDO e ASSAF, 2009; PROFETI; HABITZHEUTER, ASSAF, 2012; TROVARELLI et al., 2001).

Diversas técnicas são descritas na literatura para sintetizar catalisadores, e conduzem à obtenção de materiais alternativos com diferentes propriedades catalíticas. O método de polimerização em uma etapa é baseado no método de Pechini, e possibilita a síntese do suporte e fase ativa do catalisador em apenas uma etapa. Este método propicia uma alta dispersão dos componentes e boa homogeneidade química dos cátions metálicos (CARVALHO et al., 2016). Contudo, alguns parâmetros precisam ser avaliados a fim de melhorar o método de polimerização em uma etapa. Dentre estes, a faixa de pH utilizada no preparo da amostra demonstra ser um fator importante, pois o pH pode interferir diretamente na morfologia e nas características do material formado e, consequentemente no desempenho dos catalisadores na RSM.

2. OBJETIVOS

Tendo em vista a discussão previamente realizada, a proposta deste trabalho é estudar o efeito do pH na síntese de catalisadores pelo método de polimerização em uma etapa e avaliar o desempenho desses materiais na reforma seca do metano. Neste sentido, os principais objetivos deste trabalho foram:

- -Síntese de catalisadores com 5% (em massa) de níquel, suportados ZrO_2 modificado por 8% Y_2O_3 , por meio do método de polimerização em uma etapa, alterando o pH da solução inicial para 3, 5, 7, 9 e 11.
- -Caracterização dos catalisadores Ni/YSZ por meios das técnicas de análise termogravimétrica (ATG),Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR), difratometria de raios X (DRX), medida de área superficial (método B.E.T.), redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂) e dessorção de hidrogênio a temperatura programada (DTP-H₂).
- -Avaliação do desempenho dos catalisadores nas conversões de CH₄ e CO₂ em produtos e formação de carbono não ativo na reação de reforma seca do metano.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Gás Natural

O gás natural é um combustível fóssil encontrado em rochas porosas no subsolo, podendo estar associado ao petróleo ou sob a forma de capa de gás (não associado). Assim como o petróleo, ele é formado da decomposição de materiais orgânicos desde os tempos préhistóricos (LIU; SONG; SUBRAMANI, 2010; OLIVEIRA e SHINOHARA, 2014).

As reservas de gás natural no Brasil têm aumentando nos últimos anos, conforme mostra a Figura 1, contudo seu consumo não ultrapassou 40 milhões de metros cúbicos em 2014 (ANP, 2015), o que torna promissora a conversão deste gás em outros produtos de maior valor agregado.

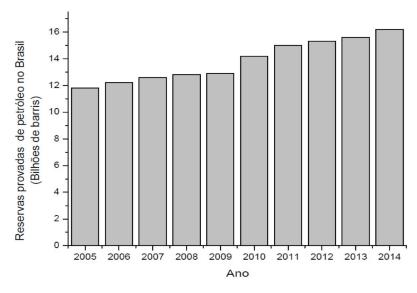


Figura 1-Reservas provadas de gás natural no Brasil ao longo dos anos.

Fonte: Adaptado de ANP, 2015.

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, que se encontra em estado gasoso em condições normais de temperatura e pressão (AYODELE et al., 2016). Este gás é composto majoritariamente por metano (70 a 90%), mas pode conter também pequenas porcentagens de outros gases, como etano, propano, butano, diluentes inertes, dióxido de carbono, além de apresentar níveis vestigiais de enxofre e outras espécies de hidrocarbonetos. (KARAVALAKIS et al., 2012; OLIVEIRA e SHINOHARA, 2014).

A maioria das reservas de gás natural encontra-se distantes dos complexos industriais e muitas vezes situam-se em alto mar. Desta forma, o transporte deste gás ao mercado potencial é dificultado, uma vez que tubulações adequadas ao escoamento podem não estar disponíveis além de ser um processo oneroso (KARAVALAKIS et al., 2012; LUNSFORD, 2000). Uma forma de possibilitar o aproveitamento do gás natural é transformá-lo em um combustível líquido a temperatura e pressão ambiente. Desta forma, as reações de reforma de metano aparecem como uma alternativa promissora para o aproveitamento do gás natural.

Os processos de conversão do metano podem ser divididos em dois tipos: rota de conversão direta e rota de conversão indireta, como mostradas na Figura 2. Na rota direta o metano reage com O₂ (ou outra espécie oxidante) para fornecer o produto desejado. Entretanto, as conversões e/ou seletividades costumam ser muito baixas devido à alta estabilidade da molécula do metano, inviabilizando este processo em larga escala. Já na rota indireta as moléculas de metano são ativadas por reações com oxigênio, dióxido de carbono ou vapor de água. Neste caso, ocorre a produção intermediária de gás de síntese (mistura de H₂ e CO) (ARAÚJO, 2006). Esta mistura de hidrogênio e monóxido de carbono pode ser posteriormente utilizada na produção de metanol, amônia e também em processos de Fischer-Tropsch para fabricação de combustíveis líquidos, olefinas e compostos oxigenados (DALAI e DAVIS, 2008).

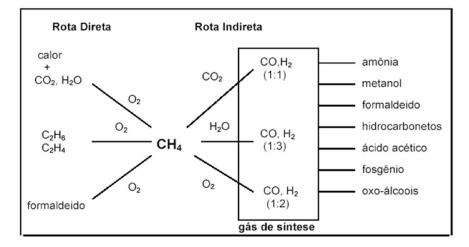


Figura 2-Rotas de conversão do gás natural.

Fonte: Araújo (2006).

A etapa de obtenção de gás de síntese tem influência direta sobre a economia global do processo de geração de combustíveis líquidos por Fischer-Tropsch. A produção do gás de síntese representa cerca de 60% do investimento de uma planta industrial. Desta forma, há

grande interesse em otimizar esta etapa, a fim de reduzir os custos do processo (ABREU 2012; RAMOS et. al., 2011). As reações de reforma podem ocorrer por meio de três principais reações ou a combinação delas:

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

Cada uma dessas rotas produz uma determinada razão entre H₂ e CO e para processos industriais subsequentes são requeridas proporções adequadas destes compostos. Por exemplo, a produção de H₂ para células a combustível requer a maior razão H₂/CO possível, enquanto que na síntese de Fischer-Tropsch a razão ideal H₂/CO deve ser próxima de 1 (BELLIDO, 2008; VASCONCELOS, 2006).

3.2. Reações para obtenção de gás de síntese

3.2.1. Reforma a vapor do Metano (RVM)

A reforma a vapor do metano (RVM) é a rota industrial mais empregada para a produção de gás de síntese. Este processo consiste na reação entre metano e vapor de água, gerando H₂ e CO, na proporção de 3:1, conforme Reação 1 (ANTZARA et al., 2016; SILVA, 2010)

$$CH_4+H_2O \rightarrow 3H_2+CO$$
 $\Delta H_{298 \text{ K}}=+206 \text{ kJ/mol (Reação 1)}$

Esta reação é altamente endotérmica e demanda altas temperaturas (>800 °C) para se alcançar elevadas conversões. Desta forma, seus custos de operação são muito altos, pois há a necessidade de realizar o superaquecimento do vapor de água (ANTZARA et al., 2016; ZANOTELI; FREITAS; SILVA., 2014). O reator industrial utilizado para a RVM é constituído por feixes de tubos verticais, recheados com catalisador, geralmente níquel suportado em alumina (MALUF; ASSAF; ASSAF, 2003b; MEZALIRA, 2007; ZANOTELI; FREITAS; SILVA, 2014)

O principal limitante desta rota é a formação de coque sobre a superfície do catalisador. O coque formado pode levar a obstrução dos poros e desativação dos sítios ativos

dos catalisadores. A utilização de catalisadores contendo metais nobres, tem se mostrado bastante atrativo, pois a atividade e estabilidade destes são bem superiores aos demais, contudo seu alto custo limita a aplicação destes catalisadores em larga escala (ARAÚJO, 2006).

3.2.2. Oxidação parcial do metano (OPM)

Uma alternativa para reduzir os custos energéticos para a produção de gás de síntese é por meio da oxidação parcial do metano (CORBO e MIGLIARDINI, 2007). Neste processo, o metano é oxidado para a produção de CO e H₂ (Reação 2), conduzindo a uma proporção H₂/CO próxima de 2 (LIMA, 2006; SILVA, 2010).

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2H_2 + CO$$
 $\Delta H_{298K} = -38kJ/\text{mol}$ (Reação 2)

Esta reação é levemente exotérmica, porém um pequeno decréscimo na seletividade para CO pode levar à combustão completa do metano, reação altamente exotérmica, resultando em um grande aumento da temperatura de reação, podendo conduzir à formação de pontos quentes no reator, com a consequente destruição do catalisador (LIMA, 2006; LUCRÉDIO, 2007)

O processo de OPM possui algumas vantagens em relação à reforma a vapor. Entre elas o menor gasto energético, devido ao caráter exotérmico da reação. Uma desvantagem deste processo é a necessidade de grandes quantidades de oxigênio para a reação, o que aumenta significativamente o custo do processo (BERROCAL; 2009).

3.2.3. Reforma seca do metano (RSM)

A reforma catalítica de CH₄ com CO₂, também chamada de reforma seca do metano, têm despertado grande interesse por razões econômicas e ambientais. Este processo utiliza tanto o metano quanto o dióxido de carbono, que são gases parcialmente responsáveis pelo aquecimento global, e os converte em uma matéria-prima valiosa: o gás de síntese (USMAN; WANDAUB; ABBAS, 2015; ZANOTELI; FREITAS; SILVA., 2014). Além disso, a disponibilidade de CO₂ em algumas reservas de gás natural representa um incentivo extra para

a realização deste tipo de reforma, uma vez que exclui a necessidade de separar o CO₂ (CHENG et al., 2001). A RSM ainda oferece vantagem adicional por ser um processo mais barato quando comparado às demais reações de reforma discutidas anteriormente (THEOFANIDIS et al., 2016).

A RSM (Reação 3) é uma rota eficiente para a produção de gás de síntese com baixa razão H₂/CO (aproximadamente 1), o que é desejável em processos de Fisher- Tropsh e síntese de metanol (USMAN, DAUD, ABAS, 2015; THEOFANIDS et. al.; 2016).

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO \quad \Delta H_{298K} = +247 \text{ kJ/mol}$$
 (Reação 3)

Entretanto, além da reação clássica da equação (3), o processo de reforma de metano com CO₂, pode estar acompanhado, de outras reações paralelas termodinamicamente possíveis. Dentre elas, pode-se citar: reação reversa de deslocamento de gás-água (Reação 3.1), reação de Boudouard (Reação 3.2) e a decomposição de metano (Reação 3.3). A reação de deslocamento de gás- água consome H₂ e CO₂ para produzir CO adicional, sempre resultando na conversão mais elevada de CO₂ do que de CH₄. As reações Boudouard e decomposição de metano geram depósitos de carbono (coque), o que conduzem à desativação do catalisador.

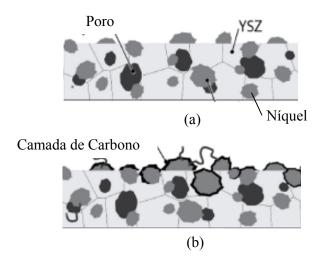
$$H_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO$$
 $\Delta H_{298K} = 41 \text{kJ/mol}$ (Reação 3.1)
 $2CO \rightarrow CO_2 + C$ $\Delta H_{298K} = -172 \text{kJ/mol}$ (Reação 3.2)
 $CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$ $\Delta H_{298K} = +75 \text{kJ/mol}$ (Reação 3.3)

Denominam-se coque os vários tipos de depósitos carbonáceos formados no reator. Estes podem causar o bloqueio dos poros do catalisador, ou ainda encapsular o metal ativo, prejudicando o acesso dos reagentes.

Dependendo do tempo de reação, condições de temperatura e relação de CH₄/CO₂ na alimentação, vários tipos de coque podem ser formados durante a RSM (MURAZA e GALADIMA, 2015). A formação do carbono ocorre na superfície do catalisador por meio da dissociação do metano sobre a superfície do metal, produzindo espécies altamente reativas, que são provavelmente carbono atômico. No entanto, parte deste não reage, convertendo-se em outras espécies, por polimerização ou rearranjo atômico. Estas espécies podem ser

gaseificadas, miscibilizarem-se nos cristais metálicos ou serem encasuladas à superfície. Esse carbono difunde-se através do metal, precipitando-se na interface metal-suporte, onde formará fílamentos de carbono do tipo "whisker", que deslocam os cristais metálicos da superfície do catalisador, resultando mais tarde no desprendimento da partícula metálica do catalisador, prejudicando a conversão dos reagentes (ARAÚJO, 2008). A Figura 3 apresenta um esquema da formação de carbono fílamentoso sobre a superfície de um catalisador de níquel suportado em zircônia modificada por ítrio (YSZ).

Figura 3- Esquema de formação do carbono filamentoso. a) (ausência de carbono; b) formação do carbono filamentoso; c) carbono difundindo pela superfície do níquel.



Fonte: Adaptada de Saqib e Porter (2016).

Entretanto a formação de coque durante a reação não pode ser evitada, apenas controlada. Desta forma, o desenvolvimento de catalisadores eficientes e resistentes à deposição de coque é extremamente importante para RSM.

3.3. Catalisadores utilizados na Reforma Seca do Metano

Reações de RSM têm sido estudadas utilizando catalisadores baseados em metais nobres (Rh, Ru, Pd e Pt) e metais não-nobres (Ni, Co e Fe). Catalisadores baseados em metais nobres tem se destacado devido a sua alta atividade e resistência à deposição de coque. Entretanto, esses materiais apresentam um custo elevado e disponibilidade limitada, por isso

não são comumente empregados em escala industrial (BELLIDO, 2008; USMAN; WANDAUB; ABBAS, 2015).

Por outro lado, catalisadores baseados em metais não nobres têm demonstrado aplicação prática nas reações de reforma, uma vez que apresentam um custo inferior se comparados aos outros, além de exibirem boa atividade catalítica e seletividade na RSM. Catalisadores de níquel suportados são amplamente utilizados na área industrial para a produção de gás de síntese a partir de hidrocarbonetos. Estes sistemas têm demonstrado atividade catalítica semelhante àqueles baseados em metais nobres, porém são mais propensos à formação de coque (ASENCIOS, 2012; BELLIDO, 2008).

Hou e colaboradores (2006) prepararam catalisadores a base de metais nobres (Rh, Ru, Pt, Pd, Ir) e metais não nobres (Ni e Co) suportados em alumina e os avaliou na reforma seca do metano. O Ni e Co apresentaram atividades catalíticas superiores, contudo maior formação de coque. Sendo assim, a deposição de coque é um obstáculo na aplicação de catalisadores à base de metais não nobres.

Os suportes também desempenham um papel fundamental na melhoria da atividade catalítica e na supressão da deposição de carbono na RSM (DAMYANOVA et al., 2009; USMAN et al., 2015). As características superficiais e a morfologia do suporte influenciam na interação metal-suporte, afetando a dispersão do metal e a sua redutibilidade, bem como a sua atividade catalítica e estabilidade. Desta forma, um suporte adequado deve ser capaz de melhorar a dispersão dos componentes ativos e promover interações eficazes suporte-metal. Além disso, a acidez do suporte também influencia no processo de deposição de carbono. Tem sido relatado que, quando um metal é suportado em óxido metálico com uma forte basicidade de Lewis, a formação de carbono diminui (GARCÍA-DIEGUEZ et al., 2010).

Os suportes catalíticos empregados na RSM devem possuir algumas características importantes, tais como estabilidade térmica, baixa acidez e estabilidade mecânica. Sendo assim o ZrO₂ torna-se um suporte que desperta grande interesse, e vem sendo bastante usado em reações de reforma, em substituição aos suportes clássicos, Al₂O₃ e SiO₂, devido as suas propriedades (ALVES, 2014; BELLIDO, 2008). Estas propriedades são flexíveis e podem ser alteradas em função da adição de cátions lantanídeos e alcalinos terrosos (BELLIDO 2008).

Barroso-Quiroga e Castro-Luna (2010) avaliaram a atividade de catalisadores de Ni (10%) suportado em Al_2O_3 (α e γ comercial), CeO_2 , La_2O_3 e ZrO_2 na reforma seca do metano. Os autores verificaram que o catalisador suportado em ZrO_2 apresentou a maior

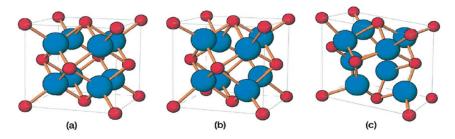
atividade e estabilidade durante o período de tempo testado (7h de reação). Em outro estudo Rezaei e colaboradores (2008) sintetizaram catalisadores de NiO/ZrO₂ e NiO/ZrO₂ modificados com CeO₂, La₂O₃ e K₂O com e os avaliaram na reforma seca do metano. Eles observaram que a adição dos promotores (CeO₂, La₂O₃ e K₂O) aumentou a atividade e a estabilidade catalítica, o que foi atribuido a maior basicidade destes catalisadores.

3.4. Óxido de Zircônio

O óxido de zircônio (ZrO₂), ou zircônia, é um óxido metálico que tem a estrutura da fluorita, (exemplo de compostos de estrutura da florita CaF₂, SrF₂, PbF₂, ThO₂), os quais caracterizam-se por possuírem defeitos de Fenkel aniônicos, onde os ânions têm uma carga elétrica menor que os cátions (BELLIDO, 2008).

O ZrO₂ possui alta estabilidade térmica, sendo portanto apropriado para reações de reforma de metano, que geralmente ocorrem em temperaturas superiores a 700 °C (ALVES, 2014). Este óxido apresenta três fases polimórficas: cúbica, tetragonal e monoclínica (Figura 4). Sob pressão atmosférica, a fase monoclínica é estável do intervalo que começa da temperatura ambiente até aproximadamente 1170 °C. Com o aquecimento, a partir de 1170 °C, ela sofre transformação para a estrutura cristalina tetragonal. Esta fase tetragonal permanece estável até temperaturas em torno de 2370 °C quando sofre nova transformação para a fase cúbica, e assim se mantém até o ponto de fusão, por volta de 2680 °C. Este polimorfismo é fortemente influenciado pelo método de preparação (BELLIDO, 2008; RENDTORFF, 2009). Na formação da fase tetragonal os átomos de oxigênio deslocam de suas posições ideais, o qual induz a uma distorção do oxigênio na subcamada (BELLIDO, 2008).

Figura 4- Representação esquemática dos polimorfos da ZrO₂: a) cúbico; b) tetragonal; c) monoclínica.



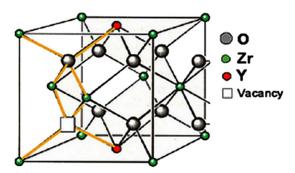
Fonte: Hannink et al.(2000).

O ZrO₂ apresenta a facilidade de combinar-se com outros óxidos tais como CaO, Y₂O₃, MgO, e formar soluções sólidas. As modificações estruturais produzidas pela diluição destes óxidos na rede da zircônia melhoram sua condutividade iônica e estabilidade térmica (ALVES, 2014; ASENCIOS, 2012; BELLIDO, 2008; KOGLER et al., 2016).

A substituição parcial do íon Zr⁴⁺ por íons divalentes ou trivalentes (M²⁺ ou M³⁺) causam um desbalanceamento de cargas na rede cristalina da zircônia, que é compensada pela saída de íons O²⁻, resultando na formação das vacâncias de oxigênio (Figura 5) (ALVES, 2014; BELLIDO, 2008; CAPRONI, 2007). Estas vacâncias são responsáveis pelo aumento da mobilidade dos íons de oxigênio, e consequentemente, no aumento da condutividade iônica em relação ao ZrO₂ puro (CAPRONI, 2007). Alguns estudos mostram que o ZrO₂ modificado pode ativar facilmente o oxigênio gasoso produzindo espécies O²⁻ ou O⁻, que favorecem a oxidação dos hidrocarbonetos (PROFETI; HABITZHEUTER; ASSAF, 2012).

A Figura 5 mostra um esquema contendo uma vacância de oxigênio originada pela substituição do cátion Zr⁴⁺ pelo cátion Y³⁺.

Figura 5-Vacância causada pela substituição do cátion Zr⁴⁺pelo cátion Y³⁺na rede cristalina da zircônia.



Fonte: Adaptado de Shriver et al. 2006.

O processo de substituição dos íons Zr^{4+} pelos íons M^{2+} e M^{3+} na rede cristalina do ZrO_2 , pode ser representados pelas Reações 4 e 5 respectivamente.

$$MO + Zr_{Zr}^x + O_O^x \rightarrow M_{Zr}^x + V_O^{\bullet \bullet} + ZrO_2$$
 (Reação 4)

$$M_{2}O_{3} + 2Zr_{Zr}^{x} + O_{Q}^{x} \rightarrow 2M_{Zr}^{x} + V_{Q}^{\bullet \bullet} + 2ZrO_{2}$$
 (Reação 5)

Sendo os aditivos bivalentes e trivalentes representados por M''_{Zr} e M'_{Zr} respectivamente, posicionados no sítio da Zr; Zr^x_{Zr} representa o Zr em um sítio regular e V''_O representa a vacância de oxigênio. A substituição de uma quantidade x de cátions divalentes pelo Zr⁴⁺ gera uma quantidade x de vacâncias de oxigênio, enquanto que a substituição de um cátion trivalente gerará x/2 vacâncias de oxigênio (ALVES, 2014; BELLIDO, 2008).

Bellido e Assaf (2009) estudaram catalisadores de níquel suportados em zircônia modificada com diferentes proporções de Y₂O₃ (4, 8 e 12%) e avaliaram o desempenho dos mesmos em reações de reforma seca do metano. A partir de técnicas de caracterização eles confirmaram que ocorreu a estabilização da fase tetragonal do ZrO₂. Medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) mostraram a presença de radicais de oxigênio cuja proporção aumentou com o teor de Y₂O₃, sendo este efeito atribuído à presença das vacâncias de oxigênio. O catalisador contendo 8% de Y₂O₃ apresentou o melhor desempenho nos testes catalíticos enquanto que com 12% de Y₂O₃ ocorreu uma queda no desempenho.

Asencios, Rodella e Assaf (2013) sintetizaram catalisadores de NiO-Y₂O₃-ZrO₂ pelo método de polimerização em uma etapa e os avaliaram na reforma oxidativa do biogás. Os resultados demonstraram que a fase tetragonal da zircônia foi estabilizada. Além disso, houve a formação das soluções sólidas NiO-Y₂O₃ e Y₂O₃-ZrO₂ que demonstraram efeitos positivos na reforma oxidativa de biogás.

3.5. Método de Polimerização em uma etapa

A escolha racional da rota de síntese de um determinado material permite não somente controlar o tamanho e a forma das partículas, mas também as propriedades deste material. Sendo assim, muitos métodos têm sido empregados no desenvolvimento de catalisadores.

Os métodos de síntese mais utilizados para o preparo destes materiais são: co-precipitação, impregnação, método de polimerização, dentre outros (MARCOS e GOUVÊA, 2004; TROVARELLI et al., 2001). Este último tem sido amplamente utilizado, pois oferece muitas vantagens sobre os outros métodos de síntese, incluindo a mistura de muitos componentes em escala atômica, elevada homogeneidade, bom controle estequiométrico, alta pureza, e baixas temperaturas de processamento (FARHIKHTEH; MAGHSOUDIPOUR, RAISSI, 2010).

O método de polimerização, também conhecido como método de Pechini foi inicialmente proposto por Magio Pechini em 1967 e desde então tem sofrido diversas alterações de modo a adaptar-se à produção de variados materiais (MARCOS, 2006). Esta metodologia utiliza diversos sais de cátions, tais como cloretos, carbonatos, nitratos e hidróxidos, dissolvidos em uma solução aquosa, que são adicionados a um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico, por exemplo). Este ácido age como agente quelante, unindo quimicamente os cátions metálicos formando um citrato metálico (reação de quelação). Em seguida adiciona-se um álcool poliálcool (como exemplo, o etilenoglicol) que atua como agente polimerizante, ou seja, irá criar conexões entre os citratos metálicos gerando uma resina polimérica, onde os cátions estarão distribuídos atomicamente (reação de polimerização) (BRITO, 2009; MARCOS e GOUVÊA, 2004). Em seguida, matem-se a solução a uma temperatura aproximada de 120 °C para que toda a água e excesso de etilenoglicol sejam removidos. (CARVALHO et al., 2016). A viscosidade associada à resina contribui para evitar a segregação dos componentes (BRITO, 2009). O esquema geral do método de polimerização em uma etapa é apresentado na Figura 6.

Figura 6- Representação esquemática do método de polimerização.

Fonte: Vargas-Berecil et al. (2014).

A resina formada é submetida a um tratamento térmico (calcinação), que irá induzir a quebra do polímero e remoção do material orgânico, possibilitando a combinação dos elementos químicos restantes na forma de óxidos mistos (ZOCCAL, 2010). Este processo

permite a obtenção de pós com elevada área específica, tamanho de partícula reduzido, elevada homogeneidade química e distribuição de fases controladas (PECHINI, 1967).

O método de polimerização em uma etapa, utilizado no presente trabalho, é baseado no método de Pechini (polimerização), sendo aplicado na síntese de catalisadores suportados. Esta metodologia aproveita as propriedades de afinidade química e solubilidade entre os componentes e, no preparo de catalisadores, permite obter a fase ativa e suporte em apenas uma etapa de síntese.

Bellido e Assaf (2009) verificaram uma melhora no desempenho catalítico do Ni/ZrO₂-Y₂O₃ para a reforma seca do metano, quando estes foram sintetizados pelo método de polimerização em uma etapa. Tal comportamento foi possível, pois este método de síntese permitiu a formação de um material mais homogêneo com uma maior dispersão do níquel no suporte, ocasionado pela distribuição dos cátions metálicos durante a polimerização. Comportamento similar foi obtido por Carvalho e colaboradores (2016) ao sintetizarem Co₃O₄/CeO₂. Eles também obtiveram um material homogêneo com o cobalto finamente disperso sobre a superfície, o que favoreceu a catálise da reforma a vapor do etanol (RVE).

Diversos parâmetros tais como, natureza de agentes quelantes e polimerizantes empregados, proporção entre agente quelante: agente polimerizante: íons metálicos e pH da solução inicial podem influenciar nas características dos produtos obtidos por meio do método de polimerização. Desta forma, diversas modificações no método têm sido propostas, a fim de melhorar o produto final.

Alguns trabalhos têm centrado na substituição do ácido cítrico (agente quelante) por outros di, tri, ou tetra ácidos carboxílicos e/ou substituição do etilenoglicol por outros polióis (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). Um exemplo é a substituição do ácido cítrico pelo EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), que possui uma temperatura maior de decomposição. A síntese de YBCO (YBa₂Cu₃O_{7-x}) é dificultada devido ao crescimento de fases secundárias que ocasionam impurezas no produto final. Motta e colaboradores (2008) sintetizaram YBCO por meio do método de polimerização, utilizando ácido tartárico, ácido cítrico e EDTA como agentes quelantes e avaliaram a ocorrência da fase indesejada BaCO₃. Foi verificado que a formação da fase indesejada foi muito menor no sistema que utilizou EDTA. Os autores propuseram que o início tardio da decomposição térmica do polímero, possibilitou um longo período de homogeneidade no início do processo de aquecimento, sendo a formação do BaCO₃ desfavorecida. Contudo o sistema com EDTA produziu

tamanhos de partículas maiores, podendo indicar que a estrutura e o grau de ramificação do poliéster influenciam na morfologia do sólido.

Zhang e colaboradores (2003) sintetizaram nanopartículas com estrutura cúbica de (ZrO₂)_{0.85}(REO_{1.5})_{0.15} (RE=Sc, Y) através de três modificações do método de polimerização. Na rota I eles utilizaram apenas o álcool polivinílico (PVA) misturados aos nitratos, já na rota II foi empregado o polietilenoglicol, como agente polimerizante e ácido nítrico como quelante, enquanto que na rota III foram utilizados etilenoglicol e ácido cítrico. Em todas as rotas utilizaram-se como fonte dos íons metálicos nitratos de Zr, Y ou Sc. Eles verificaram que os géis preparados pela rota III exibiram maior estabilidade térmica, o que indica que a imobilização dos complexos metálicos na rede do polímero foi mais eficiente, conduzindo a uma homogeneidade química superior aos demais preparados pelas outras vias avaliadas.

Outro importante aspecto do método de polimerização a ser avaliado diz respeito ao efeito da razão AC/EG (ácido cítrico/etilenoglicol) sobre a formação da resina intermediária no processo de obtenção do material. A formação de poliéster é considerada um fator decisivo para a obtenção da resina intermediária e a morfologia dos materiais formados depende desta razão. Adicionalmente, a proporção molar entre o ácido cítrico e os cátions metálicos totais também é considerada um fator importante em estudo. Estes parâmetros podem influenciar na pureza, morfologia e propriedades dos materiais obtidos (GAKI et al., 2008).

De acordo com estudos realizados por Laberty-Robert e colaboradores (2002) aglomerados maiores e estruturas mais densas são formadas quando a proporção de AC/EG é elevada, havendo uma tendência de sinterização parcial dos cristalitos. Além disso, razão de AC/EG alta leva à formação de materiais porosos, pois maior volume de gases decompostos é liberado. A melhor condição em termos de viscosidade e morfologia foi obtida para uma razão de AC/EG igual a 1. Em relação à proporção de AC/M (ácido cítrico / íons metálicos) a condição ótima estudada foi de 4,77. Contudo para a síntese de catalisadores de Ni/ZrO₂. Y₂O₃, por meio do método de polimerização em uma etapa, foi utilizada uma proporção de AC:M de 3:1 por Bellido e Assaf (2009) e os mesmos obtiveram um material que apresentou um bom desempenho catalítico na reforma seca do metano.

O ácido cítrico é bastante utilizado como um efetivo agente quelante. Alguns trabalhos encontrados na literatura descrevem a adição de bases como a amônia para modificar o pH e aumentar a ligação cátion/citrato (DANKS; HALL; SCHNEP, 2016). A homogeneidade e estabilidade do polímero formado por meio do método de polimerização em uma etapa

dependem fortemente do pH da solução inicial. O pH é um fator fundamental, pois irá interferir na desprotonação do ácido cítrico e, consequentemente, na reação de quelação. Segundo Xu e colaboradores (2005) o grau de quelação dos íons metálicos, pelos grupos carboxílicos (-COOH), na solução inicial é responsável pela uniformidade dos constituintes metálicos no éster precursor. Este efeito pode ser atribuído as diferentes constantes de estabilidade do complexo M-AC (M=íons metálicos, AC= ácido cítrico) em diferentes valores de pH (LOGHMAN-ESTARKI, EDRIS e SHOJA RAZAVI, 2013; SHEEN et al., 1997). Além disso, o pH ideal pode também prevenir a precipitação de hidróxidos metálicos individuais (HAJIZADEH-OGHAZ et al., 2016; HWANG et al., 2001).

O ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), Figura 7a, é um ácido tribásico fraco que contém três porções de ácidos carboxílicos, que em solução aquosa podem se dissociar em: $C_6H_7O_7^-$, $C_6H_6O_7^{2-}$ e $C_6H_5O_7^{3-}$ (Figura 7b) dependendo do pH do meio (Reação 6-8 e Figura 8) (DANKS, HALL; SCHNEPP, 2016; LOGHMAN-ESTARKI, EDRIS e RAZAVI, 2013).

$$C_6H_8O_7 \leftrightarrow C_6H_8O_7^{-1} + H^+ \qquad K_{a1}=7,10 \text{ x}10^{-4} \quad \text{(Reação 6)}$$
 $C_6H_8O_7 \leftrightarrow C_6H_8O_7^{-2} + H^+ \qquad K_{a2}=1,68 \text{ x}10^{-5} \quad \text{(Reação 7)}$
 $C_6H_8O_7 \leftrightarrow C_6H_8O_7^{-3} + H^+ \qquad K_{a3}=6,40 \text{ x}10^{-6} \quad \text{(Reação 8)}$

Figura 7- a) Estrutura do ácido cítrico; b) desprotonação do ácido cítrico.

Fonte: Shen et al. (2014).

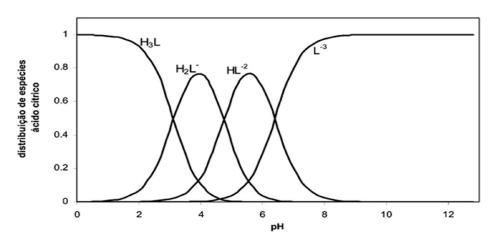


Figura 8- Distribuição das espécies do ácido cítrico em função do pH. L representa o íon citrato.

Fonte: Rodrigues et al. (2006).

Em valores de pH próximos a 7, predomina-se a forma do ácido completamente dissociado ($C_6H_5O_7^{3-}$) e, portanto , ele pode interagir com cátions metálicos (M^{n+}) para formar um complexo estável M($C_6H_7O_7$)ⁿ⁻³ (LOGHMAN-ESTARKI, EDRIS e RAZAVI, 2013; RODRIGUES, 2009). A alta estabilidade do complexo formado reduz a concentração de íons metálicos livres na solução, porém quando o pH da solução inicial torna-se muito alto, o processo de polimerização pode ser inibido resultando em uma mistura amorfa de citratos metálicos. Por outro lado, em baixos valores de pH (<3), há uma mistura de $C_6H_8O_7$ e $C_6H_7O_7^-$, e a constante de estabilidade entre o ácido cítrico e o metal será baixa, logo uma quantidade razoável de íons metálicos poderá ser deixada na solução (RODRIGUES, 2009).

Sheen e colaboradores (1997) descreveram a importância da estabilidade dos íons metálicos na solução depois da evaporação do solvente. Segundo os autores, o maior problema associado a este processo é a ocorrência de uma reação de precipitação durante a evaporação. Duas reações podem estar envolvidas durante a formação do precursor polimérico, como demonstrado abaixo:

1) Precipitação:

$$M^{n+} + nOH^- \rightarrow M(OH)_n$$
 (Reação 9)

2) Formação do complexo metal - ácido cítrico (M-AC):

$$M^{n+} + AC^{3+} \rightarrow M(AC)^{n-3}$$
 (Reação 10)

Sendo: AC= ácido cítrico, M= íon metálico.

O ajuste do pH do meio torna-se necessário, a fim de otimizar a formação de espécies estáveis de citratos metálicos e evitar a precipitação de hidróxidos individuais. Segundo Hajizadeh-Oghaz e colaboradores (2016), o principal efeito do valor do pH sobre método de polimerização é que ele pode influenciar na esterificação entre o ácido cítrico e etilenoglicol, além de afetar na formação dos complexos M-AC. Assim, os materiais obtidos por meio método de polimerização em uma etapa preparados com diferentes pH exibem diferentes características e consequentemente, no caso de catalisadores, podem apresentar desempenhos catalíticos distintos.

XU e colaboradores (2006) estudaram a influência do pH na síntese de materiais cerâmicos pelo método de polimerização. Os pesquisadores analisaram o material obtido utilizando o ácido cítrico no pH padrão da solução (pH = 1,5) e ajustado a 7 com uma solução de amônia. O ajuste de pH interferiu na temperatura de formação da fase, aumentando-a de 1200 °C para 1300 °C. De acordo com os autores, o ajuste do pH aumentou a estabilidade do complexo íon metálico-ácido cítrico, melhorando a homogeneização da mistura reacional.

Yu e Huang (2003) também estudaram o efeito do pH e o teor de ácido cítrico na síntese de $BaFe_{12}O_{19}$ por meio do método de polimerização. Eles verificaram que o grau de quelação dos íons metálicos pelos grupos carboxílicos é um importante fator na formação do material, pois ao aumentar o pH ou a quantidade de ácido cítrico, pode-se aumentar o grau de quelação dos íons metálicos na solução. Desta forma, obtém-se em uma alta uniformidade de Fe^{3+} e Ba^{2+} distribuídos no éster, propiciando a formação do $BaFe_{12}O_{19}$. Eles verificaram que a melhor condição para a síntese foi pH \geq 7 e relação ácido cítrico: metal= 1,5.

Fang e Tsay (2001) investigaram o efeito do pH na formação do titanato de bário sintetizados a partir do método de polimerização modificado. Eles observaram que o principal efeito do pH foi na esterificação entre o ácido cítrico (AC) e o etilenoglicol, que por sua vez, afetou as espécies de bário e, consequentemente, a formação do complexo ácido cítrico-metal.

Hajizadeh-Oghaz e colaboradores (2016) também investigaram o efeito do pH na morfologia da zircônia estabilizada com cério e ítrio (CYSZ) preparada por meio do método de polimerização. O estudo mostrou que o pH influenciou no grau de quelação dos íons metálicos pelos grupos carboxílicos , sendo portanto, um importante fator na formação do (CYSZ).

Diante deste contexto, verifica-se que, o pH da solução inicial desempenha um papel importante nas reações química que envolvem a síntese via método de polimerização em uma etapa, podendo influenciar nas características dos óxidos formados, e desta forma, na resposta destes, quando usados como catalisadores na RSM.

Contudo, não se encontra na literatura uma avaliação de como o pH inicial da síntese de catalisadores por meio do método de polimerização em uma etapa podem influenciar no desempenho catalítico dos mesmos. Desta forma, estes questionamentos irão direcionar o estudo proposto neste trabalho.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de polimerização em uma etapa. Seguindo-se esta metodologia, o ácido cítrico (Synth, 99,5%) foi inicialmente dissolvido em água e mantido a 60 °C. Posteriormente o pH desta solução foi ajustado com quantidades suficientes de hidróxido de amônio (Vetec, 30%) para 3, 5, 7, 9 e 11, separadamente. Em seguida, adicionaram-se, soluções aquosas de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂) (Synth, 98%), nitrato de zircônio (N₂O₇Zr) (Synth, 99%) e nitrato de ítrio (N₃O₉Y) (Sigma Aldrich, 99,9%). Essa solução fícou sobre agitação durante 15 minutos. Após, acrescentou-se o etilenoglicol para formação do polímero e deixaram-se as soluções sobre agitação a 60 °C por 15 minutos. A relação molar utilizada foi de 3 mol de ácido cítrico por cátion e a relação mássica foi de 60:40 de ácido cítrico e etilenoglicol. A Figura 9 apresenta as etapas da síntese.

As soluções formadas foram deixadas em banho de areia a 120 °C até que toda a água fosse removida (aproximadamente 72 horas). Após este período o material foi calcinado na mufla a 750 °C por 2 horas sob taxa de aquecimento de 5 °C. min⁻¹.

NH₄OH Solução aquosa Solução aquosa (30%)Ni(NO₃)₂, N₂O₇Zr e N₃O₉Y $C_6H_8O_7$ pH3; 5; 7; 9 e 11 Agitação por 15 min. Citrato metálico Etilenoglicol Banho de areia Resina polimérica Calcinação T= 750°C, 5°C/min. NiO/ZrO2-Y2O3

Figura 9- Fluxograma do preparo de NiO/ZrO₂-Y₂O₃ a partir de diferentes valores de pH.

Fonte: Autoria própria.

As amostras sintetizadas a partir do pH 3, 5, 7, 9 e 11 foram denominadas NiYSZ-3, NiYSZ-7, NiYSZ-9 e NiYSZ-11, respectivamente.

4.2. Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores constitui uma etapa importante, pois fornecem informações a respeito da superfície do material. Contudo, uma única técnica de caracterização não pode fornecer isoladamente todas as informações necessárias para o conhecimento do material sintetizado. Desta forma, os catalisadores foram analisados por meio das seguintes técnicas: análise termogravimétrica (ATG), Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR), difratometria de raios X (DRX), medida de área superficial (método B.E.T.) e redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂).

4.2.1. Ánalise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica na qual a mudança de massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Esta técnica permite observar as principais perdas de massa durante a decomposição do pó precursor. As análises de ATG foram realizadas no Laboratório de Polímeros da Universidade Federal de Minas Gerais, utilizando um equipamento da marca Shimadzu TGA-50. Os parâmetros utilizados nesta análise foram: atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL.min⁻¹, rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 25 °C a 800 °C, utilizando uma massa de amostra de aproximadamente 5mg e cadinho de platina.

4.2.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourrier (FTIR)

Técnicas espectroscópicas são muito importantes na compreensão da estrutura dos catalisadores. Estas técnicas fornecem informações sobre estrutura molecular e atômica, na forma de espectros, resultantes da interação da radiação com o material. A técnica de espectroscopia no infravermelho é baseada na vibração dos átomos de uma molécula. Um

espectro de infravermelho é obtido pela passagem de radiação através de uma amostra, e determina qual a fração da radiação incidente é absorvida numa determinada frequência. Esta técnica apresenta-se como uma ferramenta importante para a elucidação da estrutura molecular de compostos orgânicos e inorgânicos (SCHMAL, 2011).

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

4.2.3. Difratometria de raios X (DRX)

A técnica de DRX foi empregada com a finalidade de determinar as fases cristalinas presentes nos catalisadores. As análises de DRX dos catalisadores foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei, utilizando um difratômetro da marca Rigaku, modelo MiniFlex 600 (40kV-15mA), operado com radiação CuK α (λ = 1,54178Å). A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2°.min⁻¹, com varredura no intervalo de 5° a 80° (20).

O tamanho do cristalito foi determinado através da Equação de Scherrer (Equação 1).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$
 (Equação 1)

Sendo:

D= diâmetro médio das partículas;

k = constante que depende da geometria das partículas (para esferas k = 0.94);

 λ = comprimento de onda da radiação utilizada na análise (1,54178Å);

 θ = ângulo de difração considerado;

β= largura medida a meia altura do pico de difração, medida em radianos.

4.2.4. Medida de área específica- método B.E.T.

A área específica é uma característica fundamental no estudo de catalisadores heterogêneos, uma vez que esta área pode influenciar na disponibilidade dos sítios ativos dos catalisadores, refletindo assim na sua atividade catalítica.

A medida de área específica dos catalisadores baseia-se na medida do volume de nitrogênio adsorvido necessário para formar uma monocamada de moléculas fissisorvidas na superfície do material. Este volume pode ser calculado a partir do volume de gás adsorvido em diversas pressões relativas p/p₀, na temperatura do nitrogênio líquido (77 K). Para os valores p/p₀ têm-se os volumes adsorvidos V, e por meio da equação de B.E.T. elaborada por Brunauer, Emmet e Teller, determina-se o volume de N₂, adsorvido para formar a monocamada (equação 2):

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{Cv_m} + \frac{c - 1}{Cv_m} (p/p_0)$$
 (Equação 2)

Sendo:

p₀= pressão de saturação de N₂ líquido;

V= volume de N_2 adsorvido à pressão p/p_0 ;

v_m=volume de N₂ necessário para cobrir a monocamada do adsorbato;

C= constante do sistema gás sólido (BRUNAUER, EMMET e TELLER, 1938)

A curva de $\frac{p}{v(p_0-p)}$ versus (p/p_0) é denominada isoterma de adsorção. Os coeficientes angular e linear são determinados, obtendo-se os valores de v_m e C, respectivamente. Utilizando o v_m (cm³) obtido, determina-se a área superficial específica (S_{BET}) do catalisador recorrendo à equação 3:

$$S_{BET}=n.\sigma.V_m/m_a \ (m^2/g_{cat})$$
 (Equação 3)

Sendo:

n= número de moléculas necessárias para a formação da monocamada $(2,68x10^{19})$

 σ = área de cobertura de uma molécula de N₂ adsorvido (0,162nm)

m_a= massa da amostra em g

As medidas de área específica foram realizadas no instituto de química de São Carlos (USP), em um equipamento Quantachrome Nova modelo 1200, os resultados obtidos foram tratados segundo o método B.E.T.

4.2.5. Redução à temperatura programada com hidrogênio (RTP-H₂)

Esta técnica tem como objetivo a identificação das espécies redutíveis presentes nos catalisadores. A metodologia é baseada na medida do consumo de hidrogênio, associada com a redução das espécies oxidadas presentes no catalisador, quando estes são submetidos a uma rampa de aquecimento a temperatura programada.

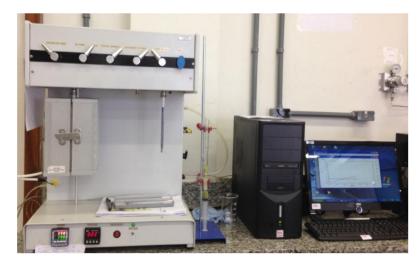
O perfil de RTP-H₂ gerado pode apresentar picos, que são associados à redução de uma espécie particular presente no material, caracterizado por uma temperatura máxima de consumo. A área sob o pico é proporcional à quantidade total de hidrogênio consumida na redução da espécie em questão.

As análises de RTP-H₂ foram realizadas no laboratório de engenharia química da Universidade Federal de São João Del Rei utilizando o equipamento da Termolab com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) com detector de condutividade térmica (TCD) (Figura 10). Para as análises de RTP-H₂, foram inseridos 100 mg da amostra em um reator tubular de quartzo em forma de "U". O conjunto foi aquecido a uma taxa de 10 °C. min⁻¹ sob fluxo gasoso de 30mL. min⁻¹ de uma mistura contendo 2% de H₂/Ar, da temperatura ambiente até 1000 °C.

Um padrão de óxido de níquel foi utilizado para calcular o consumo de hidrogênio nos catalisadores, onde existe uma relação equimolar de óxido de níquel e hidrogênio, segundo a Reação 11.

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni^0 + H_2O$$
 (Reação 11)

Figura10- a) Equipamento Termolab com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) , contendo detector de condutividade térmica, conectado ao computador para coleta de dados.



Fonte: Autoria própria

4.2.6. Dessorção de hidrogênio a temperatura programada (DTP-H₂)

Para quantificar os sítios metálicos formados após a redução nos catalisadores, foram realizados experimentos de dessorção de hidrogênio a temperatura programada (TPD-H₂).

Este método é baseado na avaliação da quantidade de moléculas de hidrogênio dessorvidas após a quimissorção nos catalisadores reduzidos. A quantidade de moléculas adsorvidas é proporcional ao número de sítios metálicos acessíveis na superfície.

Uma massa de 195 mg de amostra foi colocada em um reator de quartzo em forma de U, e foi então submetida ao processo de redução. A redução ocorreu sob fluxo de H₂ puro (30 mL.min⁻¹) a 750 °C por 1 hora. Em seguida a amostra foi resfriada sob fluxo de argônio (30 mL.min⁻¹) até a temperatura ambiente. Após isso a quimissorção foi realizada a temperatura ambiente por 30 min em um fluxo de 30 mL.min⁻¹ de H₂. Em seguida foi passado argônio com um fluxo de 20 mL.min⁻¹ por 6h para a retirada das moléculas de H₂ fississorvidas. Por último, a dessorção foi realizada com argônio com fluxo de 20 mL.min⁻¹ partindo da temperatura ambiente até 1000 °C com rampa de 10 °C. min⁻¹, utilizando um espectrômetro de massas, modelo Thermo Star GSD320 T (Pfeiffer Vacuum).

O gás dessorvido foi o hidrogênio, desta forma a adsorção pode ser considerada dissociativa, ou seja, são necessários dois átomos metálicos para adsorver uma molécula de

 H_2 , admitindo que o H_2 só adsorve nos centros ativos metálicos, e considerando a densidade de sítios ativos superficiais de 1,54x10¹⁹ átomos.m⁻² (SCHMAL, 2011).

A dispersão pode ser calculada, conforme Equação 4:

$$D(\%) = \frac{\text{n° total de átomos acessíveis}}{\text{n° total de átomos do metal}}.100$$
 (Equação 4)

4.3. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em fase gasosa, pressão atmosférica e a 750 °C, em um reator de quartzo com leito fixo. Inicialmente, realizou-se a ativação do catalisador (50mg) com a redução do óxido de níquel à forma metálica. A redução ocorreu sob fluxo de H₂ (30 mL min⁻¹) a 750 °C por 1 hora. Em seguida, iniciaram-se os testes catalíticos, que foram conduzidos sob fluxo de CH₄ e CO₂, na proporção de 1:1 e vazão total de 50 mL min⁻¹. Todas as vazões de alimentação utilizadas durante os testes catalíticos foram controladas por meio de um controlador de fluxo modelo 0254, marca BrooksInstrument, instalado na entrada do reator. A análise do efluente do reator foi realizada em um espectrômetro de massas, modelo Thermo Star GSD320 T (Pfeiffer Vacuum) acoplado na saída do reator.

A conversão dos reagentes (CH_4 e CO_2) em produtos foi calculada por meio das Equações 5 e 6:

$$X_{\text{CH}_4}(\%) = \left(\frac{F_{\text{entrada}} - F_{\text{sa\'ida}}}{F_{\text{entrada}}}\right) \times 100$$
 (Equação 5)

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \left(\frac{F_{\text{entrada}} - F_{\text{saida}}}{F_{\text{entrada}}}\right) \times 100$$
 (Equação 6)

Na qual, "F" representa o fluxo dos reagentes.

4.4. Avaliação da formação de coque por meio da reação de superfície a temperatura programada com H₂ (RSTP-H₂)

Durante o ensaio catalítico pode ocorrer à deposição de coque sobre o catalisador. A formação de coque é indesejável, pois leva à desativação do catalisador. Dessa forma, após a realização do teste catalítico realizou-se a avaliação do carbono formado durante a reação.

Para tal, deixou-se o reator resfriar naturalmente até a temperatura ambiente. Em seguida o material foi submetido a um fluxo de uma mistura de 10% de H₂ e 90% de N₂. Com rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ da temperatura ambiente até 900 °C.

Com o auxílio do espectrômetro de massas, foi realizada a quantificação do gás na saída do reator. Analisando a temperatura de formação dos picos de CH₄ é possível identificar as espécies de carbono formadas sobre o catalisador durante a RSM. Enquanto que, as áreas medidas sob os picos representam o consumo de hidrogênio para a formação de CH₄ na reação de carburação. Pode-se também relacionar a quantidade de coque com a área dos picos formados. Quanto maior for a área, maior quantidade de coque foi formada durante a reação (CHRISTOFOLETTI et al., 2005).

Figura 11-Conjunto utilizado para a realização da dessorção com temperatura programada, testes catalíticos e quantificação de coque: a) medidor de vazão, b) forno, c) espectrômetro de massas.



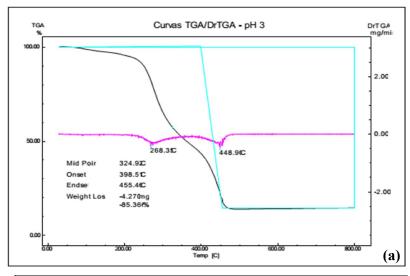
Fonte: Autoria própria.

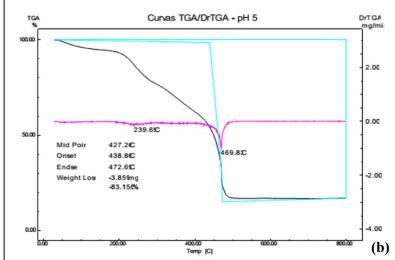
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

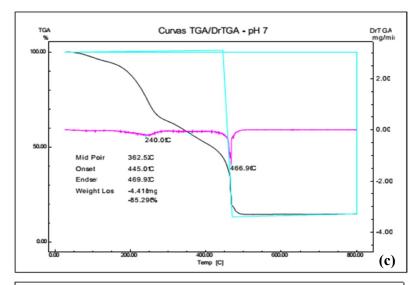
5.1. Análise Termogravimétrica (ATG)

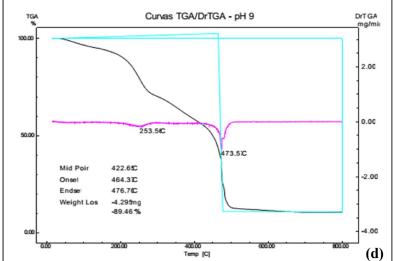
As curvas de ATG e dTGA do material sintetizado com diferentes valores de pH estão apresentadas na Figura 12. Para avaliar o efeito dos íons metálicos na degradação da rede polimérica, sintetizou-se um gel com etilenoglicol e ácido cítrico (sem a presença dos íons metálicos) em pH 3, 7 e 11, denominados AC-EG3, AC-EG, e os comparou com as amostras NiYSZ-3, NiYSZ-7 e NiYSZ-11. As curvas de TGA destes materiais estão apresentadas na Figura 13.

Figura 12- Perfis de TG-dTG das amostras não calcinadas: a)NiYSZ-3, b) NiYSZ-5, c) NiYSZ-7, d) NiYSZ-9, e) NiYSZ-11.









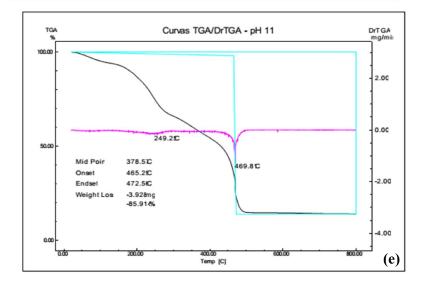
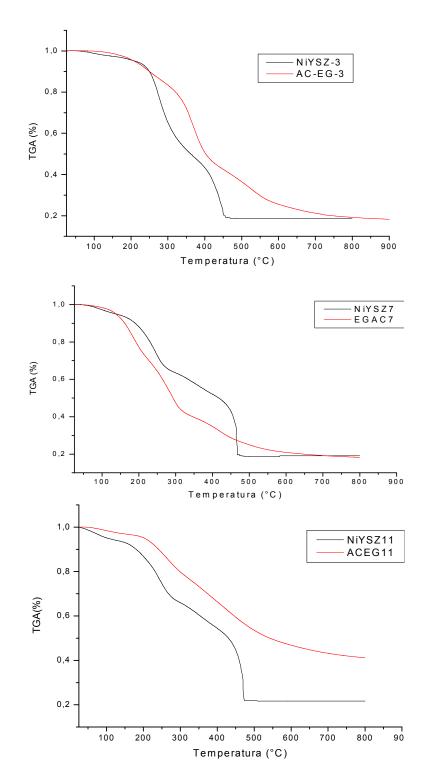


Figura 13- Curvas de TGA dos pós precussores sintetizados em diferentes pH: a)NiYSZ-3, AC-EG-3 b) NiYSZ-7, AC-EG-7; c) NiYSZ-11, AC-EG-11



Como se pode observar na Figura 12, a degradação da rede polimérica foi um processo de múltiplos passos que terminou à temperatura por volta de 500 °C.

Observa-se que todas as amostras apresentaram uma perda de massa no intervalo de 25 °C a aproximadamente 250 °C, esta perda de massa pode ser associada ao excesso de etilenoglicol (ponto de ebulição: 197,6 °C) e a água presa ao gel. De forma semelhante, Farhikhteh e colaboradores (2009), Farhikhteh, Maghsoudipour e Raissi (2010) e Hajizadeh-Oghaz, Shoja Razavi e Khajelakzay (2015) também detectaram perda de massa em aproximadamente 250 °C ao avaliarem materiais sintetizados pelo método de polimerização. Esses autores também atribuíram esta perda de massa à desidratação do gel e ao excesso de etilenoglicol no gel seco.

Uma segunda perda de peso expressiva ocorreu em torno de 450 °C. Resultados similares foram encontrados por Farhikhteh, Maghsoudipour e Raissi (2010). Estes autores detectaram perda de massa entre 250 °C-480 °C e a relacionou a decomposição de compostos organometálicos. Cho e colaboradores (1990), também sugeriram que a maioria das cadeias poliméricas é quebrada em torno de 400 °C, quando o método de polimerização é empregado. Da mesma forma, Loghman-Estarki e colaboradores (2013) ao sintetizarem zircônia dopada com Sc₂O₃- Y₂O₃ (SYDZ) pelo método de polimerização (sem controle de pH), verificaram por meio da análise ATG uma perda de massa entre 311 °C - 434 °C que foi associado a decomposição de compostos orgânicos.

Por meio das curvas comparativas entre o gel sintetizado com metais e os géis sintetizados apenas com etilenoglicol e ácido cítrico, percebe-se que a decomposição das amostras NiYSZ-3 e NiYSZ-11 apresentaram temperaturas de decomposição menores quando comparadas as amostras AC-EG-3 e AG-EG-11. Em estudo realizado por Agarwal e Liu (1997) e Laberty-Robert e colaboradores (2001) ao prepararem compostos pelo método de polimerização (sem correção do pH), eles verificaram uma perda demassa mais acentuada em temperatura menor no gel que continha os íons metálicos. Eles também sugeriram que os metais em solução podem atuar como um catalisador na decomposição do gel. Porém, não elucidam como ocorre esta catálise.

Por outro lado, observa-se que a amostra NiYSZ-7 apresentou temperatura de decomposição superior no gel que continha os metais. Sugere-se que o processo de quelação torna-se mais eficiente em pH próximos a 7, aumentando assim a interação dos íons metálicos com os grupos carboxila e formam complexos estáveis de citratos metálicos. Este

comportamento pode propiciar uma maior estabilidade térmica ao metal. Desta forma, a ligação ácido cítrico-metal pode estar dificultando a decomposição da rede polimérica.

Marques e colaboradores (2013), constataram que a temperatura de decomposição dos compostos poliméricos formados por meio da síntese via polimerização aumentou a medida que o valor de pH da solução inicial passou de 1 para 8. Eles relacionaram tal comportamento ao aumento do grau de dissociação do ácido cítrico.

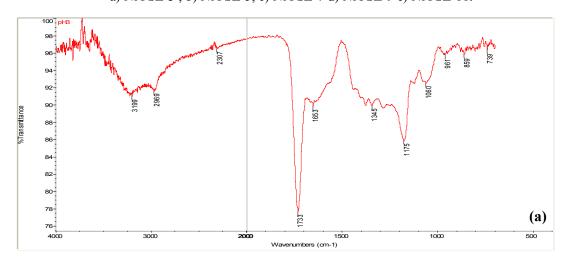
Por meio do ATG observa-se que a temperatura de decomposição da amostra pode ser influenciada pelo pH inicial utilizado no método de polimerização em uma etapa.

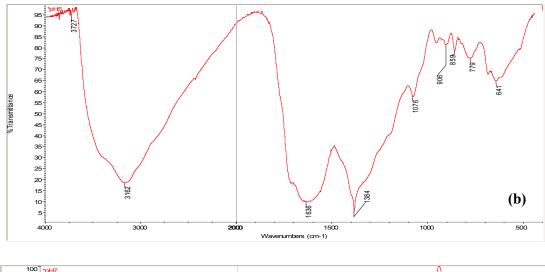
A estabilidade térmica da rede polimérica é desejável, uma vez que ela poderá reduzir a segregação dos íons metálicos durante o tratamento térmico em temperaturas elevadas (etapa de calcinação) (ZANG *et. al.* 2003; HAJIZADEH-OGHAZ, SHOJARAZAVI e KHAJELAKZAY, 2015).

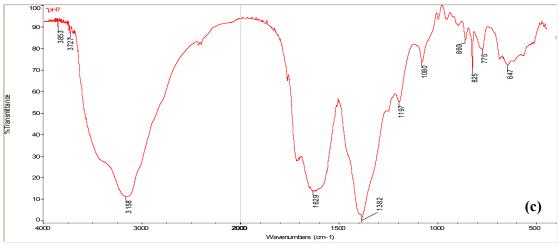
5.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR)

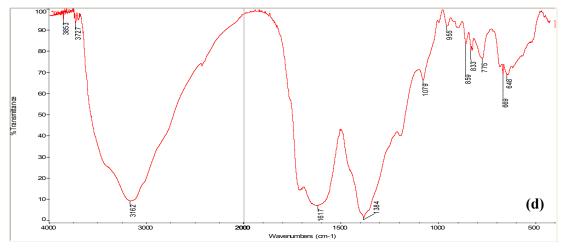
Com a finalidade de analisar a influência do pH na formação das ligações químicas no gel, foi utilizada a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A Figura 14 mostram os espectros no infravermelho das amostras Ni/ ZrO₂-Y₂O₃ não calcinadas sintetizadas com diferentes valores de pH.

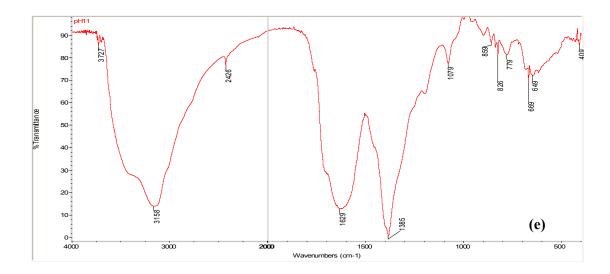
Figura 14-Espectros de FTIR de Ni/ ZrO₂-Y₂O₃ sintetizadas com diferentes valores de pH, a) NiYSZ-3, b) NiYSZ-5, c) NiYSZ-7 d) NiYSZ-9 e) NiYSZ-11.











Nos géis sintetizados em pH 3, denominados NiYSZ-3, verifica-se uma banda em 3199 cm⁻¹, que pode ser associada ao modo de tensão vibracional O-H em dímeros de grupos hidroxílas ligados intermolecularmente, o que sugere que parte do ácido cítrico não foi ligado ao metal (MOSQUERA; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2011). Observa-se também uma banda em 2969 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao modo de tensão C-H em carbonos primários e secundários, existentes no ácido carbóxilico e etilenoglicol. Desta forma, pode-se sugerir que há uma fração de etilenoglicol e ácido cítrico livres na solução.

Ao aumentar o pH da solução por meio da adição de NH₄OH a banda que se encontrava próximas a 3200 cm⁻¹ diminui e, em pH maiores ou iguais a 5, esta torna-se um pequeno ombro, pois os dímeros de ácido carboxílicos vão diminuindo, uma vez que, o aumento do pH irá favorecer a desprotonação do ácido. Concomitantemente verifica-se o surgimento de uma banda em torno de 3150 cm⁻¹. Tal banda pode ser associada ao modo de tensão N-H (MOSQUERA; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2011).

Na amostra NiYSZ-3 verifica-se uma banda de grande intensidade em 1733 cm⁻¹, que é relacionada ao modo de estiramento C=O do grupo éster formado pela polimerização do ácido cítrico e etilenoglicol. Estudos realizados por diversos autores (FARHIKHTEH, MAGHSOUDIPOUR, RAISSI, 2010; THANGARAJU, et. al., 2011; HAJIZADEH-OGHAZ, RAZAVI, LOGHMAN-ESTARKI, 2014; HAJIZADEH-OGHAZ, et al., 2016; HAJIZADEH-OGHAZ, RAZAV, GHASEMI, 2016) também reportam a presença desta banda ao utilizarem o método de polimerização, a qual foi atribuída à polimerização entre o ácido cítrico e etilenoglicol. Em meio ácido a reação de esterificação é mais favorecida, desta forma a

presença desta banda é mais evidentes em pH 3. Ao aumentar o pH a reação de quelação é favorecida, logo a banda referente a esterificação continua existindo, porém torna-se menos evidente.

Verifica-se a presença de uma fraca banda em torno de 1653 cm⁻¹ na amostra NiYSZ-3, esta é referente a vibrações relacionadas ao grupo –COO⁻ coordenado a íons metálicos, tal como relatado por Chen e Hu (1992), Vivekanandhan, Venkateswarlu e Satyanarayana (2005) e Thangaraju e colaboradores (2011). Em baixos valores de pH a quelação é dificultada, uma vez que o ácido carboxílico não está totalmente desprotonado, logo estas bandas são fracas. Contudo, ao aumentar o pH (valores maiores ou iguais a 5), a banda em torno de 1600 cm⁻¹ torna-se mais intensa, sugerindo o favorecimento da reação de quelação entre o ácido cítrico e os íons metálicos. Além disso, as bandas formadas em torno de 1385 cm⁻¹ são atribuídas ao alongamento simétrico do COO⁻, que segundo Thangaraju e colaboradores (2011), indicam a formação de pontes entre o ácido cítrico e os íons metálicos.

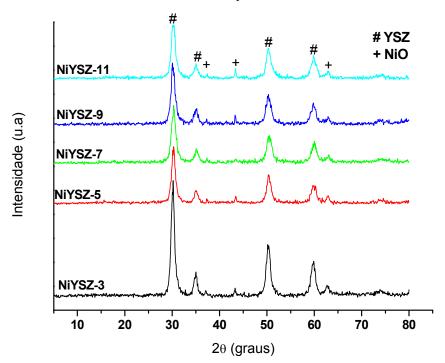
Bandas inferiores a 800 cm⁻¹ tornam-se mais evidentes em valores de pH superiores a 5, embora apareçam na amostra NiYSZ-3. Segundo Farhikhteh, Maghsoudipour e Raissi (2010), Hajizadeh-Oghaz e colaboradores (2016), Hajizadeh-Oghaz, Razavie Ghasemi (2015), a região espectral de baixos comprimentos de onda (abaixo a 800 cm⁻¹) são relacionadas ao estiramento entre o metal e oxigênio (M-O) causados pela ligação entre o ácido cítrico e os íons metálicos. Estas bandas tornam-se mais evidentes em pH mais elevados, pois o aumento do pH favorece a desprotonação do ácido cítrico e consequentemente a ligação metal- ácido cítrico (reação de quelação).

Como discutido por Hajizadeh-Oghaz e colaboradores (2016) o principal efeito do pH no método de polimerização, está na reação de quelação e esterificação, o que reflete nas características do pó formado, o que corrobora com os resultados obtidos por FTIR. Os espectros de infravermelho das amostras apresentam diferenças entre si, o que sugere que o pH da solução inicial irá influenciar na coordenação do ácido cítrico aos metais e também ao etilenoglicol.

5.3. Difratometria de raios X e medida de área específica (B.E.T.)

A análise por difratometria de raios X foi realizada para investigar as fases cristalinas presentes nas amostras. Na Figura 15 estão apresentados os difratogramas de raios X (DRX) obtidos dos catalisadores sintetizados em diferentes pH.

Figura 15- Difratogramas de raios x dos catalisadores Ni/YSZ sintetizados em diferentes valores de pH.



Na Figura 15, pode-se observar que os difratogramas de todas as amostras foram bastante similares, diferindo apenas na intensidade relativa dos picos, o que é um indicativo que diferentes tamanhos de cristalitos foram formados em função da alteração do pH de síntese. Marques e colaboradores (2013) ao estudarem a influência do pH na formação de Al₂O₃:CuO mediante a síntese via polimerização, verificaram que os difratogramas de todas as amostras avaliadas também apresentavam o mesmo perfil, independentemente do pH (pH 1, 4 e 8). Hajizadeh-Oghaz e colaboradores (2016) também constataram que ao alterar o pH para 1, 7 e 12 na síntese de zircônia estabilizada com cério e ítrio (CYSZ) pelo método de polimerização, não ocorreu alteração na estrutura cristalina das amostras. Tais resultados corroboram com os obtidos no presente trabalho.

O método de polimerização em uma etapa proporciona a síntese da fase ativa e suporte catalítico em apenas um passo. Pela análise do DRX verifica-se que todos os catalisadores apresentaram a formação de duas fases: uma referente ao NiO em $2\theta=37,1$; 43,3; 62,8 (JCPDS 47-1049) e outra referente a fase tetragonal da zircônia em $2\theta=30,1$; 34,9; 50,3; 59,8 (JCPDS 49-1642), independentemente do valor de pH utilizado na síntese.

Como mencionado anteriormente, o óxido de zircônio apresenta três fases cristalinas distintas: monoclínica, tetragonal e cúbica. Enquanto que a fase monoclínica é estável à temperatura ambiente, as demais fases são estáveis em temperaturas maiores que 1170 °C e 2370 °C, para a fase tetragonal e cúbica, respectivamente. Pela análise dos perfis de DRX verifica-se que os catalisadores sintetizados apresentaram unicamente a fase tetragonal da zircônia, o que indica a estabilização desta fase possivelmente, pela formação da solução sólida ZrO₂-Y₂O₃ (YSZ) . Isso ocorre em função da natureza química dos cátions utilizados. Aqueles cátions que não têm afinidade para a formação de soluções sólidas permaneceram em fases distintas. Como o Ni⁺² não apresenta afinidade química com o Zr⁴⁺ e Y³⁺ ele formará uma fase diferente. Já o Zr⁴⁺ e Y³⁺ apresentam alta solubilidade, o que irá gerar uma nova fase (YSZ) (BELLIDO, 2009). Resultados similares foram apresentados por Bellido e Assaf (2009) e Labaki e colaboradores (2003). A estabilização da fase tetragonal é importante para a atividade catalítica, pois esta fase apresenta uma alta estabilidade térmica e evita à sinterização do catalisador durante a reação impedindo a sua desativação (DESTRO, 2012,).

A presença da fase tetragonal sugere que o Y³⁺ entrou na rede cristalina do ZrO₂, substituindo alguns íons Zr⁴⁺. Esta diluição conduz a formação de vacâncias de oxigênio, como descrito na Reação 12.

$$Y_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Y_{Zr} + V_O^{\bullet \bullet} + \frac{3}{2}O_2$$
 (Reação 12)

Não se detecta a presença da fase correspondente ao Y_2O_3 puro ou a fase monoclínica da zircônia. Este resultado indica que o Y_2O_3 foi inserido com sucesso na rede da zircônia. Desta forma, presume-se que o pH utilizado na síntese não exerceu influência na incorporação do Y^{3+} na rede cristalina da zircônia.

Não foi observada nenhuma fase cristalina relacionada à interação entre NiO e o suporte YSZ, o que pode estar associado a formação de uma mistura heterogênea de óxidos. Interações entre o NiO e soluções sólidas do tipo YSZ foram estudadas por Mori et. al. (2003), sob condições drásticas de calcinação (1500 °C), porém a solubilidade de NiO dentro

da solução sólida YSZ foi muito baixa (menor que 1,5%). Da mesma forma, Kuzjukevics e Linderoth (1997) também verificaram que amostras calcinadas em 1500°C apresentaram solubilidade do NiO menores que 1,5% mol. Estes resultados demonstram a possibilidade do Ni²⁺ solubilizar-se na rede da solução sólida em altas temperaturas de calcinação, mas em baixa proporção, o que indica que, nas condições utilizadas no presente trabalho (temperatura de calcinação 750°C), o NiO não se encontra solubilizado no YSZ. Da mesma forma, pode-se considerar que a alteração do pH inicial da síntese também não afetou a solubilidade do NiO nas condições avaliadas.

Pelos difratogramas apresentados na Figura 15, observa-se que o pico referente ao NiO em 2θ = 43, 3° não foi detectado no catalisador NiYSZ-7. Segundo Jeong et al. (2006), as baixas intensidades observadas para os picos do NiO indica que partículas menores do metal foram formadas, produzido forte interação entre o suporte e o metal.

Tal comportamento pode ser justificado pelo fato que o pH 7, irá favorecer a ionização do ácido cítrico, resultando em mais grupos carboxilatos (COOH) disponíveis para quelar os íons metálicos. Acredita-se que alto grau de quelação dos íons metálicos na solução é responsável por elevada uniformidade dos componentes metálicos no polímero obtido, desta forma, obtém-se uma boa dispersão do NiO no catalisador (PATRA et al., 2011; THANGARAJU et al., 2011; YU e HUANG, 2003). Esta dispersão é desejável, pois as partículas de níquel finamente dispersas sobre o suporte irá aumentar o desempenho do catalisador na reforma seca do metano.

A partir dos valores de largura de pico a meia-altura foi possível determinar o diâmetro médio do cristalito por meio da equação de Scherrer. Esses diâmetros médios foram calculados em relação ao pico referente ao NiO em 2θ =62,8°. Os diâmetros médios de cristalito obtidos, bem como a área específica dos catalisadores são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1-Diâmetro médio dos cristalitos de NiO e área específica dos catalisadores.

Amostra	D_{NiO} (nm*)	$S_{BET^{**}} (m^2/g)$
NiYSZ-3	10,5	24,6
NiYSZ-5	8,86	25,5
NiYSZ-7	7,5	37,9
NiYSZ-9	7,3	29,5
NiYSZ-11	9	37,1

^{*} nm: nanômetro (1nm=10⁻⁹ m); **S_{BET}: área superficial específica calculada pelo método B.E.T.

A amostra NiYSZ-7 apresentou um dos menores tamanhos de cristalito de NiO e a maior área específica dentre os catalisadores avaliados. Esse resultado, pode indicar que o NiO encontra-se em alta dispersão sobre o suporte. Tal comportamento pode ser justificado pelo fato de que o pH 7 favorece a ligação ácido cítrico- metal formando um complexo estável, que poderá aumentar a dispersão dos cátions durante o tratamento térmico, conduzindo a formação de um material cujos metais estão dispostos mais distribuídos na superfície. Este resultado está de acordo ao encontrado na análise de TGA para a amostra NiYSZ-7.

Já a amostra NiYSZ-3 apresentou um grande diâmetro de cristalito de NiO e menor área superficial, quando comparado aos demais. Neste sentido, os cristalitos de NiO podem estar aglomerados. Este comportamento sugere que parte dos íons metálicos não foi ligada ao ácido cítrico, ou seja, uma quantidade razoável de metais pode ter ficado na solução e não se coordenaram a rede polimérica, ou seja, eles precipitaram durante a evaporação do solvente e se aglomeraram formando cristalitos maiores. Rangel e colaboradores (2000) ao estudarem o efeito do pH no método de polimerização para a síntese de filmes de titanato de chumbo e lantânio, verificaram que as resinas preparadas em meio ácido apresentaram tendência à formação de cristais de citrato de chumbo de dificil dissolução. Após o tratamento térmico, eles obtiveram um material com regiões mais ricas em chumbo. Por outro lado, nas resinas preparadas pelo mesmo método, utilizando pH inicial igual a 8, a formação de cristais não ocorreu, o que levou à formação de filmes livres de aglomerados. Desta forma, os resultados apresentados pelos autores corroboram com os encontrados no presente trabalho.

Ao aumentar o valor do pH da síntese podem ocorrer reações paralelas que irão influenciar nas características do produto final. Ao adicionar hidróxido de amônio na solução os grupos hidroxilas irão neutralizar os prótons presentes na solução e ao ultrapassar o valor de neutralização, irá ocorrer um excesso de OH e o ácido cítrico irá competir com estes ânions. Desta forma, os íons metálicos podem ser precipitados na forma de M(OH)_x tornando indisponíveis para a reação de quelação e, com isso, formar precipitados que irão resultar em cristalitos de maiores tamanhos.Assim, a partir do pH 7 poderá ocorrer duas reações, como representado abaixo (HAJIZADEH-OGHAZ et al., 2016):

i) Formação do complexo ácido cítrico e o metal:

$$M^{n+} +AC^{3+} \rightarrow M(AC)^{n-3}$$
 (Reação 13)

$$M^{n+} + nOH \rightarrow M(OH)_n$$
 (Reação 14)

Em pH baixo a precipitação de Ni(OH)₂ não é expressiva, pois a concentração de OH⁻ é insuficiente para atingir o valor do produto de solubilidade de Ni(OH)₂. Em pH superior 8,3 verifica-se uma tendência na formação de hidróxido de níquel, que em solução, podem precipitar e aglomerar (ZELENIN, 2007).

O pH também pode influenciar na quelação do Zr⁴⁺ afetando a distribuição deste metal no gel polimérico e, consequentemente na formação do suporte. Segundo estudos realizados por Choy e Han (2007) a precipitação de Zr(OH)_{4(s)} na ausência de ácido cítrico começa em pH baixo (em torno do pH=3) devido à forte tendência à hidrólise de Zr⁴⁺. Contudo, a precipitação de Zr(OH)_{4(s)} é fortemente suprimida na presença do agente complexante (ácido cítrico), podendo ocorrer apenas acima de pH 7. O estudo mostrou que, quanto aos íons zircônio, estes estarão complexados com os citratos em pH=7, predominantemente. Por outro lado, o comportamento do Y³⁺ em solução de ácido cítrico não foi encontrado na literatura.

A amostra NiYSZ-9 apresentou um pequeno diâmetro de cristalito para o NiO, porém ocorreu uma diminuição da área específica, quando comparada a amostra NiYSZ-7. Como discutido, a partir do pH 9 parte do Ni²⁺ poderá formar Ni(OH)₂, podendo conduzir a um material cujos íons metálicos estarão dispostos de forma menos distribuída, se comparado as amostras sintetizadas em pH 7. Este comportamento pode justificar a diminuição na área específica da amostra. Porém ressalta-se que, possivelmente parte do Ni²⁺ também poderá formar complexos com o ácido cítrico, conduzindo a formação de pequenos diâmetros de cristalitos.

Na Tabela 1, observa-se , também que um grande diâmetro de cristalito do NiO na amostra NiYSZ-11, , indicando que o NiO pode estar aglomerado sobre o suporte, em virtude da formação do Ni(OH)₂ em pH 11. Além disso, em pH muito alto, a reação de esterificação entre os citratos metálicos pode ser prejudicada, uma vez que tal reação é favorecida em meio ácido (HAJIZADEH-OGHAZ et al., 2016). Em outras palavras, em pH elevado pode ocorrer a formação de citratos metálicos amorfos que não formam a rede polimérica, prejudicando a dispersão de NiO no catalisador. Porém observa-se que a área específica do material foi

relativamente grande (37,1 m²/g), o que pode ser atribuído a elevada quantidade de hidróxido de amônio utilizado para a correção do pH.

Da Tabela 1, verifica-se que ao aumentar o pH a área específica dos catalisadores também aumentou. Tal comportamento pode estar associado à formação da estrutura porosa do material, que pode ser resultante da quantidade de gases liberados durante a carbonização do polímero. Este comportamento pode ser explicado, pela produção de uma maior quantidade de produtos gasosos propiciada pela adição de NH₄OH na solução, o que conduz a formação de um material mais poroso, e consequentemente com maior área específica.

Farhikhteh e colaboradores (2009), verificaram que ao sintetizarem YSZ pelo método de polimerização com pH inicial igual a 7, eles obtiveram área 6 vezes maior que o mesmo composto sintetizado em condições ácidas (sem correção de pH). O comportamento observado foi atribuído à contribuição da amônia na reação de combustão e à produção de maiores volumes de gases em comparação com as condições ácidas. Segundo os autores, o escoamento dos gases pode dissipar o calor de combustão e, com isso, evitar a sinterização dos pós.

Por fim, verifica-se que, a condição ideal para a formação dos complexos ácido cítrico-níquel e ácido cítrico-zircônia foi com pH em torno de 7. Neste valor de pH, grande parte do ácido cítrico encontra-se desprotonada, o que melhora a quelação entre o ácido cítrico e os metais. Logo, os metais poderão ser melhor distribuídos na rede polimérica e com isso propiciar a obtenção de um material, cujos metais encontram-se distribuídos de forma homogênea, diminuindo assim a formação de aglomerados.

5.4. Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂)

Os perfis de RTP-H₂ dos catalisadores sintetizados pelo método de polimerização em uma etapa e do padrão NiO estão apresentados na Figura 16.

Em estudos realizados por Mori et al. (2003) não foi observado nenhum pico de redução relacionado ao YSZ na faixa de temperatura avaliada (100 °C- 1100 °C), portanto os autores atribuíram os picos encontrados a diferentes espécies de NiO. Da mesma forma, Martins et al. (2009) verificou que o suporte YSZ não apresentou nenhum pico de redução no intervalo de temperatura de 100 °C a 900 °C. Diante deste contexto, os picos de consumo de hidrogênio avaliados neste trabalho, foram atribuídos somente a redução das espécies de NiO

e o comportamento redutivo investigado foi relacionado a uma massa constante de NiO (5% em massa) com modificações apenas no pH inicial de síntese.

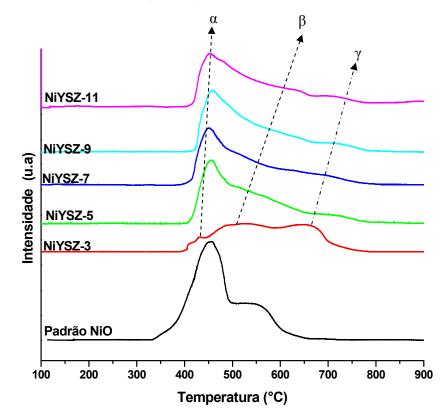


Figura 16- Perfís de redução à temperatura programada com hidrogênio dos catalisadores.

Mediante os perfís de RTP- H_2 apresentados na Figura 16,pode-se observar a presença de 3 picos de redução , sendo todos acima de 450 °C, na qual ocorre a redução do padrão NiO puro.

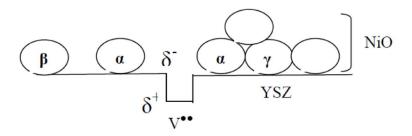
A literatura reporta que entre as principais características dos suportes YSZ está a formação de vacâncias de oxigênio, necessárias para manter a eletroneutralidade da solução sólida formada. Alguns estudos demonstram que estas vacâncias desempenham um papel fundamental na polarização do hidrogênio no processo de redução, o que diminui a energia de ativação da reação, favorecendo assim o processo de redução do NiO (RODRIGUEZ et al., 2002).

Dow, Wang e Huang (1996) ao estudarem a redução do CuO no sistema CuO/YSZ, verificaram que o CuO pode formar aglomerados sobre o suporte, e na interface, um oxigênio terminal do CuO pode está localizado sobre uma vacância de oxigênio do suporte YSZ. A

forte afinidade entre eles poderia enfraquecer a ligação Cu-O, resultando em um íon de oxigênio que pode ser facilmente removido pelo hidrogênio. Outro mecanismo proposto pelos autores é que, a vacância de oxigênio pode ativar a molécula de hidrogênio tornando-a uma espécie polarizada, H⁻...H⁺, onde o grupo básico H⁻ tenderá a ser inserido dentro da vacância de oxigênio, enquanto que o grupo ácido H⁺, tende a atacar o íon O²⁻.

Considerando o efeito da vacância de oxigênio na redução do NiO, pode-se considerar a presença de três espécies de NiO sobre o suporte YSZ. O NiO próximos as vacâncias de oxigênio do suporte (denominadas α), são facilmente redutíveis devido à polarização da molécula de H_2 , a qual se torna mais reativa para a redução de NiO nas vizinhanças das vacâncias de oxigênio (WANG et al., 2001). As outras espécies de NiO chamadas β e γ foram atribuídas ao NiO que não estão nas vizinhanças das vacâncias e, desta maneira, não sofrem influência destas na redução. As espécies β podem ser atribuídas ao NiO expostos superficialmente ao hidrogênio, enquanto que as espécies γ podem se encontrar menos expostas ao hidrogênio na forma de" bulk" (BELLIDO, 2009). A Figura 17 apresenta um desenho esquemático das espécies de NiO citadas. Diante deste contexto, os picos denominados α , β e γ foram atribuídos as espécies de NiO supracitadas.

Figura 17- Espécies de NiO que podem estar sobre o suporte YSZ.



Fonte: Autoria própria

Por meio do padrão NiO, foi possível calcular o consumo de hidrogênio necessário para a redução do óxido de níquel. Os valores numéricos de consumo de hidrogênio são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2-Valores de consumo de hidrogênio durante a análise de RTP-H₂ dos catalisadores.

	α		β			Υ	(α+β+γ)
Catalisador	T(°C)	H ₂ (mol x10 ⁻⁵)	T(°C)	H ₂ (mol x10 ⁻⁵)	T(°C)	H ₂ (molx10 ⁻⁵)	H ₂ (mol x10 ⁻⁵)
NiYSZ-3	457	1,12	534	5,22	652	3,44	9,78
NiYSZ-5	452	2,68	513	3,72	614	3,6	9,99
NiYSZ-7	448	2,37	495	2,97	601	4,38	9,72
NiYSZ-9	457	2,35	507	3,51	618	3,88	9,74
NiYSZ-11	453	2,00	503	3,35	604	4,43	9,78

Massa de amostra: 100mg.

O catalisador NiYSZ-3 apresenta um baixo consumo de hidrogênio para o pico α indicando que poucas espécies de níquel sofrem efeito da vacância. Por outro lado, verifica-se um alto consumo de hidrogênio para o pico β e γ sugerindo que o níquel não foi distribuído homogeneamente sobre o suporte. Por meio do DRX e dos valores obtidos para a área específica observa-se que, este foi o catalisador que apresentou a menor área específica, bem como o maior D_{NiO} . Tal comportamento é esperado, pois em baixos valores de pH (pH=3, no caso) a espécie $C_6H_7O_7^-$ é predominante , desta forma uma quantidade razoável de Ni²+ não irá se quelar ao ácido cítrico, prejudicando a dispersão do NiO e favorecendo a formação de NiO das espécies β e γ , podendo estas estarem aglomeradas sobre o suporte.

Pelos perfis de RTP-H₂ apresentados na Figura 16, nota-se que os catalisadores sintetizados com pH acima de 5 apresentaram, de forma geral, o mesmo perfil de redução. Este comportamento pode estar associado à ligação dos íons metálicos ao ácido cítrico. A partir do pH 5 o ácido cítrico torna-se mais disponível para a reação de quelação, uma vez que, o aumento no pH conduz a uma maior ionização dos grupos carboxílicos.

A amostra NiYSZ-7 apresentou as menores temperaturas de redução. Segundo Zhang et al. (2005) e Martins et al. (2009), o consumo de hidrogênio em baixas temperaturas pode ser atribuído à redução de pequenas partículas de NiO. Tal resultado, corrobora ao D_{NiO}, pois o pequeno tamanho dos cristalitos de NiO favorecem um aumento na superfície de contato e, consequentemente, uma maior facilidade para que o hidrogênio ataque a partícula e reduza-a. Como já mencionado, o pH 7 propicia a formação de um material mais homogêneo, onde o níquel pode se encontrar finamente disperso sobre o suporte.

Por outro lado, as amostras sintetizadas em pH maiores que 7 sofreram um incremento na temperatura de redução. Este comportamento pode estar associado às reações

paralelas que podem ocorrer em pH alcalino, já discutido anteriormente, que podem ocasionar a aglomeração do NiO. Da mesma forma, ocorreu uma pequena diminuição no consumo de hidrogênio para o pico α. Este decréscimo no consumo de hidrogênio pode indicar uma menor número de espécies de NiO em contato com as vacâncias de oxigênio superficiais do suporte.

A amostra NiYSZ-11 apresentou um alto consumo de hidrogênio para o pico γ . Em meio alcalino, como explicado anteriormente, o Ni²⁺ tende a precipitar na forma de Ni(OH)₂, logo a reação de quelação entre o níquel e ácido cítrico pode ser prejudicada. Portanto, espera-se que ocorra a formação de aglomerados de NiO, favorecendo o incremento de espécies em menor contato com a vacância do suporte (NiO γ), podendo estas estarem na forma de "bulk".

5.5. Dessorção de H₂ a temperatura programada (DTP-H₂)

Uma característica relevante dos catalisadores suportados é a dispersão da fase ativa. Uma boa dispersão possibilita uma maior acessibilidade dos reagentes aos centros catalíticos e, consequentemente, resulta em um bom desempenho catalítico. A Tabela 3 apresenta o valor dos moles de H₂ dessorvidos e também a dispersão do níquel metálico calculado a partir da TPD-H₂.

Tabela 3- Disperssão metálica nos catalisadores e moles de hidrogênio dessorvidos.

Catalisador	μmoles de H ₂ .g _{cat.} -1	D(%)
NiYSZ-3	1,29	8
NiYSZ-5	0,87	5,4
NiYSZ-7	1,9	11,5
NiYSZ-9	1,15	11,5
NiYSZ-11	1,06	10

Massa de amostra: 195mg.

O catalisador NiYSZ-7 e NiYSZ-9 apresentaram as maiores dispersões. Estes catalisadores apresentaram os menores diâmetros de cristalitos e grande área específica+, como discutido anteriormente, o que irá favorecer a dispersão do metal sobre o suporte. Nesta faixa de pH (7-9) predomina-se o ácido cítrico completamente dissociado (C₆H₇O₇³⁻), o que favorece a ligação metal- ácido cítrico, conduzindo a um complexo mais estável, este

fenômeno melhora a dispersão do níquel sobre o suporte. Embora, em pH 9 parte do níquel tende a formar hidróxidos, o resultado de dispersão indica que a formação deste composto deve ser baixa, e não afeta muito a dispersão do metal.

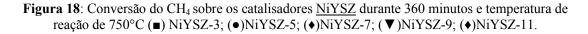
Por outro lado verifica-se que as amostras NiYSZ-3 e NiYSZ-5 apresentaram as menores dispersões. Tal comportamento pode ser associado à dificuldade de quelação entre o ácido cítrico e os metais nestes baixos valores de pH, uma vez que nesta faixa encontra-se uma mistura de C₆H₈O₇ e C₆H₇O₇⁻, e a constante de estabilidade entre o ácido cítrico e o metal será baixa, logo uma quantidade razoável de íons metálicos poderá ser deixada na solução e conduzir a formação de aglomerados de níquel sobre o suporte (RODRIGUES, 2009).

Observa-se que a amostra NiYSZ-11 apresentou uma dispersão metálica inferior aos catalisadores sintetizados em pH 7 e pH 9, embora tenha uma elevada área superficial. Em pH elevado pode ocorrer a formação de Ni(OH)₂ o que pode ocasionar a formação de aglomerados e prejudicar a dispersão da fase ativa sobre o suporte YSZ (ZELENIN,2007).

Dessa forma, verifica-se que o controle de pH da solução inicial de síntese é importante para obtenção de catalisadores com elevada dispersão metálica.

5.6. Testes catalíticos

O desempenho catalítico, das diferentes amostras, para a reação de reforma seca do metano, está apresentado na Figura 18 (conversão do metano) e Figura 19 (conversão do dióxido de carbono. Verifica-se que todos os catalisadores avaliados apresentaram atividade catalíca na reação, independentemnte do pH de síntese. No entanto, observa-se que alguns catalisadores apresentaram desempenho catalítico melhores, indicando que o pH de síntese influenciou nas características dos materiais formados e consequentemente na atividade dos catalisadores.



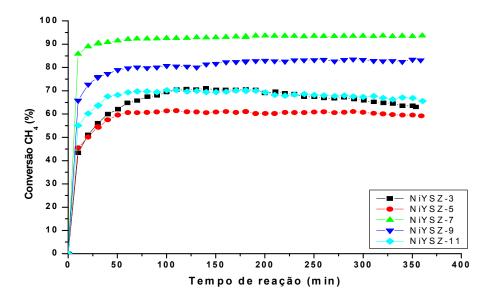
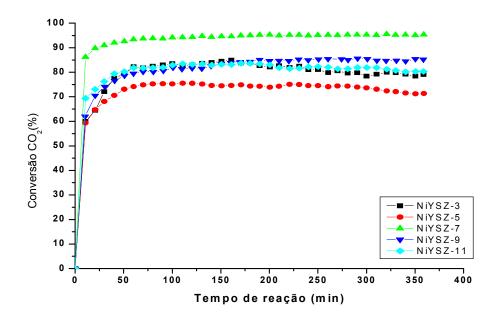


Figura 19- Conversão do CO₂ sobre os catalisadores NiYSZ durante 360 minutos e temperatura de reação de 750°C. (■) NiYSZ-3; (◆)NiYSZ-5; (◆)NiYSZ-7; (▼)NiYSZ-9; (◆)NiYSZ-11.



Os resultados demonstram que todos os catalisadores avaliados apresentaram conversão dos reagentes acima de 50%. Por meio da Figura 18 observa-se que a conversão do

metano decresce na ordem: NiYSZ-7 > NiYSZ-9 > NiYSZ-3 ~ NiYSZ-11 > NiYSZ-5. Na Tabela 4 podemos observar o desempenho dos catalisadores no decorrer do tempo de reação.

Tabela 4-Desempenho dos catalisadores na RSM.

h 5h	1h	2h			
		211	3h	4h	5h
7 67	82	82	84	81	79
0 60	74	75	74	74	71
3 93	93	94	95	94	95
3 83	79	81	84	85	85
	81	83	83	82	80
	65				

Observa-se que para todos os catalisadores avaliados, a conversão de CO₂ foi superior à conversão de CH₄. Este comportamento pode ser um indicativo de o CO₂ pode estar sendo consumido pela reação reversa de deslocamento gás-água (CO₂(g)+H₂(g)↔CO(g)+H₂O(g)), que pode estar ocorrendo simultaneamente com a reação de reforma seca do metano. A presença de CO₂ na alimentação, a geração de H₂ durante a reação e as altas temperaturas requeridas na RSM, promovem a ocorrência da reação acima mencionada (GARCIA- VARGAS, *et. al.*, 2014).

O catalisador NiYSZ-7 apresentou alta estabilidade e elevadas conversões de CH₄ e CO₂ durante o período de teste (360 minutos). Este comportamento pode estar relacionado a uma boa distribuição de centros ativos do Ni⁰ sobre o suporte YSZ. Segundo a literatura, o tamanho da partícula do metal afeta as propriedades e o desempenho do catalisador, sendo que um aumento da dispersão metálica com decréscimo do tamanho da partícula geralmente resulta em maior atividade catalítica (MEZALIRA, 2007). Estes resultados inferem que, a síntese do catalisador em pH neutro propicia uma maior interação dos cátions metálicos com o ácido cítrico formando um complexo estável M-AC. Este comportamento pode evitar a formação de precipitados e melhorar a dispersão do níquel sobre o suporte (FARHIKHTEH, et al. 2009). Concordando com os resultados. Os resultados de DRX e área específica mostrou um pequeno tamanho de cristalito para o NiO e um elevada área específica, que podem indicar que o níquel encontra-se bem disperso sobre o suporte. A análise de TGA também sugere a formação de um material que apresenta uma alta estabilidade térmica, o que evita a

segregação da fase ativa durante a formação do óxido em altas temperaturas. Pelo RTP-H₂ do catalisador NiYSZ-7 foi atribuída à existência de espécies de níquel em contato com as vacâncias superficiais de oxigênio do suporte (espécies α), e estas podem ajudar no desempenho catalítico. As vacâncias de oxigênio formadas na solução sólida YSZ, podem ativar as moléculas de O₂ para interagir melhor com as moléculas de CH₄.

Contudo o bom desempenho catalítico não pode ser atribuído apenas a presença das espécies α de NiO, pois pelo RTP observa-se também que o catalisador NiYSZ-5 apresentou um alto consumo de hidrogênio relacionado as espécies α do NiO e, no entanto, este foi o catalisador que apresentou as menores taxas de conversão de CH₄ e CO₂. Desta forma, podese concluir que outros fenômenos devem estar envolvidos no comportamento catalítico, como por exemplo, a distribuição da fase ativa neste catalisador.

Nota-se que o catalisador NiYSZ-9 também apresentou alta conversão catalítica para CH₄ e CO₂. Como mencionado anteriormente, em pH 9 parte do Ni²⁺pode precipitar na forma de Ni(OH)₂, contudo verifica-se que o D_{NiO} calculado por Scherer foi pequeno e a área relativamente grande, desta forma, sugere-se que a precipitação de Ni²⁺ foi baixa, não afetando muito a dispersão da fase ativa sobre o suporte e, consequentemente a atividade do catalisador. Esta maior dispersão das partículas de níquel na superfície é positiva devido ao favorecimento da formação de uma quantidade maior de centros ativos de níquel metálico que proporcionam a quebra da molécula de metano.

Por outro lado, os catalisadores sintetizados com valores de pH extremos, NiYSZ-3 e NiYSZ-11 e também o NiYSZ-5 apresentaram taxas de conversão menores. Tal comportamento pode estar relacionado à má dispersão da fase ativa e a formação de aglomerados sobre o suporte que dificulta o acesso dos reagentes.

Analisando-se a taxa de conversão dos reagentes nota-se que os catalisadores NiYSZ-3, NiYSZ-5 e NiYSZ-11, tendem a tornar-se menos ativo ao decorrer da reação. Segundo Guo, Zhao e Chai (2004) esta perda de atividade pode estar normalmente relacionada com a desativação do catalisador pela formação de coque e / ou sinterização do metal no processo de RSM. Contudo, para elucidar a possível desativação destes catalisadores é necessário realizar um estudo mais detalhado da estabilidade dos mesmos, por meio da realização de testes catalíticos com tempos longos de duração, por exemplo, realizar uma reação de 30 horas.

O comportamento catalítico do Ni-YSZ (frente à RSM foi descrito por Bellido e Assaf (2009) utilizando as mesmas condições reacionais do presente estudo, porém com metodologia de síntese diferente. Eles sintetizaram os suportes por meio do método de polimerização em uma etapa e a adição do níquel foi feita via impregnação úmida. Os autores obtiveram uma taxa de conversão inicial de CH₄ e CO₂ de 80% e 85% e final de 70% e 75%, respectivamente. Sendo, portanto, inferiores as melhores taxas de conversão obtidas no presente estudo, quando se utilizou o catalisador NiYSZ-7.

Desta forma, conclui-se que os métodos de preparação do catalisador têm forte influência sobre as propriedades físico-químicas e desempenho dos mesmos (USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015). A escolha adequada do pH inicial da síntese confere certas propriedades de textura, maior dispersão do metal e obtenção de cristalitos de menor tamanho, características que podem conferir maior atividade catalítica.

Logo, constata-se que a síntese de Ni-YSZ por meio do método de polimerização em uma etapa utilizando pH=7 e pH =9 confere características ao catalisador, tais como melhor dispersão da fase ativa sobre o suporte, maior área específica, que irá favorecer a RSM.

5.7. Formação de coque

Com o intuito de avaliar os tipos de espécies de carbono formados sob a superfície do catalisador na RSM, utilizou-se a reação de superfície com H₂ a temperatura programada (RSTP-H₂). Este teste avalia a formação de CH₄ (C+2H₂→CH₄) em diferentes temperaturas, e os picos formados são relativos ao tipo de carbono depositado.

Catalisadores baseados em metais suportados apresentam alta atividade e seletividade em reações de RSM. Entretanto, pode ocorrer formação de uma quantidade considerável de coque sobre a superfície das partículas metálicas, o que conduz a desativação do catalisador.

O mecanismo de formação de coque sobre catalisadores de Ni suportados durante a RSM envolve as seguintes etapas: inicialmente o metano se dissocia sobre a superfície do níquel, produzindo hidrogênio e uma espécie de carbono altamente reativa ($C\alpha$), a remoção deste carbono pode ocorrer por meio do CO_2 ($CO_2+C\rightarrow 2CO$). Contudo, se a taxa de dissociação do metano for mais rápida que a taxa de remoção do carbono, o $C\alpha$ formado poderá sofrer polimerização produzindo uma espécie de carbono menos ativo ($C\beta$), chamado de carbono grafite. Como consequência, ele pode se acumular na superfície e recobrir a fase

ativa ou pode difundir-se pelo cristalito de níquel. A difusão do carbono pelo cristalito de níquel é o primeiro passo para a nucleação e crescimento de filamentos de carbono ($C\gamma$). No decorrer da reação estes filamentos podem ser prejudiciais, uma vez que eles podem entupir o leito, ou fazer com que a fase ativa perca a interação com o suporte ($C\gamma$) (TRIM, 1997).

Zhang e Verykos (1994) estudaram catalisadores de níquel suportados em gama alumina para RSM e relataram a formação de 3 tipos de carbonos. As espécies $C\alpha$ foram detectadas em baixas temperaturas (150-220°C), C_{β} em temperaturas entre 530-600°C, $C\gamma$ em temperaturas superiores a 650°C. Sendo que as espécies C_{β} , $C\gamma$ foram as mais prejudiciais para o catalisador.

Os perfis obtidos por meio da RSTP-H₂ estão apresentados na Figura 20 e na Tabela 5 encontra-se o valor das áreas obtidas das curvas de formação de CH₄.

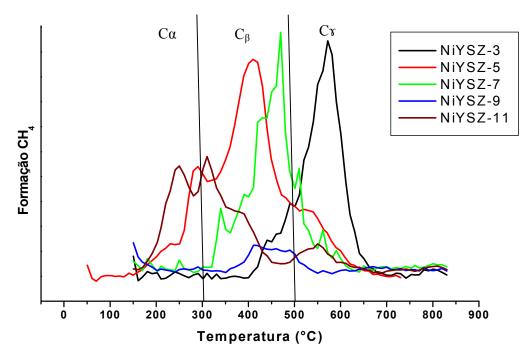


Figura 20- Formação CH₄ (C + 2H₂→ CH₄) após a reação de RSM.

Tabela 5-Áreas relativas dos picos referentes à formação de coque.

Catalisador	Área total relativa (u.a)*
NiYSZ-3	0,6
NiYSZ-5	1
NiYSZ-7	0,58
NiYSZ-9	0,35
NiYSZ-11	0,76

^{*}Área relativa ao maior pico referente a amostra NiYSZ-5.

Os perfis apresentados na Figura 20 mostram picos, indicativos da formação dos três diferentes tipos de espécies de carbono.

O catalisador NiYSZ-3 apresentou um pico evidente entre 400e 680°C que pode ser atribuído ao carbono grafite. O acúmulo deste pode recobrir a fase ativa do catalisador e prejudicar a atividade catalítica do mesmo.

A amostra NiYSZ-5 apresentou a formação de 3 picos : o primeiro entre 200-300°C, que pode ser relacionado às espécies de carbono reativo (Cα), o segundo e terceiro picos que aparecem entre 300-500 e 500-600°C pode ser relativo ao de carbono grafite. O terceiro pico, a alta temperatura, em torno de 670-710 °C pode ser atribuído à forma filamentosa de carbono, além disso, apresentou a maior área dentre todos os catalisadores avaliados, o que indica a maior formação de coque. Desta forma, devido aos tipos de carbonos formados e a quantidade, presume-se que o NiYSZ-5 tem tendência a ser desativado ao longo da reação, devido ao recobrimento da fase ativa pelo coque.

O catalisador NiYSZ-7 apresentou um pequeno pico próximo a 300°C atribuído a formação de carbonos reativos, que portanto, não prejudicam a RSM e um pico expressivo entre 350-550°C relacionado a deposição de carbono grafite. Já o NiYSZ-9 apresentou a menor área relativa indicando que houve uma baixa formação de coque durante a RSM. Analisando os valores das conversões de reagente e formação de coque, verifica-se que este catalisador mostra-se bastante apropriado para ser aplicado na RSM. O bom desempenho dos catalisadores NiYSZ-7 e NiYSZ-9 pode estar associado aos centros ativos de Ni⁰ que dissociam as moléculas de CH₄. A baixa quantidade de coque formada e a alta conversão dos reagentes sugerem que os sítios Ni⁰ estão distribuídos homogeneamente nestes catalisadores. Além disso, verificou-se que estes catalisadores apresentaram os menores diâmetros de cristalitos para o NiO. A formação do carbono não é favorecida em pequenas partículas. Portanto, o controle do tamanho das partículas metálicas é essencial para reduzir o acúmulo de carbono na superfície dos catalisadores durante as RSM. Estes pequenos tamanhos de cristalitos foram propiciados devido a uma maior quelação entre o ácido cítrico e os compostos metálicos presentes na solução inicial. O que conduz uma maior dispersão do níquel sobre o suporte.

O NiYSZ-11 exibiu picos entre 150-450°C e outro entre 450-650°C relacionados ao carbono grafite e filamentoso, respectivamente. Mo et al. (2001) observaram a presença de

níquel na superfície dos filamentos de carbono sem comprometer a atividade do catalisador, porém, o acúmulo das espécies de carbono pode levar ao entupimento do leito catalítico e desativação do catalisador.

Pela análise da conversão de CH₄ e CO₂, verifica-se uma tendência para a desativação dos catalisadores NiYSZ-3, NiYSZ-5 e NiYSZ-11, ao longo do tempo de reação. O que esta de acordo com os resultados do RSTP-H₂, uma vez que estes apresentaram uma alta formação de carbono grafítico, que podem recobrir os sítios ativos Ni⁰e desativá-los. Por meio da avaliação do tamanho médio de cristalito de NiO nestes catalisadores, constata-se que estes apresentaram os maiores diâmetros de cristalito de níquel, o que pode justificar a alta deposição de carbono. Partículas de níquel grandes ou aglomeradas, menos dispersas e com pouca interação com o suporte, pode causar uma maior geração de carbono já que as partículas não terão os benefícios do suporte para a gaseificação de carbono depositado (CAI, 2014).

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, verificou-se que valor do pH da solução de partida desempenha um papel importante na síntese de catalisadores via polimerização em uma etapa. O pH pode interferir na estrutura e características do produto formado, afetando assim sua atividade catalítica na RSM.

A análise termogravimétrica (TGA) mostrou que o pH exerce influência na estabilidade térmica do material formado. Da mesma forma, as análises de FTIR indicaram que o pH influencia na formação dos citratos metálicos e também na reação de esterificação.

As análises de DRX dos catalisadores mostraram a formação da fase tetragonal da zircônia, indicando a estabilização desta pelo Y₂O₃. Verificou-se também a formação de duas fases distintas: NiO e a solução sólida YSZ. Observou-se que os menores diâmetros médios de cristalitos de NiO foram obtidos quando o pH da síntese foi de 7 e 9.

Por meio do RTP-H₂ notou-se que o pH inicial de síntese pode influenciar na distribuição do NiO sobre o suporte, o que acarreta em diferentes comportamentos de redução.

Os testes de DTP- H₂ confirmaram que o pH é um parâmetro que pode interferir na dispersão da fase ativa sobre o suporte YSZ, e consequentemente afetar o desempenho dos catalisadores na RSM.

Os ensaios catalíticos monstraram que os catalisadores NiYSZ-7 e NiYSZ-9 apresentaram as maiores conversões de CH₄ e CO₂ e o catalisador NiYSZ-9 apresentou uma baixa formação de coque, sendo portanto, eficiente e estável para RSM. Estes resultados foram atribuídos a maior eficiência do processo de quelação, conduzindo a menores tamanhos de partículas. Ainda conclui-se que ocorre uma melhor distribuição dos átomos constituintes da cadeia polimérica, formando um catalisador cujos metais encontram-se distribuído homogeneamente. Estas características contribuem para o melhor desempenho catalítico do material na RSM.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Por meio dos resultados obtidos neste trabalho, são sugeridos os seguintes estudos:

- -Sintetizar os catalisadores, por outras técnicas como impregnação, a fim de avaliar a influência do método de síntese no desempenho dos catalisadores na RSM.
- Realizar um estudo detalhado do suporte com o objetivo de avaliar se o pH exerce influência sobre o suporte.
- Realizar reação de RSM com um tempo maior (30h) com o intuito de analisar a estabilidade dos catalisadores.
- Realizar caracterizações, como DRX e MEV, nos catalisadores após serem submetidos a RSM, a fim de verificar a formação de coque e se ocorreu alguma mudança estrutural nos mesmo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, A. Efeito da adição de CeO₂no catalisador Ni/Al₂O₃ aplicado as reações de reforma a vapor e com dióxido de carbono do metano. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Químicas)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- ABREU, A. J. Desenvolvimento e caracterização de catalisadores de níquel suportados em matrizes CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ e ZrO₂-La₂O₃-Al₂O₃ avaliados para as reações de reforma do metano. 2012. Tese (Doutorado em Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- AGARWAL, V.; LIU, M. Preparation of barium cerate-based thin films using a modified Pechini process. **Journal of materials science**, v. 32, n. 3, p. 619-625, 1997.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombústíveis 2015. ANP. Disponível em: http://www.anp.gov.br. Acesso em agosto de 2016.
- ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2858-2863, 2014.
- ALMEIDA, J. C. Catalisadores Ni/BaO-Al₂O₃ e Ni/BaO-SiO₂ para Reforma do metano com CO₂. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- ALVES, C. A. Efeito da adição de ZnO em catalisadores Ni-Al₂O₃, Ni-CeO₂, Ni-MgO e Ni-ZrO₂ para reação de reforma seca de metano. 2014. Tese (Doutorado em Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- ALVES, M.; SOUZA, S. O.; SANTOS, J. C.; S SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G. Estudo da influência das condições de síntese do método dos precursores poliméricos na formação de perovsquitas do tipo LaNiO₃. **Cerâmica**, São Paulo , v. 57, n. 343, p. 305-309
- AMARAL, D. Otimização das condições de síntese de amostras cerâmicas do composto YBa₂Cu₃O_{7-δ} através do Método Pechini. 2007. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia dos materiais)- Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2007.
- ANTZARA, A.; HERACLEOUS, E.; SILVESTER, L.; BUKUR, D. B.; LEMONIDOU, A. A. Activity study of NiO-based oxygen carriers in chemical looping steam methane reforming. **Catalysis Today.** v.272, p.32-41, 2016.

- ARAÚJO, A. **Desenvolvimento de catalisadores zeolíticos destinados à reforma do metano**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.
- ASENCIOS, Y. J. O.; ELIAS, K. F. M.; ASSAF, E. M. Oxidative-reforming of model biogas over NiO/Al₂O₃ catalysts: The influence of the variation of support synthesis conditions. **Applied Surface Science.** v.317, p.350-359, 2014.
- ASENCIOS, Y. J. O.; RODELLA, C. B.; ASSAF, E. M. Oxidative reforming of model biogas over NiO-Y₂O₃-ZrO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental.** v.132–133, p.1-12, 2013.
- ASENCIOS, Y. J. O. Reações de reforma de biogás sobre catalisadores de NiO-MgO-ZrO₂ e NiO-Y₂O₃-ZrO₂. 2012. Tese (Doutorado em Físico-Química) -Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- AYODELE, B. V.; KHAN, M. R.; LAM, S. S.; CHENG, C. K. Production of CO-rich hydrogen from methane dry reforming over lanthania-supported cobalt catalyst: kinetic and mechanistic studies. **International Journal of Hydrogen Energy.** v.41, p.4603-4615, 2016.
- BELLIDO, J. D. A. Estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO2 modificados aplicados em reações de reforma. 2008. Tese (Doutorado em Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Effect of the Y₂O₃–ZrO₂ support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General.** v.352, p.179-187, 2009.
- BERROCAL, G. J. P. **Desenvolvimento de catalisadores baseados emníquel e rutênio para a reforma do metano.** 2009. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.
- BRITO, S. Síntese, Caracterização e Modificação superficial de nano partículas de Titanato de Bário produzidas pelo método Pechini. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)-Departamento de Engenharia de Metalúrgica e Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society.** v.60, p.309-319, 1938.
- CAI, W.; YE, L.; ZHANG, L.; REN, Y.; YUE, B.; CHEN, X.; HE, H. Highly dispersed nickel-containing mesoporous silica with superior stability in carbon dioxide reforming of methane: the effect of anchoring. **Materials**, v. 7, n. 3, p. 2340-2355, 2014.
- CAPRONI, Érica. Eletrólitos sólidos cerâmicos à base de óxido de zircônio para a detecção de oxigênio. 2003. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear Materiais) -

- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- CARVALHO, F. L. S.; ASENCIOS, Y. J. O.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Bio-ethanol steam reforming for hydrogen production over Co₃O₄/CeO₂ catalysts synthesized by one-step polymerization method. **Fuel Processing Technology.** v.142, p.182-191, 2016.
- CHEN, Y.-G.; TOMISHIGE, K.; FUJIMOTO, K. Formation and characteristic properties of carbonaceous species on nickel-magnesia solid solution catalysts during CH₄CO₂ reforming reaction. **Applied Catalysis A: General.** v.161, p.L11-L17, 1997.
- CHEN, T. M.; HU, Y. H. Polymeric precursors for the preparation of Bi_{1.5}Pb_{0.5}Sr₂Ca₂Cu₃O_x. **Journal of Solid State Chemistry.** v.97, p.124-130, 1992.
- CHENG, Z. X.; ZHAO, X. G.; LI, J. L.; ZHU, Q. M. Role of support in CO₂ reforming of CH₄ over a Ni/γ-Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General.** v.205, p.31-36, 2001.
- CHO, S. G.; JOHNSON, P. F.; CONDRATE, R. A. Thermal decomposition of (Sr, Ti) organic precursors during the Pechini process. **Journal of Materials Science.** v.25, p.4738-4744, 1990.
- CHO Y, Jin-Ho; HAN, Yang-Su. Citrate route to the piezoelectric Pb(Zr,Ti)O₃ oxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 9, p. 1815-1820, 1997.
- CHRISTOFOLETTI, T.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Methane steam reforming on supported and non-supported molybdenum carbides. **Chemical Engineering Journal.** v.106, p.97-103, 2005.
- CORBO, P.; MIGLIARDINI, F. Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy.** v.32, p.55-66, 2007.
- DALAI, A. K.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts. **Applied Catalysis A: General.** v.348, p.1-15, 2008.
- DAMYANOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; HUERTA, M. V. M.; FIERRO, J. L. G. The effect of CeO₂ on the surface and catalytic properties of Pt/CeO₂–ZrO₂ catalysts for methane dry reforming. **Applied Catalysis B: Environmental.** v.89, p.149-159, 2009.
- DESTRO, P.; Preparação e caracterização de catalisadores de zircônio dopada com ferro. 2012. Dissertação (mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.
- DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons.** v.3, p.91-112, 2016.

- DOW, W. P.; WANG, Y. P.; HUANG, T. J. Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst. **Journal of Catalysis.** v.160, p.155-170, 1996.
- FANG, T.; TSAY, J. Effect of pH on the chemistry of the barium titanium citrate gel and its thermal decomposition behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 11, p. 2475-2478, 2001.
- FARHIKHTEH, S.; MAGHSOUDIPOUR, A.; RAISSI, B.; MOZAFFARI, B. Synthesis of high specific surface area YSZ (ZrO₂–8%Y₂O₃) nanocrystalline powder by modified polymerized complex method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology.** v.49, p.60-65, 2009.
- FARHIKHTEH, S.; MAGHSOUDIPOUR, A.; RAISSI, B. Synthesis of nanocrystalline YSZ (ZrO2–8Y₂O₃) powder by polymerized complex method. **Journal of Alloys and Compounds.** v.491, p.402-405, 2010.
- GAKI, A.; ANAGNOSTAKI, O.; KIOUPIS, D.; PERRAKI, T.; GAKIS, D.; KAKALI, G. Optimization of LaMO₃ (M: Mn, Co, Fe) synthesis through the polymeric precursor route. **Journal of Alloys and Compounds.** v.451, p.305-308, 2008.
- GARCÍA-DIÉGUEZ, M.; PIETA, I. S.; HERRERA, M. C.; LARRUBIA, M. A.; ALEMANY, L. J. Nanostructured Pt- and Ni- based catalysts for CO₂-reforming of methane. **Journal of catalysis**, v. 270, p. 136-145, 2010.
- GARCÍA-VARGAS, J. M.; VALVERDE, J. L.; DORADO, F.; SÁNCHEZ, P. Influence of the support on the catalytic behaviour of Ni catalysts for the dry reforming reaction and the tri-reforming process. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.** v.395, p.108-116, 2014.
- GUO, J.; LOU, H.; ZHAO, H.; CHAI, D.; ZHENG, X. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. **Applied Catalysis A: General.** Issue 1–2, v.273, p.75-82, 2004.
- HAJIZADEH-OGHAZ, M.; RAZAVI, R. S.; GHASEMI, A. The Effect of Solution pH Value on the Morphology of Ceria–Yttria Co Stabilized Zirconia Particles Prepared Using the Polymerizable Complex Method. **Journal of Cluster Science.** v.27, p.469-483, 2016.
- HAJIZADEH-OGHAZ, M.; RAZAVI, R. S.; GHASEMI, A. The effect of solution pH value on the morphology of ceria-yttria co stabilized zirconia particles prepared using the polymerizable complex method. **Journal of Cluster Science**, v. 27, n. 2, p. 469-483, 2016.
- HAJIZADEH-OGHAZ, M.; RAZAVI, R. S.; KHAJELAKZAY, M. Optimizing sol-gel synthesis of magnesia-stabilized zirconia (MSZ) nanoparticles using Taguchi robust design for thermal barrier coatings (TBCs) applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 73, n. 1, p. 227-241, 2015.

- HAJIZADEH-OGHAZ, M.; RAZAVI, R. S.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R. Synthesis and characterization of non-transformable tetragonal YSZ nanopowder by means of Pechini method for thermal barrier coatings (TBCs) applications. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 70, n. 1, p. 6-13, 2014.
- HANNINK, R. H.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. **Journal of the American Ceramic Society.**v.83, p.461-487, 2000.
- 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.
- HWANG, B. J.; SANTHANAM, R.; LIU, D. G. Effect of various synthetic parameters on purity of LiMn2O4 spinel synthesized by a sol–gel method at low temperature. **Journal of Power Sources.** v.101, p.86-89, 2001.
- JEONG, H.; KIM, K. I; KIM, D.; SONG, I. K. Effect of promoters in the methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/HY catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.** 246, p. 43-48. 2006.
- 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.
- KOGLER, M.; KOCK, E.M.; KLOTZER, B.; PERFLER, L.; PENNER, S. Surface reactivity of YSZ, Y₂O₃, and ZrO₂ toward CO, CO₂, and CH₄: a comparative discussion. **The Journal of Physical Chemistry C.**v.120, p.3882-3898, 2016.
- KUZJUKEVICS, A.; LINDEROTH, S. Interaction of NiO with yttria-stabilized zirconia. **Solid State Ionics.** v.93, p.255-261, 1997.
- LABAKI, M.; SIFFERT, S.; LAMONIER, J.-F.; ZHILINSKAYA, E. A.; ABOUKAIS, A. Total oxidation of propene and toluene in the presence of zirconia doped by copper and yttrium: Role of anionic vacancies. **Applied Catalysis B: Environmental.** v.43, p.261-271, 2003.
- LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; CASTILLO, S.; RICHARD, G. Synthesis of YSZ powders by the sol-gel method: surfactant effects on the morphology. **Solid State Sciences.**v.4, p.1053-1059, 2002.
- LIMA, S. M. Preparação e aplicação de óxidos tipo perovskita La1-xCexNiO3 e La1-xCaxNiO3 para obtenção de gás de síntese a partir do metano. 2006. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

- LIU, K.; SONG, C.; SUBRAMANI, V. Hydrogen and syngas production and purification technologies. **Wiley Online Library**. 2010.
- LOGHMAN-ESTARKI, M. R.; EDRIS, H.; RAZAVI, R. S. Large scale synthesis of non-transformable tetragonal Sc ₂O₃, Y₂ O₃ doped ZrO₂ nanopowders via the citric acid based gel method to obtain plasma sprayed coating. **Ceramics International.**v.39, p.7817-7829, 2013.
- LUCREDIO, A. F. Aplicação de catalisadores de níquel e cobalto preparados via precursores do tipo hidrotalcita nas reações de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa do metano. 2007. Tese (Doutorado em Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 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, 2000.
- LUNSFORD MONTERO, C.; OCHOA, A.; CASTAÑO, P.; BILBAO, J.; GAYUBO, A. G. Monitoring Ni⁰ and coke evolution during the deactivation of a Ni/La₂O₃–αAl₂O₃ catalyst in ethanol steam reforming in a fluidized bed. **Journal of Catalysis.** v.331, p.181-192, 2015.
- MALUF, S. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Catalisadores Ni/Al₂O₃ promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano. **Química Nova.** v.26, p.181-187, 2003.
- MARCOS, P.; GOUVÊA, D. Efeito da segregação e solubilização do MgO na morfologia de pós de ZrO. **Cerâmica.** v.50, p.38-42, 2004.
- MARCOS, P. J. B. Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos à base de ZrO2 sintetizados pelo método Pechini. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- MARQUES, C. H.; MESQUITA, A.; ARAÚJO, V. D.; BERNARDI, M. I. B. Influence of the pH on Al2O3:CuO pigments prepared by a polymeric precursor method. **Materials Research.** v.16, p.100-104, 2013.
- MARTINS, M. A.; SANTOS, C; ALMEIDA, M. M.; COSTA, M. E.V. Hydroxyapatite micro-and nanoparticles: nucleation and growth mechanisms in the presence of citrate species. **Journal of colloid and interface science**, v. 318, n. 2, p. 210-216, 2008.
- MARTINS, R. F.; BRANT, M. C.; DOMINGUES, R. Z.; PANIAGO, R. M.; SAPAG, K.; MATENCIO, T. Synthesis and characterization of NiO-YSZ for SOFCs. **Materials Research Bulletin.** Issue 2, v.44, p.451-456, 2009.

- MEZALIRA, D. Z. Preparação e caracterização de catalisadores metálico suportados para a reação de reforma do gás metano com dióxido de carbono para obtenção do gás de síntese. 2007. Dissertação (Mestrado em Química)- Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- MO, Y. H.; KIBRIA, A. K. M. F.; NAHM, K. S.The growth mechanism of carbon nanotubes from thermal cracking of acetylene over nickel catalyst supported on alumina. **Synthetic Metal**, v. 122, p. 433-447, 2001.
- MORI, H.; WEN, C.-J.; OTOMO, J.; EGUCHI, K.; TAKAHASHI, H. Investigation of the interaction between NiO and yttria-stabilized zirconia (YSZ) in the NiO/YSZ composite by temperature-programmed reduction technique. **Applied Catalysis A: General.** v.245, p.79-85, 2003.
- MOSQUERA, A.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. Obtención de nano-estructuras bidimensionales de SnO2 utilizando el método pechini: estudio de la conformación de la resina. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 47, n. 5, p. 278-286, 2008.
- MOTTA, M.; DEIMLING, C. V.; SAEKI, M. J.; LISBOA-FILHO, P. N. Chelating agent effects in the synthesis of mesoscopic-size superconducting particles. **Journal of Sol-GelScience and Technology.** v.46, p.201-207, 2008.
- MUNIZ, F. D. C. **Acoplamento Oxidativo do Metano.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- MURAZA, O.; GALADIMA, A. A review on coke management during dry reforming of methane. **International Journal of Energy Research.** v.39, p.1196-1216, 2015.
- OLIVEIRA, M. A. C.; SHINOHARA, A. H. A experiência com gás natural/GLP no polo gesseiro do Araripe, PE. Cerâmica. v.60, p.243-253, 2014.
- PATRA, H.; ROUT, S. K.; PRATIHAR, S. K.; BHATTACHARYA, S. Effect of process parameters on combined EDTA–citrate synthesis of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite. **Powder Technology.** v.209, p.98-104, 2011.
- PECHINI, M. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same form a capacitor, US Patent (1967).
- PROFETI, L. P. R.; HABITZHEUTER, F.; ASSAF, E. M. Efeito da adição de lantânio em catalisadores de Ni/ZrO₂ aplicados na reação de reforma a vapor de etanol. **Química Nova.** v.35, p.510-516, 2012.
- SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. **Catalysis Today.**v.111, p.103-110, 2006.
- RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J.; SANTOS, V. D.; FREITAS, L. D. S.; SANTOS, R. G. V. D. M.; SOUZA, M. D. M. V. M. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia

- GTL e perspectivas para o Brasil. **Química Nova**, São Paulo , v. 34, n. 10, p. 1704-1716, 2010.
- RANGEL, J. H. G.; PONTES, F. M. L.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Filmes finos de Titanato de Chumbo e Lantânio PLT: influência do pH. **Cerâmica.** v.46, p.181-185, 2000.
- REZAEI, M.; ALAVI, S. M.; SAHEBDELFAR, S.; BAI, P.; LIU, X.; YAN, Z.-F.CO₂ reforming of CH₄ over nanocrystalline zirconia-supported nickel catalysts. **AppliedCatalysis B: Environmental.**v.77, p.346-354, 2008.
- RENDTORFF, B. N. M. Materiales cerámicos del sistema Mullita Zirconia Zircón; propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico. Facultad de Ciencias Exactas, 2009.
- RODRIGUES, D. C. M. **Síntese de filmes finos do sistema PMN-PT pelo método dos precursores óxidos**. 2009. Dissertação (mestrado em Ciência dos materiais) Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009
- RODRIGUEZ, J. A.; HANSON, J. C.; FRENKEL, A. I.; KIM, J. Y.; PÉREZ, M. Experimental and theoretical studies on the reaction of H2 with NiO: role of O vacancies and mechanism for oxide reduction. **Journal of the American Chemical Society.** v.124, p.346-354, 2002.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Production of synthesis gas. Catalysis Today. v.18, p.305-324, 1993.
- SAQIB, N.; PORTER, J. M. An impedance-based coke sensor for methane reforming systems. **Sensors and Actuators B: Chemical.** v.224, p.755-763, 2016.
- SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. **Catalysis Today.** v.111, p.103-110, 2006.
- SHEEN, S.; CHEN, D.; HUANG, Y.; WU, M. Effect of solution pH on the synthesis of the YBa₂Cu₄O₈ superconductor via an EDTA solution process. **Journal of materials science.** v.32, p.6681-6685, 1997.
- SHEN, Z.; LIU, J.; HU, F.; LIU, S.; CAO, N.; SUI, Y.; ZENG, Q.; SHEN, Y. Bottom-up synthesis of cerium-citric acid coordination polymers hollow microspheres with tunable shell thickness and their corresponding porous CeO₂ hollow spheres for Pt-based electrocatalysts. **Cryst Eng Comm.** v.16, p.3387-3394, 2014.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. Y.; ARMSTRONG, F. A. **Inorganic chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 2006.
- SILVA, F. T. **Desenvolvimento de catalisadores para reforma e oxidação combinadas do metano**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

- SILVA, F. T. **Desenvolvimento de catalisadores para reforma e oxidação combinadas do metano**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- SILVEIRA, V. R. Estudo do desempenho de catalisadores tipo Ni/Ce_xM_{1-x}O₂ (M = Zr ou Mn) na reação de oxidação parcial do metano. 2010. Tese (Doutorado em Físico-Química; Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- SKOOG, D. A, WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. Fundamentos de *Química*. Analítica, Editora Thomson, 8^a ed., 2006.
- SCHMAL, M. Catálise heterogênea. Synergia, 8^a ed., 2006.
- THANGARAJU, D.; MOORTHY BABU, S.; SAMUEL, P.; DURAIRAJAN, A.; HAYAKAWA, Y. Influence of pH and microwave calcination on the morphology of KGd(WO4)2 particles derived by Pechini Sol–Gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology.** v.58, p.419-426, 2011.
- THEOFANIDIS, S. A.; BATCHU, R.; GALVITA, V. V.; POELMAN, H.; MARIN, G. B. Carbon gasification from Fe–Ni catalysts after methane dry reforming. **Applied Catalysis B: Environmental.** v.185, p.42-55, 2016.
- TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. **Catalysis Today.** Issue 3, v.37, p.233-238, 1997.
- TROVARELLI, A.; BOARO, M.; ROCCHINI, E.; DE LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. **Journal of Alloys and Compounds.** v.323–324, p.584-591, 2001.
- USMAN, M.; WAN DAUD, W. M. A.; ABBAS, H. F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v.45, p.710-744, 2015.
- VARGAS-BECERRIL, N.; TÉLLEZ-JURADO, L.; REYES-GASGA, J.; ALVAREZ-PEREZ, M. A.; RODRÍGUEZ-LORENZO, L. M. Synthesis of nanosized carbonated apatite by a modified Pechini method: hydroxyapatite nucleation from a polymeric matrix. **Journal of Sol-Gel Science and Technology.**v.72, p.571-580, 2014.
- VASCONCELOS, N. Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia. 2006. Dissertação (Mestrado em Físico Química), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.
- VIVEKANANDHAN, S.; VENKATESWARLU, M.; SATYANARAYANA, N. Effect of different ethylene glycol precursors on the Pechini process for the synthesis of nanocrystalline LiNi_{0.5}Co_{0.5}VO₄ powders. **Materials chemistry and physics**, v. 91, n. 1, p. 54-59, 2005.

- WANG, J. B.; TAI, Y.-L.; DOW, W.-P.; HUANG, T.-J. Study of ceria-supported nickel catalyst and effect of yttria doping on carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General.** v.218, p.69-79, 2001.
- WU, Y.; WANG, X. Preparation and characterization of single-phase α-Fe 2 O 3 nanopowders by Pechini sol–gel method. **Materials Letters**, v. 65, n. 13, p. 2062-2065, 2011.
- XU, Y.; YUAN, X.; LU, P.; HUANG, G. Effects of pH and citric acid contents on the synthesis of BaTi 4 O 9 via polymeric precursor. **Materials Chemistry and Physics.** v.96, p.427-432, 2006.
- YU, H.-F.; LIU, P.-C. Effects of pH and calcination temperatures on the formation of citratederived hexagonal barium ferrite particles. **Journal of Alloys and Compounds.** v.416, p.222-227, 2006.
- YU, H. F.; HUANG, K. C. Effects of pH and citric acid contents on characteristics of esterderived BaFe ₁₂ O ₁₉ powder. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** v.260, p.455-461, 2003.
- ZANOTELI, K.; FREITAS, J. C.; SILVA, P. R. N. Estudo de catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz na reforma de metano com dióxido de carbono visando a produção de hidrogênio e gás de síntese. **Quimica Nova.** v.37, p.S1, 2014.
- ZELENIN, O. Y. Interaction of the Ni2+ ion with citric acid in an aqueous solution. **Russian Journal of Coordination Chemistry.** v.33, p.346-350, 2007.
- ZHANG, Y.; LI, A.; YAN, Z.; XU, G.; LIAO, C.; YAN, C. (ZrO 2) _{0.85} (REO _{1.5}) _{0.15} (RE= Sc, Y) solid solutions prepared via three Pechini-type gel routes: 1—gel formation and calcination behaviors. **Journal of Solid State Chemistry.** v.171, p.434-438, 2003.
- ZHANG, Z. L., VERYKIOS, X. E. Carbon-dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported ni catalysts. **Catalyst Today**. 1994
- ZHANG, Y.; LIU, B.; TU, B.; DONG, Y.; CHENG, M. Redox cycling of Ni–YSZ anode investigated by TPR technique. **Solid State Ionics.** v.176, p.2193-2199, 2005.
- ZHU, X.; HUO, P.; ZHANG, Y.-P.; CHENG, D.-G.; LIU, C.-J. Structure and reactivity of plasma treated Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental.** v.81, p.132-140, 2008.
- ZOCCAL, J. V. M. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂ pelo método do precursor polimérico. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal da São Carlos, São Carlos, 2010.