

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Estudo de catalisadores de níquel suportados em aluminato de níquel modificados com cátions alcalinos aplicados na reforma seca do metano

JENEINE LOBO BAMBIRRA

OURO BRANCO - MG

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Estudo de catalisadores de níquel suportados em aluminato de níquel modificados com cátions alcalinos aplicados na reforma seca do metano

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

> > **Orientador:**

Dr. Jorge David Alguiar Bellido

OURO BRANCO - MG

2016

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

Bambirra, Jeneine Lobo.
B199e Estudo de catalisadores de níquel suportados em aluminato de níquel modificados com cátions alcalinos aplicados na reforma seca do metano / Jeneine Lobo Bambirra ; orientador Jorge David Alguiar Bellido.
Ouro Branco, 2016. 114 p.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2016.
1. Catálise. 2. Gás de síntese. 3. Reforma seca do metano. 4. Polimerização em uma etapa. 5. Metais alcalinos terrosos. I. Bellido, Jorge David Alguiar , orient. II. Título. MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JENEÍNE LOBO BAMBIRRA, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI, EM 29 DE JULHO DE 2016.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Jorge David Alguiar Bellido Orientador, PPGEQ/UFSJ

Prof. Dr. Eduardo Prado Baston PPGEQ/UFSJ

Kenn Fe /.6 Prof. Dr. Humberto Vieira Fajardo UFOP

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por guiar e abençoar os meus passos, me proteger, me dar esperança e força para trilhar o meu caminho.

À minha mãe pelo exemplo de força, fé e trabalho; por seu apoio e amor incondicionais. Pelas suas orações e abdicações para que eu pudesse realizar os meus sonhos.

Ao meu pai pelos ensinamentos e pelo amor, dos quais nunca me esquecerei. O tempo passa, mas você continua presente em meus sonhos e pensamentos.

As minhas irmãs, Jordana e Jaciane, pela cumplicidade, fraternidade e carinho. Por estarem sempre muito presentes na minha vida, mesmo com toda a distância física.

Ao meu orientador, Jorge David Alguiar Bellido, pela amizade e paciência, por sempre acreditar em mim, me guiar, incentivar e por ser minha grande referência profissional.

Aos meus avós Laíz, José, Violeta e Olinto, pelo exemplo de valores e fé.

Aos meus tios, em especial Regiane, Willian, Rosângela, Ronaldo e Frêd pelo incentivo e amizade.

Ao Gabriel e a Manuela, motivos de orgulho e alegria da nossa família.

Aos meus padrinhos, Valéria e Luiz, pelo apoio e ajuda.

Ao CNPq processo nº 485252/2013-9, pelo apoio financeiro.

Aos amigos Daniela, Cássia, Aline, Priscila, Maria Rita e Vitor pela amizade e companheirismo durante toda essa jornada.

À Jamilly pelo exemplo de força, fé, alegria. Estará sempre em nossos corações.

Aos amigos da EQ 08, em especial Ed e Lucas, pela amizade, cumplicidade e apoio.

As repúblicas Melhor de Três e Lado Avesso, pela companhia e por tornarem mais fácil superar as saudades de casa.

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

Aos técnicos, do Laboratório de Engenharia Química, em especial a Flaviana, pela amizade e por toda ajuda.

A UFSJ pela oportunidade de cursar Engenharia Química e o Mestrado.

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

A todos os funcionários da UFSJ e a secretária do PPGEQ, Cinthya Freitas, pela eficiência e excelência na prestação de serviços.

Aos amigos do laboratório da USP de São Carlos, pela disponibilidade na realização de algumas análises.

A OMPI e toda equipe de trabalho do Brasil, Itália e Eslováquia, por me proporcionarem essa grande oportunidade de crescimento profissional e pessoal.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente, para a realização desse trabalho.

"Não existem sonhos impossíveis para aqueles que realmente acreditam que o poder realizador reside no interior de cada ser humano. Sempre que alguém descobre esse poder algo antes considerado impossível se torna realidade."

(Albert Einstein)

RESUMO

A reforma seca do metano produz H₂ e CO na proporção equimolar, fazendo das reservas de metano, fonte de energia interessante que, combinado com o consumo de CO₂, pode levar a redução na contaminação do meio ambiente e do efeito estufa. Dentro deste contexto, esse trabalho apresenta a síntese via método de polimerização em uma etapa de catalisadores NiAl e 5Ni/NiAl modificados com metais alcalinos terrosos (Mg, Ca, Sr e Ba). Avaliou-se ainda, o efeito do teor do cátion alcalino e do método de preparação dos catalisadores. Esses catalisadores foram caracterizados via DRX, RTP, Fisissorção de Nitrogênio, UV-Vis-DRS e TPD-CO₂ e testados na reação de reforma seca do metano. Observa-se, no difratogramas de DRX, que à medida que o raio atômico do cátion ou a quantidade de bário presente no catalisador aumentam, menor quantidade de fase cristalina é formada. Nos perfis de RTP dos catalisadores nota-se que ocorre a formação de até quatro picos em diferentes temperaturas de redução. Os catalisadores promovidos possuem área superficial menor que o não modificado. Nos espectros de UVvis podem-se observar bandas atribuídas às transferências de espécies Ni²⁺ e também à alumina. Quando modificado o teor do metal alcalino terroso Ba, os catalisadores apresentam as mesmas bandas, porém, verifica-se pequeno aumento na intensidade dessas com o aumento do teor. Os resultados dos ensaios de TPD-CO₂ mostram em todos os catalisadores a presença de picos de dessorção de mediana intensidade (325 °C), e, nas séries de catalisadores em que se altera o teor de bário e o método de preparação observa-se a tendência a incrementar o sinal de dessorção acima de 550 °C, o que indica a provável presença de sítios básicos de forte intensidade. A adição de metais alcalinos terrosos melhorou a estabilidade e atividade durante todo o tempo de ensaio. No estudo do efeito do teor de metal alcalino (Ba) observou-se que o incremento deste origina menor eficiência na reforma. Comparando-se a síntese via polimerização em uma etapa com a técnica de impregnação seca, a síntese por polimerização em uma etapa obteve o melhor desempenho.

ABSTRACT

Dry reforming of methane produces H_2 and CO in equimolar ratio, making the methane's reserves an interesting source of energy, combined with the consumption of CO₂, it can lead to reduce environment's contamination and the greenhouse effect. In this context, this work presents the synthesis via polymerization in one step method of NiAl and 5Ni/NiAl catalysts modified with alkaline earth metals (Mg, Ca, Sr and Ba). It was also evaluated the effect of the alkali cation content and the catalyst preparation method. These catalysts were characterized via XRD, TPR, Nitrogen Physisorption, UV-Vis-DRS and TPD-CO₂ and tested in the methane dry reforming reaction. It is observed in XRD patterns that as the atomic radius of the cation or the quantity of barium present in the catalyst increases, smaller amount of crystalline phase is formed. In the catalysts TPR profiles is noted that there is the formation of up to four peaks at different reduction temperatures. The promoted catalysts have lower surface area than the unmodified. In the UV-vis spectra can be observed bands assigned to the transfer of Ni²⁺ species and also to alumina. When the alkaline earth metal content of Ba is modified, catalysts have the same bands, but there is a small increase in the intensity of those with the increased content. The results of the TPD-CO₂ tests show in all catalysts the presence of medium intensity desorption peeks (325 °C), and, in the catalysts series which changes barium content and the preparation method it was observed the tendency to increase the desorption signal above 550 °C, indicating the likely presence of basic sites of strong intensity. The addition of alkaline earth metal improved stability and activity throughout the testing time. In the study of the effect of the alkali metal content (Ba) it was observed that this increase causes a lower efficiency in reforming. Comparing the polymerization in one step synthesis method with the dry impregnation technique, synthesis by polymerizing in one step performed best.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	2
2.1. Produção de hidrogênio	2
2.2. Reforma a vapor de metano (RVM)	4
2.3. Oxidação parcial de metano (OPM)	7
2.4. Reforma seca de metano (RSM)	9
2.5. Catalisadores para a RSM	11
2.6. Suportes para o níquel	13
2.7. Adição de metais alcalinos terrosos	16
2.8. Técnicas de síntese	17
3. Objetivos	21
4. Metodologia Experimental	22
4.1. Síntese	22
4.2. Caracterizações	26
4.2.1. Difração de Raios X (DRX)	26
4.2.2. Redução com H ₂ à Temperatura Programada (RTP-H ₂)	28
4.2.3. Determinação da área superficial específica (Fisissorção de N ₂)	30
4.2.4. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV vis DRS)	32
4.2.5. Dessorção com temperatura programada (TPD-CO ₂)	34
4.3. Teste Catalítico	35
4.4. Quantificação do Coque	36
5. Resultados e Discussão	37
5.1. Difração de Raios X (DRX)	37
5.2. Redução com H ₂ à Temperatura Programada (RTP-H ₂)	47
5.3. Determinação da área superficial específica (Fisissorção de N_2)	61
5.4. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV vis DRS)	64
5.5. Dessorção com temperatura programada (TPD-CO ₂)	66
5.6. Teste Catalítico	72
5.6.1. Efeito do tipo de cátion alcalino	72
5.6.2. Efeito do teor do cátion alcalino	80
5.6.3. Efeito do método de preparação	85
5.7. Quantificação do Coque	90

6. Conclusão	98
7. Sugestões para trabalhos futuros	100
8. Referências Bibliográficas	101
9. Anexos	109
9.1 Perfis de Redução a Temperatura Programada	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rotas direta e indireta para a conversão do gás natural 3 (ARAÚJO, 2006).

Figura 2: Modelos propostos para a estrutura do níquel-alumina depois 14 da calcinação (esquerda) e depois da redução (direita). (a) partículas grandes e livres de NiO. (b) Partículas pequenas e livres de NiO. (c) Partículas grandes de NiO (NiO fixo). (d) Partículas pequenas de NiAl (NiO fixo). (e) Modelo alternativo para a estrutura das partículas grandes de NiAl (NiO fixo) depois da redução (EWBANK ET AL., 2015).

Figura 3: Representação esquemática do método de polimerização 19 (AMARAL, 2007).

Figura 4: Quantidades relativas de cada reagente adicionado para a 22 realização da síntese, segundo a metodologia de polimerização em uma etapa.

Figura 5: Esquema de preparo dos catalisadores, segundo a metodologia 23 de polimerização em uma etapa.

Figura 6: Feixes incidindo sobre a amostra e sendo refratados 27 (ANDRADE, 2007).

Figura 7: Difratômetro Rigaku, modelo MINIFLEX 600, utilizado nos 28 testes.

Figura 8: Equipamento Termolab[®] com sistema analítico multipropósito 29 (SAMP3) contendo detector de condutividade térmica, conectado ao computador para coleta de dados.

Figura 9: Conjunto utilizado para a realização dos testes catalíticos: 35 Medidor de vazão, forno, espectrômetro de massas e computador.

Figura 10: Testes que foram realizados com as respectivas condições de 36 operação.

Figura 11: Resultados de DRX dos catalisadores NiAl e 5Ni/NiAlX, X= 0, 37 Mg, Ca, Sr e Ba.

Figura 12: Resultados de DRX dos catalisadores 5Ni/NiAl15Ba, 42 5Ni/NiAl41Ba E 5Ni/NiAl51Ba.

Figura 13: Resultados de DRX dos catalisadores 5Ni/NiAlBa, 5Ni/NiAlBa- 45 PI E 5Ni/NiAlBa-I.

Figura 14: Perfis de RTP dos catalisadores NiAl e 5Ni/NiAlX, X= 0, Mg, 47 Ca, Sr e Ba.

Figura 15: Comportamento provável da diminuição das temperaturas de redução dos catalisadores promovidos com CaO, SrO e BaO.	50
Figura 16: Perfis de RTP dos catalisadores 5Ni/NiAl15Ba, 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba.	54
Figura 17: Perfis de RTP dos catalisadores 5Ni/NiAlBa, 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa-I.	58
Figura 18: Espectros de UV-vis dos catalisadores NiAl e 5Ni/NiAlX, X= 0, Mg, Ca, Sr e Ba.	64
Figura 19: Espectros de UV-vis dos catalisadores 5Ni/NiAl15Ba, 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba.	65
Figura 20: Perfis de TPD-CO ₂ dos catalisadores NiAl e 5Ni/NiAlX, X= 0, Mg, Ca, Sr e Ba.	67
Figura 21: Perfis de TPD-CO ₂ dos catalisadores 5Ni/NiAl15Ba, 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba.	69
Figura 22: Perfis de TPD-CO ₂ dos catalisadores 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa-I, antes do tratamento de dados.	70
Figura 23: Perfis de TPD-CO ₂ dos catalisadores 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa-I, após do tratamento de dados.	71
Figura 24: Conversão de CH ₄ .	73
Figura 25: Conversão de CO ₂ .	73
Figura 26: Razão H ₂ /CO.	75
Figura 27: Conversão de CH ₄ .	80
Figura 28: Conversão de CO ₂ .	81
Figura 29: Razão H ₂ /CO.	83
Figura 30: Conversão de CH ₄ .	86
Figura 31: Conversão de CO ₂ .	87
Figura 32: Razão H ₂ /CO.	88
Figura 33: Formação CH_4 (C + $2H_2 \rightarrow CH_4$) após a reação de RSM.	91
Figura 34: Formação CH_4 (C + $2H_2 \rightarrow CH_4$) após a reação de RSM.	94
Figura 35: Formação CH_4 (C + $2H_2 \rightarrow CH_4$) após a reação de RSM.	96
Figura 36: Perfil de RTP do catalisador NiAl.	109

Figura 37: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAl.	109
Figura 38: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAlMg.	110
Figura 38: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAlCa.	110
Figura 40: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAlSr.	111
Figura 41: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAlBa.	111
Figura 42: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAl15Ba.	112
Figura 43: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAl41Ba.	112
Figura 44: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAl51Ba.	113
Figura 45: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAlBa-PI.	113
Figura 46: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAlBa-I.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Catalisadores sintetizados nesse estudo.	26
Tabela 2: Raio iônico dos metais.	39
Tabela 3: Diâmetro médio dos cristalitos de NiO para os catalisadores NiAl e 5Ni/NiAIX, X= 0, Mg, Ca, Sr e Ba.	42
Tabela 4: Diâmetro médio dos cristalitos de NiO para os catalisadores5Ni/NiAl15Ba, 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba.	44
Tabela 5: Diâmetro médio dos cristalitos de NiO para os catalisadores5Ni/NiAlBa, 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa-I.	47
Tabela 6: Áreas de consumo de H_2 (unidades arbitrárias) obtidas nos ensaios de RTP para cada um dos picos.	49
Tabela 7: Quantidades relativas de níquel presentes em cada um dos catalisadores.	50
Tabela 8: Áreas de consumo de H ₂ relativas (unidades arbitrárias) obtidas nos ensaios de RTP para cada um dos picos.	52
Tabela 9: Consumo de H_2 e grau de redução nos ensaios de RTP.	55
Tabela 10: Áreas de consumo de H ₂ (unidades arbitrárias) obtidas nos ensaios de RTP para cada um dos picos.	56
Tabela 11: Quantidades relativas de níquel presentes em cada um dos catalisadores.	56
Tabela 12: Áreas de consumo de H ₂ relativas (unidades arbitrárias) obtidas nos ensaios de RTP para cada um dos picos.	57
Tabela 13: Consumo de H ₂ e grau de redução nos ensaios de RTP	58
Tabela 14: Áreas de consumo de H ₂ (unidades arbitrárias) obtidas nos ensaios de RTP para cada um dos picos.	60
Tabela 15 : Consumo de H ₂ e grau de redução nos ensaios de RTP	60
Tabela 16: Área superficial específica dos catalisadores NiAl e 5Ni/NiAlX, X= 0, Mg, Ca, Sr e Ba.	62
Tabela 17: Área superficial específica dos catalisadores 5Ni/NiAl15Ba, 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba.	63
Tabela 18: Área superficial específica dos catalisadores 5Ni/NiAlBa, 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa-I.	64

Tabela 19: Valores aproximados de conversão de CH_4 e de CO_2 , da razão H_2/CO e da quantidade de NiO presente nas amostras.	76
Tabela 20: Quantidade aproximada de NiO que é reduzido a 750°C.	77
Tabela 21: Valores aproximados de conversão de CH_4 e de CO_2 , da razão H_2/CO e da quantidade de NiO presente nas amostras.	84
Tabela 22: Quantidade aproximada de NiO que é reduzido a 750°C.	84
Tabela 23: Valores aproximados de conversão de CH_4 e de CO_2 , da razão H_2/CO e da quantidade de NiO presente nas amostras.	89
Tabela 24: Quantidade aproximada de NiO que é reduzido a 750°C.	89
Tabela 25: Caracterização de coque via formação de CH_4 (C + $2H_2 \rightarrow CH_4$) obtido após ensaios de RSM.	92
Tabela 26: Caracterização de coque via formação de CH_4 (C + $2H_2 \rightarrow CH_4$) obtido após ensaios de RSM.	94
Tabela 27: Caracterização de coque via formação de CH_4 (C + $2H_2 \rightarrow CH_4$) obtido após ensaios de RSM.	96

1. Introdução

O esgotamento do petróleo mostra a necessidade por recursos energéticos sustentáveis. As grandes reservas de metano, encontradas em diferentes lugares do mundo, podem ser utilizadas como matéria-prima para a geração de produtos químicos e como fonte energética, sendo alternativa real ao petróleo (AW, CRNIVEC e PINTAR, 2014; BELLIDO, 2008).

A conversão de metano em produtos químicos de maior valor agregado e de maior aplicabilidade é um dos mais importantes campos da catálise. Uma das principais aplicações do metano é a produção de gás de síntese, mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. O gás de síntese é utilizado na fabricação de metanol, de amônia e também em processos de Fischer-Tropsch, na 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, reforma seca e oxidação parcial (LUCRÉDIO, 2007).

A reforma do metano com dióxido de carbono (reforma seca) produz mistura gasosa que contém H₂ e CO na proporção equimolar, fazendo das reservas de metano no mundo fonte de energia interessante que, combinado com o consumo de CO₂, pode levar a redução na contaminação do meio ambiente e do efeito estufa. Assim, os catalisadores são continuamente desenvolvidos para esta finalidade. No entanto, o coque é problema significante, especialmente para os metais de transição sólidos, tais como níquel (Ni) e cobalto (Co). A introdução do suporte catalítico no sistema de reação é boa medida para resolver esse problema, já que o suporte catalítico permite melhor dispersão de metais ativos em sua superfície (AW, CRNIVEC e PINTAR, 2014; BELLIDO e ASSAF, 2009).

Dentro deste contexto, esse trabalho apresenta a síntese, caracterização e testes catalíticos do catalisador NiAl e do catalisador 5Ni/NiAl modificado com metais alcalinos terrosos (Mg, Ca, Sr e Ba) aplicados na reforma seca do metano. Testou-se ainda, o efeito do teor de cátion alcalino e do método de preparação dos catalisadores. O objetivo desse trabalho foi desenvolver catalisadores com alta atividade e seletividade na reação de reforma seca do metano e diminuir a desativação do catalisador pela deposição de coque.

2- Revisão Bibliográfica

2.1- Produção de hidrogênio

O esgotamento do petróleo mostra a necessidade por recursos energéticos sustentáveis. Dentro desse contexto, o hidrogênio é uma alternativa de energia real aos atuais combustíveis fósseis. Ele produz energia limpa, visto que células eletroquímicas, na qual ele pode ser empregado, produzem energia elétrica e água. Desta forma, a produção de hidrogênio apresenta-se como processo de grande relevância, tanto do ponto de vista econômico, como social relacionado à qualidade de vida da população (ABREU, 2007; AW, CRNIVEC e PINTAR, 2014).

O gás natural é a mistura de hidrocarbonetos leves, que se encontra em estado gasoso em condições normais de temperatura e pressão. É composto principalmente por metano, cerca de 70 a 98%, mas contém também hidrocarbonetos mais pesados que vão desde etano até hexano, presentes em quantidades de até 16%. Além desses compostos, nitrogênio, dióxido de carbono, água e ácido sulfídrico também estão presentes no gás natural, que não possui composição química fixa, e a proporção de hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos pode variar amplamente, dependendo de sua origem (ARAÚJO, 2006; BERROCAL, 2009).

O metano, principal constituinte do gás natural, pode ser convertido através de duas rotas principais: direta e indireta, como mostrada na Figura 1. Na rota direta o metano reage com O₂ (ou outra espécie oxidante) para fornecer o produto desejado diretamente. Nesse caso as conversões e/ou seletividades costumam ser muito baixas para aplicações comerciais. A rota indireta envolve duas etapas: primeiro o metano é convertido em gás de síntese (mistura de H₂ e CO), que é posteriormente convertido em diversos produtos de maior valor agregado, por exemplo, a formação de compostos químicos valiosos por meio da síntese de Fischer-Tropsch, síntese de éter dimetil ou a produção de metanol, formaldeído e hidrocarbonetos líquidos, mais adequados ao transporte e armazenamento de energia do que a matéria-prima gasosa (ARAÚJO, 2006; DAMYANOVA, 2009; GARCÍA-VARGAS, 2014).



Figura 1: Rotas direta e indireta para a conversão do gás natural (ARAÚJO, 2006).

No Brasil, o gás natural ainda possui participação discreta na matriz energética. Em 1998, sua produção foi de 32 milhões de m³/dia, representando menos de 3% do consumo total de energia primária. Desse total, cerca de 40% era reinjetado nos poços das reservas associadas para aumentar a extração de petróleo e outra grande parte era queimada na boca-do-poço por falta de mercado. Entretanto, esse cenário está mudando e o aquecimento do mercado de gás natural é visível (ARAÚJO, 2006; BERROCAL, 2009; SOUZA, 2011).

Todas as previsões apontam para que o hidrogênio se torne o maior recurso energético no futuro. Nos últimos anos, cresceu o interesse na produção do mesmo, seja para o uso em células combustível ou ainda associado a monóxido de carbono, como gás de síntese, para obtenção de combustíveis sintéticos, que possuem alto valor agregado devido ao elevado número de cetano na fração diesel ou octano na fração nafta, e serem livres de enxofre (BERROCAL, 2009; SOUZA, 2011).

A maior exigência dos regulamentos ambientais está aumentando a demanda por hidrogênio em refinarias para produzir combustíveis com baixo índice de enxofre e com baixo conteúdo de aromáticos. O hidrogênio é considerado por muitos o combustível do futuro, com sua queima limpa, pois forma somente água (ALVES, 2005).

Para fazer frente a essa crescente demanda vários países no mundo estão desenvolvendo políticas nacionais de hidrogênio. Em 2003, o presidente

dos EUA anunciou a *Hydrogen Fuel Iniciative*, com o investimento de 1,2 bilhões de dólares nos anos subsequentes para acelerar a pesquisa sobre o tema. Dentro da mesma iniciativa, o programa nacional de hidrogênio, gerenciado pelo DOE (*Department of Energy*), fomenta pesquisas sobre tecnologias de produção do mesmo e inclui como meta que, em 2025, o hidrogênio contribua com 8-10% do mercado total de energia nos EUA (SOUZA, 2011).

No Brasil, coordenada pelo Ministério de Minas e Energia, foi concluída em 2004 a elaboração da Política Brasileira do Hidrogênio, que há como objetivo estruturar o mercado brasileiro para 2020. Esta política trata de vários temas, entre eles a produção e a logística da distribuição do hidrogênio (SOUZA, 2011).

Existem várias tecnologias associadas à produção de hidrogênio. Para a formação de gás de síntese requer-se razões entre H₂ e CO adequadas para os diferentes fins que sejam requeridos nas próximas etapas industriais, como síntese de Fischer-Tropsch, produção de metanol, etc. Estas diferentes razões de H₂/CO são obtidas através de três principais processos ou combinações deles: reforma a vapor de metano (RVM), oxidação parcial de metano (OPM) e reforma seca de metano (RSM) (ARAÚJO, 2006; ASSENSIOS e ASSAF, 2013; BELLIDO, 2008; BERROCAL, 2009; SOUZA, 2011).

2.2- Reforma a vapor de metano (RVM)

A reforma a vapor de metano é o processo comercial dominante para geração de hidrogênio e de gás de síntese (ABREU, 2007; ARAÚJO, 2006; BELLIDO, 2008; DANTAS, 2011).

A RVM consiste na reação catalítica de vapor de água e metano, a temperatura elevada, para formar H₂ e óxidos de carbono (reação fortemente endotérmica – Reação 2.1). Ainda ocorre a reação de deslocamento de água (Reação 2.2) em menor extensão, sendo essa exotérmica. Em alguns casos o CO_2 pode substituir a H₂O na reação e levar a diferente razão H₂/CO, via reforma seca do metano (Reação 2.3) (DANTAS, 2011; LUCREDIO, 2007; SOUZA, 2011; VASCONCELOS, 2006).

$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO; \ \Delta H = +206 \ kJ/mol$	(Reação 2.1)
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$; $\Delta H = -41 \ kJ/mol$	(Reação 2.2)
$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$; $\Delta H = +247 \text{ kJ/mol}$	(Reação 2.3)

A primeira reação (Reação 2.1) é a de reforma propriamente dita. Essa reação é altamente endotérmica, com expansão do número de moles, de modo que a reação é favorecida por temperatura elevada (700 °C a 800 °C) e pressão reduzida. Normalmente, essa reação é conduzida em presença de excesso de vapor. O objetivo básico, desse excesso, é impedir a formação de coque, e, além disso, ele desloca o equilíbrio da reação na direção da formação de produtos, aumentando o rendimento da reação (LUCREDIO, 2007; SOUZA, 2011; VASCONCELOS, 2006).

A segunda reação (Reação 2.2) é a de deslocamento (shift) gás-água. É levemente exotérmica e favorecida por baixas temperaturas, sendo insensível a variações de pressão. O excesso de vapor também desloca o equilíbrio na direção da formação de produtos. As duas reações ocorrem simultaneamente no reator de reforma, em temperaturas na faixa de 760 a 980°C. A composição do produto depende das condições do processo, inclusive da temperatura, da pressão, do excesso de vapor e da velocidade do gás através do leito do catalisador (que determina a velocidade com que o equilíbrio é aproximado). O produto típico contém aproximadamente 75% de H₂, 8% de CO e 15% de CO₂; o restante consiste em nitrogênio e em metano não convertido (LUCREDIO, 2007; SOUZA, 2011; VASCONCELOS, 2006).

O catalisador normalmente utilizado nas reações de reforma do metano é o níquel suportado em material inerte, geralmente alumina. Atualmente, os catalisadores industriais para a reforma a vapor de metano são constituídos por cerca de 10-25% de níquel sobre γ -alumina e as condições de operação industriais variam de 700-900 °C de temperatura e 5-40 bar de pressão, pois nestas condições, a reação é favorável, tanto do ponto de vista termodinâmico quanto cinético (ABREU, 2007).

O principal problema do processo de reforma a vapor do metano é a formação do coque na superfície do catalisador de níquel. Evitar condições que conduzam à deposição de carbono é particularmente importante, já que esse

pode causar obstrução dos poros e desativação do sítio ativo do catalisador (ARAÚJO, 2008; DANTAS, 2011).

A formação do carbono se dá na superfície do catalisador através 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, espécies estas que podem ser gaseificadas, miscibilizarem-se nos cristais metálicos ou serem encasulados à superfície. Esse carbono difunde-se através do metal, precipitando-se na interface metal-suporte, onde formará filamentos de carbono do tipo "whisker", que deslocam os cristais metálicos da superfície do catalisador, resultando mais tarde no desprendimento da partícula metálica do catalisador (ARAÚJO, 2008).

Existem muitas dificuldades em eliminar a formação de carbono sobre o catalisador, sendo realizados muitos esforços para diminuí-la. Atualmente, nas indústrias, contorna-se o problema através da alimentação de excesso de vapor, que retira o carbono. No entanto, existe a tendência a reduzir a razão de alimentação H_2O/CH_4 para diminuir-se 0 consumo de vapor e, consequentemente o de energia. Assim, é evidente a necessidade de desenvolvimento de catalisadores mais estáveis para o processo (ARAÚJO, 2008; DANTAS, 2011).

Estudo realizado sobre a cinética da reforma a vapor do metano e reforma do metano com CO₂ sobre catalisadores de ródio suportados em Al₂O₃ e ZrO₂ e catalisadores de níquel suportados sobre MgO encontrou resultados semelhantes para os catalisadores. Eles observaram que a velocidade de reação aumentava linearmente com o aumento da pressão parcial de metano na reação (5-450 kPa), na faixa de temperatura de 550-750 °C, todavia estas velocidades não foram influenciadas pelas pressões parciais de H₂O ou CO₂ (5-450 kPa). Também não foi observada influência devido às concentrações de CO ou H₂. Assim, a etapa cineticamente relevante é a ativação inicial da ligação C-H no CH₄ catalisada por interações com a fase ativa (WEI e IGLESIA, 2004).

A desvantagem da RVM é que ela proporciona rendimentos limitados de CO, tipicamente resultantes de razões de H₂/CO entre 3 e 16, que são inadequadas para a produção de combustíveis e produtos químicos por

Fischer-Tropsch e pela síntese do metanol. Assim, outras reações de reforma têm sido amplamente estudadas como alternativa para diminuir essa desvantagem e os custos energéticos dessa reação (ALBARAZI, GÁLVEZ e COSTA, 2015; DANTAS, 2011; EWBANK *et al.*, 2015).

2.3- Oxidação parcial de metano (OPM)

Nos últimos anos, tem havido crescente interesse pela reação de oxidação catalítica parcial de metano (*Catalytic Partial Oxidation*, CPO), a qual permite produzir gás de Fischer-Tropsch e para a produção de metanol (BERROCAL; 2009).

A OPM (Reação 2.4) é uma reação com alta atividade, seletividade e velocidade, curto tempo de residência e conduz a razão H₂:CO de 2:1. Esta reação opera a temperaturas em que nenhuma emissão de NO_x é produzida e é levemente exotérmica. Entretanto, o pequeno decréscimo na seletividade para CO pode levar à combustão completa do metano, reação altamente exotérmica. Essa reação pode gerar grande aumento da temperatura de reação, podendo chegar à formação de pontos quentes, com a consequente destruição do catalisador (BARBERO *et al.*, 2003; LUCRÉDIO, 2007).

$$CH_4 + 1/2 O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \Delta H = -35,5 \, kJ/mol$$
 (Reação 2.4)

Vários catalisadores têm se mostrado ativos para esta reação, entre eles catalisadores de metais nobres suportados, como Rh, Ru, Pd, Pt, e também catalisadores de níquel e cobalto suportados. Apesar da elevada atividade de catalisadores à base de metais nobres para a reação, o custo elevado de tais sistemas limita a sua aplicação industrial generalizada (BARBERO *et al.*, 2003; WANG e RUCKENSTEIN, 2001).

Estudo realizado por NAPOLITANO (2005) avaliou o efeito da temperatura de calcinação, redução e razão CH_4/O_2 no comportamento catalítico do NiO/ α -Al₂O₃ para OPM a 570–760 °C. Para razões CH_4/O_2 entre 1,3–1,7, ele observou o decréscimo na atividade inicial com o aumento da temperatura de calcinação, que foi atribuído a mudanças na concentração do Ni³⁺ superficial. Nesse estudo, observou-se também queda na atividade com o

aumento do tempo de reação. Os principais produtos obtidos nestas condições foram CO₂ e H₂O. Redução prévia a 650–750 °C causou aumento da atividade inicial de três ordens de magnitude. O autor atribuiu esse aumento à presença de Ni metálico que era revertido a NiO, dependendo das condições reacionais empregadas, levando ao decréscimo na atividade (NAPOLITANO, 2005).

Outro estudo descreveu as conversões praticamente completas de CH₄ e seletividade de CO de aproximadamente 95% a temperaturas pouco acima de 700 °C em catalisadores Ni/Al₂O₃, com funcionamento estável apenas quando excesso de oxigênio acima da estequiometria da reação (CH₄/O₂< 2) foi fornecido. Foi avaliado a OPM em vários óxidos perovskita reduzidos com H₂ e observou-se rápida desativação devido à formação de grandes quantidades de depósitos de carbono. Suportes básicos ou aditivos alcalinos e alcalinos terrosos têm sido usados para reduzir a deposição de carbono sobre catalisadores de Ni. Por exemplo, soluções sólidas NiO-MgO exibem boa estabilidade na reforma do CH₄ com CO₂ devido à sua forte basicidade e alta dispersão em Ni (BARBERO *et al.*, 2003).

Foi observado que os íons Ni²⁺/Ni³⁺ estabilizados por meio de reações de estado sólido em matrizes de óxido, mostram atividade elevada e estável em reações de OPM sob alta velocidade espacial e alta temperatura de reação. Isto se deve principalmente ao fato de que os íons de níquel são moderadamente reduzidos e pequenos grupos de Ni são formados. Já que a formação de coque requer grandes conjuntos de metal, a sua formação é evitada. Além disso, os aglomerados de metal permanecem parcialmente embutidos no suporte, o que retarda a aglomeração de partículas de metal (BARBERO *et al.*, 2003).

O processo de OPM possui algumas vantagens em relação à reforma a vapor. Entre elas pode ser citado o menor gasto energético, devido ao caráter exotérmico da reação, o que permite aproveitar o calor gerado no processo. Reatores com alta capacidade, menor volume e peso podem ser utilizados no futuro, oferecendo flexibilidade em relação à escala de produção, assim como resposta mais rápida as variações das condições de operação. A desvantagem deste processo é a necessidade de grandes quantidades de oxigênio continuamente, o que requer o investimento na construção de uma planta para a geração desse produto (BERROCAL; 2009).

2.4- Reforma seca de metano (RSM)

A produção de gás de síntese pela RSM tem atraído muita atenção, como alternativa ambientalmente interessante, que atende aos critérios da química verde e de proteção do meio ambiente, para a valorização do gás natural (ALBARAZI e GÁLVEZ; COSTA, 2015; DJEBARRI *et al.*, 2013; EWBANK *et al.*, 2015; TSYGANOK *et al.*, 2005).

A RSM emprega dois gases que são componentes principais de gases de efeito estufa, os converte em matéria-prima valiosa, o gás de síntese, e o faz de forma eficaz, porque todos os átomos dos reagentes se transformam em produtos da reação (ALBARAZI, GÁLVEZ e COSTA, 2015; DJEBARRI *et al.*, 2013; EWBANK *et al.*, 2015; TSYGANOK *et al.*, 2005).

A RSM ocorre quando o gás natural é reformado através de sua reação com o dióxido de carbono. É conhecido como reforma seca por não ter como fonte de alimentação o vapor d'água, apesar de poder tê-lo como produto através de reações paralelas e consecutivas. É o processo indicado para se usar o CO₂ sequestrado da atmosfera. Apresenta a vantagem de permitir a relação entre H₂/CO em torno da unidade. A reação de RSM (Reação 2.5) é endotérmica, requerendo grandes quantidades de energia (SOUZA, 2013).

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad \Delta H = 247 \text{ kJ/mol}$$
 (Reação 2.5)

Por outro lado, a reforma de metano com CO₂ também é acompanhada por algumas reações secundárias: a reação reversa de deslocamento de gáságua (Reação 2.6), a reação de Boudouard (Reação 2.7) e a decomposição de metano (Reação 2.8). A reação 2.6 consome H₂ e CO₂ para produzir CO adicional, sempre resultando na conversão mais elevada de CO₂ do que de CH₄. As reações 2.7 e 2.8 geram depósitos de carbono, que destroem as partículas de catalisador e bloqueiam o reator, o que conduz à desativação do catalisador. Considerando-se que a reação 2.7 é exotérmica enquanto a reação 2.8 é endotérmica, a reação 2.8 é mais favorecida a temperaturas mais elevadas de reação. A fim de se obter elevada conversão, a reação deve ser realizada a temperaturas muito altas (maiores que 750 °C). Portanto, a inibição da formação de coque a partir da decomposição de metano é de importância prática (ZHU *et al.*, 2008).

$H_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO \ \Delta H = -39,5 kJ/mol$	(Reação 2.6)
$2CO \rightarrow CO_2 + C \Delta H = -171 kJ/mol$	(Reação 2.7)
$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C \ \Delta H = 75 \ kJ/mol$	(Reação 2.8)

Se a reação 2.8 for mais rápida do que a taxa de remoção do carbono, existirá maior formação de coque, com consequente desativação do catalisador e bloqueio do reator pelo coque formado, impedindo a passagem dos reagentes (FERREIRA, 2010).

A reação 2.7 é favorecida por baixas temperaturas e, junto com a reação 2.8, pode ser geradora de carbono. Portanto, o catalisador adequado para esta reação de reforma seria aquele que não somente acelerasse e obtivesse alta conversão inicial na reação, mas também evitasse a formação de depósitos carbonáceos e de água (FERREIRA, 2010).

As vantagens da RSM com relação à RVM e à OPM são: a razão H_2/CO formada é próxima de 1:1, o que é indicado para a síntese de hidrocarbonetos líquidos e pode ser usada como fonte independente para produção de gás de síntese, com a condição de que alguma quantidade de agente oxidante, como por exemplo, O_2/H_2O , seja adicionada (KNOECHELMANN, 2011; SOUZA, 2013).

Por sua vez, as principais desvantagens estão relacionadas com a sua alta endotermicidade, que a faz requerer demanda intensiva de energia, tornando-a processo de elevado custo. Também, suas altas temperaturas reacionais podem provocar sinterização catalítica, mas o mais importante é a formação de coque, que pode provocar a desativação do catalisador (PINHEIRO *et al.*, 2009).

Possibilidades de ocorrência de pontos quentes no sistema conduzem à existência de modos operacionais não isotérmicos, podendo provocar danos ao sistema catalisador-reator. Limitações de transferência de massa e calor costumam implicar em gradientes de concentração e temperatura ao longo do reator. Operações seguras exigem controle de temperatura com dissipação de calor adequado (LÖWE, HESSEL e MUELLER, 2002).

A reforma seca tem ganhado muita importância, já que uma de suas reações permite o uso direto do biogás para a formação de hidrogênio, além de não requerer separação de CO₂ e melhorar a eficiência atômica (ou seja, ambos os átomos de carbono, seja do metano ou do dióxido de carbono, são incorporados ao produto) (KNOECHELMANN, 2011; SOUZA, 2013).

Avaliações com o sistema Ni/Al₂O₃ envolvendo a reforma seca do metano, resultaram em gases de síntese com reduzidas relações H₂/CO (menor que 1,0), mas evidenciando pequenas formações de coque. Igualmente, em pequenas quantidades, houve formações de aluminato de níquel e carbeto de níquel (FERREIRA-APARICIO, RODRÍGUEZ-RAMOS e GUERRERO-RUIZ, 1997).

Assim, a escolha da reação de conversão de metano em gás de síntese depende de onde se quer chegar. Nesse trabalho, a reação de reforma seca foi a escolhida, já que a razão H₂/CO formada é próxima a 1:1, o que é indicado para a síntese de hidrocarbonetos líquidos. Além disso, o seu gasto energético é menor que o da reforma a vapor em que existe consumo muito grande de vapor e, consequentemente de energia. A RVM também proporciona rendimentos limitados de CO, tipicamente resultantes de razões de H₂/CO entre 3 e 16, que são inadequadas para a produção de combustíveis e produtos químicos por Fischer-Tropsch e pela síntese do metanol. Ainda, para a RSM não há necessidade de investimento na construção de uma planta para geração de oxigênio, como para o caso da OPM. A RSM permite o uso direto do biogás para a formação de hidrogênio, além de não requerer separação de CO_2 e melhorar a eficiência atômica.

2.5- Catalisadores para a RSM

Foi relatado que os catalisadores à base de metais nobres (Rh, Ru, Ir e Pt) demonstram alta atividade na reforma com CO₂ e alta resistência à deposição de coque. Entretanto, esses catalisadores apresentam custo elevado e disponibilidade limitada. Os catalisadores à base de metais de transição, especialmente aqueles a base de níquel, apresentam atividade e seletividade comparável com catalisadores à base de metais nobres e têm sido empregados como bons substitutos, devido ao seu menor custo e maior disponibilidade. No entanto, sob condições de reforma, catalisadores de níquel tendem a formar aglomerados de Ni e de carbono não reativo que poderiam bloquear os poros dos catalisadores e encapsular os sítios ativos, o que leva a rápida desativação do catalisador (GARCÍA-DIEGUEZ *et al.*, 2010; ZHU *et al.*, 2008).

Visando a viabilidade econômica e aplicações industriais, pesquisadores em muitos laboratórios industriais e científicos estão focados na melhoria da atividade e estabilidade de Ni nos seguintes aspectos: alterar a natureza do suporte, escolher o suporte e o método de preparação do catalisador, além da adição de promotores. Catalisadores de Ni suportados em Al₂O₃ e SiO₂ têm sido amplamente investigados para a reforma seca de metano. Ni/Al₂O₃ e Ni/SiO₂ preparados por impregnação têm grandes conversões iniciais, mas são desativados com o tempo, devido à deposição de carbono ou sinterização (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014a; BELLIDO e ASSAF, 2009).

Uma das possíveis estratégias para minimizar a tendência à formação de carbono em catalisadores de Ni é a obtenção do catalisador de níquel com partículas muito pequenas de Ni, menos propensos à deposição de coque (DJEBARRI *et al.*, 2013; GARCÍA-VARGAS *et al.*, 2014).

A formação de carbono também pode ser reduzida ou suprimida controlando a reação cineticamente, usando metais e suportes adequados. É bem conhecido que metais nobres inibem a formação de coque, e o carbono obtido difere em natureza do que se formou em catalisadores de Ni. Além disso, foi relatado que pequenas quantidades de metais nobres podem promover a redutibilidade do metal base, tal como Ni, e estabilizar o seu grau de redução durante o processo catalítico (GARCÍA-DIEGUEZ *et al.*, 2010).

Muitos métodos de modificação têm sido estudados para melhorar o desempenho dos catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/SiO₂. Esses incluem diferentes métodos de preparação, pré-tratamentos e precursores ou adição de promotores de metal ou de óxidos para influenciar a basicidade e a acidez, a dispersão de Ni, e/ou a interação suporte-metal. Como ocorre facilmente a formação de carbono durante o processo de RSM, foi sugerido que o aumento da adsorção de CO₂ e ativação acelerariam a gaseificação dos átomos de carbono superficiais e retardariam a formação de carbono inativo (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014b).

Foi relatado que, quando o metal é suportado sobre o óxido metálico com forte basicidade de Lewis, a formação de carbono diminui. Assim, grande quantidade de materiais básicos foi testada para funcionar como suportes de catalisadores de Ni. Ao mesmo tempo, metais alcalinos e alcalinos terrosos suportando catalisadores de Ni também foram relatados extensivamente. Certa quantidade de óxido de metal alcalino-terroso MgO e CaO pode melhorar o desempenho do catalisador Ni/Al₂O₃ e Ni/SiO₂, devido à forte interação entre o suporte e o Ni; e a propriedade básica do óxido metálico que poderia diminuir a formação de carbono no processo de RSM (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014a; DAMYANOVA *et al.*, 2009; GARCÍA-DIEGUEZ *et al.*, 2010).

2.6- Suportes para o níquel

Catalisadores de níquel suportados são utilizados em reações industrialmente importantes para a produção de hidrogênio e gás de síntese utilizando-se hidrocarbonetos como matéria prima. A produção de tais catalisadores a baixo custo dá-lhes vantagem em relação aos de metais nobres suportados, embora o problema da formação de coque, que leva a desativação de catalisadores de níquel, seja frequentemente apontado (GARCÍA-DIÉGUEZ *et al.*, 2010; TSYGANOK *et al.*, 2003).

A estrutura da superfície e a acidez superficial afetam a deposição de carbono na RSM. Assim, controlando o tamanho dos conjuntos de metal e a acidez do suporte, é possível controlar a formação de carbono. Estudos mostram que, quando o metal é suportado sobre óxido metálico com forte basicidade de Lewis, a formação de carbono diminui (DAMYANOVA *et al.*, 2009; GARCÍA-DIEGUEZ *et al.*, 2010).

Além disso, 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 atividade catalítica e estabilidade. O suporte adequado deve ser capaz de melhorar a dispersão dos componentes ativos, e promover interações eficazes suporte-metal (GARCÍA-DIEGUEZ *et al.*, 2010).

Catalisadores de níquel suportados em γ -Al₂O₃ mostraram ser eficazes na reforma seca do metano, reforma a vapor do metano e hidrocarbonetos pesados, reações de hidrogenação, hidrogenólise e reações de aminação. A

natureza exata da espécie de níquel sobre a superfície da γ -Al₂O₃ afeta a atividade e seletividade durante a reforma seca do metano, e a identificação dos diferentes tipos de espécies de níquel é o foco de numerosos estudos (EWBANK *et al.*, 2015).

A natureza das espécies de níquel vai depender do método de preparação, da quantidade do metal, da morfologia do suporte, e da temperatura de calcinação. Além disso, a espécie de níquel pode mudar durante a redução do catalisador ou após exposição a condições de reação (EWBANK *et al.*, 2015).

Algumas das espécies superficiais de níquel comumente propostas são apresentadas na Figura 2.



Figura 2: Modelos propostos para a estrutura do níquel-alumina depois da calcinação (esquerda) e depois da redução (direita). (a) Partículas grandes e livres de NiO. (b) Partículas pequenas e livres de NiO. (c) Partículas grandes de NiAl (NiO fixo). (d) Partículas pequenas de NiAl (NiO fixo). (e) Modelo alternativo para a estrutura das partículas grandes de NiAl (NiO fixo) depois da redução (EWBANK *et al.*, 2015).

EWBANK *et al.* (2015) estudaram o catalisador de NiO/Al₂O₃ preparado por impregnação e descobriram que o NiO existe em duas formas, livre (Figura 2 a e b) e fixa (Figura 2 c e d). A forma livre refere-se ao níquel que existe na superfície do catalisador, como óxido de níquel. A ocorrência de óxido de níquel fixo está relacionada com a reação química entre a alumina e o óxido de níquel formando aluminato de níquel estequiométrico e não estequiométrico (NiAl). Foi proposto que com a temperatura de oxidação acima de 500 °C, partículas de NiO são cobertas por NiAl e, no caso de pequenas partículas de NiO fixas, o níquel forma NiAl superficial (Figura 2 c e d, respectivamente). Outro estudo de catalisadores de níquel suportados em alumina preparados por impregnação e co-precipitação mostrou que após a redução em hidrogênio, cristais metálicos de níquel foram cobertos por cascas de aluminatos porosos (Figura 2 e). A alta estabilidade de sinterização dos catalisadores nesse estudo foi devido ao NiAl cobrindo partículas de NiO fixos. Também foi encontrada que para catalisadores de níquel alumina preparados por impregnação, o níquel cataliticamente ativo existia tanto como cristais nus quanto como níquel encapsulado dentro de conchas porosas de aluminato não estequiométrico.

Catalisadores metálicos suportados com baixa quantidade, em massa, do metal têm a combinação desejada de utilização de metais eficazes e redução na formação de depósitos carbonosos. O níquel suportado em alumina é relatado como tendo atividade mais elevada do que o níquel suportado em outros óxidos, e esta é a indicação de que as interações metal-suporte influenciam crucialmente no desempenho catalítico de catalisadores de níquel. No entanto, um dos principais problemas com catalisadores Ni/Al₂O₃ com baixo teor de níquel é a formação de aluminato de níquel supostamente inativo. Na literatura, foram identificados diversos pontos críticos comuns com relação aos tipos de espécies de níquel presente na superfície de alumina. A oxidação a 500 °C forma aluminatos estequiométricos e não estequiométricos de níquel, e os teores de níquel abaixo de 1% em massa, produzem apenas NiAl superficial. No caso de teores de níquel ligeiramente mais elevadas (tal como 2% m/m), os diferentes tipos de sítios ativos (NiAl e NiO) deverão estar presentes (EWBANK *et al.*, 2015).

Para melhorar o desempenho catalítico para a RSM e minimizar a coqueificação do catalisador, várias condições podem ser modificadas, tais como: as características do suporte, o teor de metal, o método de preparação e a introdução de promotores na formulação do catalisador (ABREU, LUCRÉDIO e ASSAF, 2012).

2.7- Adição de metais alcalinos terrosos

Nos últimos anos, suportes modificados têm sido estudados, a fim de melhorar a estabilidade e resistência ao carbono de catalisadores de níquel, principalmente, pela adição de óxidos alcalinos e de lantanídeos. Muitos autores verificaram que a interação entre o metal e o suporte desempenha papel importante na atividade catalítica (BELLIDO e ASSAF, 2009).

A desativação de catalisadores de níquel por deposição de coque na superfície, durante as reações de RVM, OPM e RSM, pode ser atenuada usando-se óxidos de metais alcalinos terrosos (por exemplo, Mg, Ca, Sr e Ba), que são bases de Lewis fortes, como suportes catalíticos ou adicionando esses óxidos em suportes específicos, tais como Al₂O₃ ou SiO₂ (ASENCIOS e ASSAF, 2012).

Bases de Lewis são quaisquer substâncias que doam pares de elétrons não ligantes na reação química. As bases fortes de Lewis são aquelas que se dissociam muito, como por exemplo, os metais alcalinos e alcalinos terrosos (famílias IA e IIA da tabela periódica dos elementos) (ROH e JUN, 2008).

Os óxidos alcalinos e alcalinos terrosos podem ser utilizados como promotores de catalisadores heterogêneos tradicionais, uma vez que são facilmente acessíveis e possuem baixo custo. Estudos realizados mostraram a influência da adição de potássio em catalisadores de Ni/Al₂O₃ para a reação da RSM. Esse catalisador consegue atenuar o acúmulo de coque na superfície do catalisador durante a RSM, mas também produz diminuição na atividade catalítica. A adição de Na como promotor em catalisadores de Co/ZnO para a RVM foi também analisada e comparou-se o efeito de outros metais, visto que o Na como promotor têm atividade e seletividade maiores para produtos de reforma do que o catalisador Co/ZnO sem promotor (GARCÍA-VARGAS *et al.*, 2014).

Foram relatados também resultados positivos referentes ao óxido misto MgO-CaO com Ni em que a deposição de carbono foi evitada durante a reação RSM. A supressão da deposição do carbono foi atribuída à basicidade do óxido misto MgO-CaO. Outros autores sugeriram que a deposição de carbono é suprimida quando o metal é suportado sobre óxido de metal com forte basicidade de Lewis. Então, quanto maior a basicidade de Lewis do suporte,

maior é a capacidade do catalisador para quimissorver CO₂. Concentração mais elevada de CO₂ adsorvido é sugerida para reduzir a formação de carbono na Reação 2.7, deslocando as concentrações de equilíbrio (GARCÍA-VARGAS *et al.*, 2014).

2.8- Técnicas de síntese

As diversas técnicas de preparação de partículas metálicas encontradas na literatura conduzem à obtenção de materiais alternativos com diferentes propriedades catalíticas. Sendo assim, alguns dos parâmetros mais importantes a serem observados na escolha do método de síntese são aqueles que se direcionam ao melhor controle de área superficial, menor tamanho e forma das partículas e baixo grau de aglomeração (AMARAL, 2007).

Para realizar a síntese de catalisadores existem essencialmente três tipos diferentes de tecnologias sol-gel ou gel (KAKIHANA, 1996):

(1) sol-gel coloidal;

 (2) gel polimérico inorgânico derivado de compostos organometálicos;

(3) rotas de gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos.

A primeira, a chamada rota sol-gel coloidal, envolve a dispersão de partículas coloidais com diâmetros da ordem de 1-100 nm no meio líquido para formar o "sol" e esse fluido "sol" é convertido em "gel". A gelatinização, nesse caso, controla as interações eletrostáticas entre as partículas coloidais no sol. Nesta tecnologia, as interações interpartículas são interações físicas (KAKIHANA, 1996).

Já o segundo método, gel polimérico inorgânico, baseia-se na dissolução de compostos organometálicos no solvente apropriado, seguindo-se uma série de reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização para produzir gel com a rede inorgânica contínua (KAKIHANA, 1996).

Enquanto isso, o terceiro método, gel polimérico orgânico, baseia-se na formação da rede polimérica orgânica, que envolve a preparação da solução viscosa que é convertida em gel termoplástico, devido à concentração dessa solução. O objetivo é reduzir a mobilidade dos cátions distribuindo-os homogeneamente na cadeia polimérica. Exemplo representativo dessa abordagem do método é conhecido como método dos precursores poliméricos, método de Pechini ou método de polimerização (PECHINI, 1967).

O método de polimerização foi inicialmente desenvolvido para aplicações de materiais piezoelétricos e semicondutores. Estudos recentes aplicaram esse método para sintetizar catalisadores em uma etapa, incluindo o suporte e a fase ativa na mesma etapa. Essa inovação baseia-se na natureza química dos cátions que compõem o catalisador (aqueles que formarão o suporte e aqueles que formarão a fase ativa) (ASENCIOS e ASSAF, 2012; BELLIDO, 2008).

A síntese por polimerização em uma etapa baseia-se na formação do polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente na cadeia polimérica. Tal método consiste na formação do quelato entre agente quelante (por exemplo, o ácido cítrico) e o cátion metálico. Com a adição do etilenoglicol (agente polimerizante) ocorre a esterificação pela reação entre o quelato e poliálcool formando poliéster (AMARAL, 2007; PECHINI, 1967).

As reações de esterificação e poliesterificação ocorrem durante o aquecimento em temperaturas moderadas, havendo assim a formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água. O aquecimento da resina polimérica acima de 300 °C causa a quebra do polímero e a expansão da resina forma o que se denomina "puff". O "puff" ou resina expandida constitui-se de material semicarbonizado, portanto preto, mostrando reticulado macroscópico e frágil semelhante a espuma (COSTA *et al.*, 2007; LANFREDI *et al.*, 2005).

O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos e o tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada (COSTA *et al.*, 2007; LANFREDI *et al.*, 2005).

Na realização da síntese utilizando a metodologia de Polimerização em uma etapa o primeiro passo é preparar complexos de metal quelato estáveis, tais como complexos de metal em ácido cítrico. A maioria dos complexos de metal em ácido cítrico é solúvel e estável em mistura de etilenoglicol e água. Em alguns complexos, o ligante ocupa mais de uma posição de coordenação. Assim, mais de um átomo do ligante está coordenado ao metal central. Complexos possuindo essas estruturas cíclicas são denominados quelatos. Os quelatos são mais estáveis que complexos com ligantes monodentados, pois a dissociação desse tipo de complexo implica na ruptura de duas ligações ao invés de uma (AMARAL, 2007).

A esterificação do ácido cítrico, tanto livre quanto na forma de complexo, ocorre facilmente em temperaturas moderadas entre 100 e 150 °C, e o aquecimento prolongado da solução, com evaporação concomitante ao excesso de etilenoglicol, aponta a poliesterificação, criando o precursor de resina polimérica transparente (AMARAL, 2007).

Uma questão de vital importância é ter o precursor polimérico homogêneo com estequiometria adequada. Devido à alta estabilidade térmica dos complexos de metais em ácido cítrico, em temperaturas próximas de 130 °C, tais metais podem ser fixados na rede polimérica, enquanto conservam os índices estequiométricos iniciais dos íons dos metais na solução inicial. O princípio da rota de Polimerização em uma etapa, representado na Figura 3, consiste em obter o precursor de resina polimérica, sendo formado de moléculas de polímeros ligadas aleatoriamente ao longo das quais são uniformemente distribuídos (AMARAL, 2007).



Figura 3: Representação esquemática do método de polimerização (AMARAL, 2007).

O aquecimento da resina polimérica, acima de 300 °C causa a quebra do polímero. Apesar da termoplasticidade do polímero, acredita-se que a segregação menos organizada de vários cátions ocorreria durante a pirólise por causa da baixa mobilidade dos cátions em tais ligações de polímeros saturados (AMARAL, 2007).

Entre as vantagens do método de polimerização em uma etapa está o fato de ele preparar catalisadores com boa homogeneidade a nível molecular e com bom controle estequiométrico. As temperaturas requeridas são mais baixas do que no método convencional de mistura de óxidos, baixo custo e, ele permite a obtenção de pós com alta pureza. Esse método é utilizado com sucesso na obtenção de pós de diversos óxidos policatiônicos e também na obtenção de filmes finos. Aplicado a catalisadores heterogêneos, a polimerização em uma etapa permite o contato a nível atômico dos componentes catiônicos do catalisador, permitindo a formação de soluções sólidas do tipo Ni_xMg_(1-x)O₂, Ce_xZr_(1-x)O₂, Zr_xCa_(1-x)O₂, Zr_xLa_(1-y)O₂, espinélios do tipo NiAl₂O₄, CoAl₂O₄, perovskitas ZrTiO₃, LaCuO₃, ZrBaO₃, entre outros (AMARAL, 2007; COSTA *et al.*, 2007; PECHINI, 1967; BELLIDO, 2008).

Em função de sua natureza química, aqueles cátions que não tenham afinidade para a formação de soluções sólidas permanecerão em fases sólidas diferentes. Se os cátions não apresentarem afinidade química, não formarão soluções sólidas, como ocorre no caso do Zr⁺⁴ e o Ni⁺² ou Co⁺², ou se apresentarem solubilidade parcial, como no caso do Zr⁺⁴ com os cátions Mg⁺², Ca⁺², La⁺³, o excesso destes cátions originará o deslocamento do óxido diluente para fora da rede produzindo outra fase oxida (BELLIDO, 2008).

Cabe mencionar que a separação de fases ocorre durante a etapa de calcinação e decomposição lenta do precursor polimérico, o que permite a distribuição atomística das fases em questão. No caso em que os cátions tenham alta afinidade, espera-se que a formação da solução sólida ocorra em proporção estequiométrica (por exemplo, NiAl₂O₄, Ni_xMg_(1-x)O₂, Ce_xZr_(1-x)O₂,) e, a diferente estequiometria também levaria a formação de outra fase oxida por parte do cátion em excesso. Salienta-se que estas interações também dependem de outros parâmetros de síntese, como pH, temperatura e tempo de calcinação, entre outros (BELLIDO, 2008).
3- Objetivos

Preparar catalisadores com a fase espinélio NiAl e excesso de 5% de NiO, 5Ni/NiAl via método de polimerização em uma etapa.

Estudar a adição de metais alcalinos terrosos (Mg, Ca, Sr e Ba) em catalisadores 5Ni/NiAl e a síntese desses catalisadores via método de polimerização em uma etapa.

Analisar o efeito do teor de cátion alcalino nos catalisadores preparados via polimerização em uma etapa.

Verificar o efeito do método de preparação de catalisadores através da comparação entre os métodos de polimerização em uma etapa e a junção deste com o método de impregnação seca.

Caracterizar os catalisadores por Difratometria de Raios X (DRX), Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂), Determinação da Área Superficial Específica (Fisissorção de Nitrogênio), Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-vis DRS) e Dessorção com temperatura programada (TPD-CO₂).

Avaliar as conversões e formação de carbono não ativo desses catalisadores na reação de Reforma Seca do Metano.

Assim, visa-se preparar catalisadores estáveis com resistência à deposição de coque e que apresentem bom desempenho avaliado na RSM.

4- Metodologia Experimental

4.1- Síntese

Para a síntese dos catalisadores desse estudo utilizou-se o método de polimerização em uma etapa. Essa técnica é baseada no método desenvolvido por Pechini. Entretanto, a diferença dessa com outras técnicas de síntese, que impregnam a fase ativa sobre o suporte, é que nesse método aproveitam-se as afinidades químicas e as interações a nível atômico entre os cátions para desenvolver o suporte e a fase ativa em uma única etapa de síntese (BELLIDO, 2008).

Os reagentes utilizados pelo método de polimerização em uma etapa foram: nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂0); nitrato de alumínio (Al(NO₃)₃.9H₂O); nitrato de magnésio (Mg(NO₃)₂.6H₂0); nitrato de cálcio (Ca(NO₃)₂.4H₂0); nitrato de estrôncio (Sr(NO₃)₂); nitrato de bário (Ba(NO₃)₂); ácido cítrico (C₆H₈O₇.H₂O); etilenoglicol (HOCH₂CH₂OH) e hidróxido de amônio (NH₄OH), todos com elevada pureza.

Os catalisadores de níquel foram preparados adicionando a massa de nitrato de níquel necessária para formação do NiAl (suporte) e mais excesso de 5%.

A estequiometria, em mols, dos cátions alcalinos em relação aos cátions Al³⁺ foi de 1 mol de cátions alcalinos para cada 5 mols de cátions Al³⁺.

A estequiometria dos agentes quelantes em relação aos cátions foi de 3 mols de ácido cítrico para cada 1 mol de cátion metálico total. Já a razão entre ácido cítrico e etilenoglicol foi dada em porcentagem em massa, sendo a solução preparada com 60% de peso de ácido cítrico e 40% em peso de etilenoglicol, como pode ser visto no esquema da Figura 4.



Figura 4: Quantidades relativas de cada reagente adicionado para a realização da síntese, segundo a metodologia de polimerização em uma etapa.

Para testar a influência do teor do metal alcalino terroso bário na RSM variou-se a estequiometria, em mols, do bário em relação aos cátions Al³⁺ de 0,5, 2 e 3 mols de bário para cada 5 mols de cátions Al³⁺.

Seguindo-se a metodologia de polimerização em uma etapa, o ácido cítrico foi inicialmente dissolvido em água, posteriormente essa solução foi mantida a 60 °C e pH=9. Em seguida, adicionaram-se os nitratos de cátions metálicos dissolvidos em água. Essa solução ficou sobre agitação durante 10 minutos. Em seguida, acrescentou-se o etilenoglicol para formação do polímero e deixou-se a solução sobre agitação a 60 °C por 15 minutos. A solução formada foi deixada em banho de areia a 130 °C por 24 horas. Os próximos passos envolvem deixar o material na estufa a 100 °C por 12 horas e, calcinar na mufla a 700 °C por 2 horas sob taxa de aquecimento de 5 °C/minuto. Esse tratamento térmico é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada. Como pode ser observado no esquema da Figura 5.





Dessa forma foram sintetizados os seis catalisadores com as seguintes composições: NiAl₂O₄, que nesse trabalho será nomeado como NiAl, 5% de NiO em excesso suportado em NiAl₂O₄ (nomeado como 5Ni/NiAl), 5% NiO em excesso suportado em NiAl₂O₄ e promovido com 26% de MgO (porcentagem molar) (5Ni/NiAlMg), 5% NiO em excesso suportado em NiAl₂O₄ e promovido com 26% de CaO (5Ni/NiAlCa), 5% NiO em excesso suportado em NiAl₂O₄ e promovido com 26% de SrO (5Ni/NiAlSr) e 5% NiO em excesso suportado em NiAl₂O₄ e promovido com 26% de BaO (5Ni/NiAlBa).

Para testar a influência do teor do metal alcalino terroso bário na RSM variou-se a quantidade de bário adicionada. Foram preparados três catalisadores com concentrações molares de bário de 15%, 41% e 51% e esses catalisadores serão tratados como 5Ni/NiAl15Ba, 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba, respectivamente.

Além disso, para avaliar o efeito do método de preparação via polimerização em uma etapa, foram sintetizados três catalisadores com a mesma composição (5% NiO em excesso suportado em NiAl₂O₄ e promovido com 26% de BaO (5Ni/NiAlBa)), porém modificando-se a adição de níquel via método de impregnação seca, como se faz comumente na síntese de catalisadores. Para essa síntese via método de polimerização em uma etapa em junção com o método de impregnação a seco, realizou-se os passos citados anteriormente e após calcinação, adicionou-se via impregnação os 5% m/m em excesso de níquel. Esse catalisador será tratado como 5Ni/NiAlBa-Pl. Outro catalisador, em que os cátions Al³⁺ e Ba²⁺ foram preparados via polimerização em uma etapa e todo o teor de níquel adicionado via impregnação seca será nomeado como 5Ni/NiAlBa-I. Essas misturas formadas foram calcinadas a 700 °C por 2 horas.

A Tabela 1 mostra o resumo dos catalisadores sintetizados e as nomenclaturas que serão utilizadas nesse estudo.

24

Síntese via Método de polimerização em uma etapa	Síntese via Método de polimerização em uma etapa (Efeito do teor de Ba)	Síntese via polimerização em uma etapa e adição de níquel via impregnação (Efeito da síntese)
NiAl: catalisador preparado com NiO e Al ₂ O ₃ formando NiAl ₂ O ₄ .		
5Ni/NiAI: catalisador preparado com quantidade de NiO para formar NiAl ₂ O ₄ e 5% em excesso.		5Ni/NiAlBa: catalisador preparado
5Ni/NiAIMg: catalisador preparado como o 5Ni/NiAl e promovido com 26% de Ma.	5Ni/NiAl15Ba: catalisador preparado com uma porcentagem molar de 15% Ba.	com 26% Ba e sintetizado via método de polimerização em uma etapa.
5Ni/NiAlCa: catalisador preparado como o 5Ni/NiAl e promovido com	5Ni/NiAl41Ba: catalisador preparado com uma porcentagem molar de 41% Ba. 5Ni/NiAl51Ba: catalisador	5NI/NIAIBa-PI: catalisador preparado com 26% Ba e com 5% de excesso de NiO sintetizado via Impregnação Seca.
26% de Ca. 5Ni/NiAlSr: catalisador preparado como o 5Ni/NiAl e promovido com 26% de Sr.	preparado com uma porcentagem molar de 51% Ba.	5Ni/NiAlBa-I: catalisador preparado com 26% Ba e com todo NiO sintetizado via Impregnação Seca.
5Ni/NiAlBa: catalisador preparado como o 5Ni/NiAl e promovido com 26% de Ba.		

 Tabela 1: Catalisadores sintetizados nesse estudo.

4.2- Caracterizações

4.2.1. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X se aplica não somente à determinação da estrutura dos materiais como também à identificação de fases em amostra de material desconhecido, à análise quantitativa de fases, à determinação do tamanho de cristalitos e da cristalinidade do material. Pode ser aplicada ainda para medir a micro deformação e a tensão em peças de aço, para caracterizar substratos e depósitos metálicos em microeletrônica e para estudar a variação de propriedades dos materiais com temperatura, pressão e atmosfera (SCHMAL, 2011).

Na área de caracterização de catalisadores, a aplicação da difração exige atenção especial. Muitos catalisadores são formados por pequenas partículas de fase ativa suportadas em sólido poroso. Essas estruturas têm ordenamento espacial bem limitado. Nesses casos, o aspecto do padrão de difração de raios X para caracterizar catalisadores pode ir desde a simples identificação das fases por comparação com banco de dados de padrões de referência até a simulação e o refinamento de nanoestruturas (SCHMAL, 2011).

A produção de raios X no laboratório é feita pelos tubos de raios X. A alta tensão acelera elétrons emitidos pelo filamento de encontro ao alvo metálico (anodo) que pode ser de cobre, cobalto, cromo, ferro, molibdênio, prata ou tungstênio. Ao serem freados pelos átomos do alvo, esses elétrons emitem radiação. A radiação proveniente do tubo consiste em uma mistura de diferentes comprimentos de onda, e a distribuição destes depende da tensão aplicada no tubo (SCHMAL, 2011).

O dispositivo mais frequentemente utilizado para medidas de difração de raios X é o difratômetro de policristais ou difratômetro de pó. A amostra é disposta sob a forma de pó em um porta amostra e é submetida a um feixe monocromático de raios X, os quais interagem com os elétrons da rede cristalina, provocando várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas, como apresentado na Figura 6 (ANDRADE, 2007; SCHMAL, 2011).



Figura 6: Feixe de Raios X incidindo sobre a amostra e sendo refratados (ANDRADE, 2007).

As condições para que ocorra a interferência construtiva dos feixes espalhados pelos planos do cristal são descritas pela Lei de Bragg, dada pela Equação 4.1 (ANDRADE, 2007; SCHMAL, 2011).

$$n\lambda = 2dsen\theta$$
 (Equação 4.1)

Em que n é a ordem de reflexão (número inteiro), λ é o comprimento de raios X, d é a distância entre os planos e θ é o ângulo entre os raios X incidente e o plano de rede (ANDRADE, 2007).

O gráfico obtido pelo registro de intensidade em função de 2θ é denominado difratograma (SCHMAL, 2011).

Para as análises de DRX dos catalisadores foi utilizado o difratômetro da marca Rigaku, modelo miniflex 600, como mostrado na Figura 7, o qual operava com radiação K α do cobre (λ = 1,5405 nm), tensão de 40 kV e corrente de 15 mA. O ângulo 2 θ foi percorrido de 10° a 80° (lâmina de alto ângulo) e velocidade de 2 °/min. A identificação das fases foi feita por comparação com os dados do padrão JCPDS (JCPDS, 1994).



Figura 7: Difratômetro Rigaku, modelo miniflex 600, utilizado nos testes.

4.2.2. Redução com H₂ à Temperatura Programada (RTP-H₂)

Método bastante comum utilizado na caracterização de catalisadores é a redução à temperatura programada. Esse método consiste na passagem de gás redutor (normalmente H₂ diluído com inerte) pelo catalisador com aumento de temperatura programada. A taxa de redução é medida continuamente pela composição de gás de saída do reator. Dependendo da facilidade de redução dos componentes presentes no catalisador, um ou mais picos, representados pelo consumo de hidrogênio a cada temperatura, podem ser obtidos. Os resultados obtidos podem fornecer informações sobre o estado de oxidação, interações entre o metal óxido e o suporte, além de indicar a formação de ligas em catalisadores bimetálicos e parâmetros cinéticos. A interpretação dos perfis de redução limita-se à temperatura dos picos de redução, número de picos e consumo de gás redutor (SCHMAL, 2011).

Foi utilizada a mistura de composição gasosa 2% H_2 –98% Ar (v/v) a 30 mL.min⁻¹. A passagem dessa mistura de gases sobre a amostra com variação da temperatura a velocidade de aquecimento constante provoca a redução dos óxidos metálicos. Cada pico formado corresponde a um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido, caracterizado por uma temperatura de máximo de consumo de H_2 . A área sob o pico será proporcional à quantidade total de H_2 consumido na redução da espécie em questão. Com isso torna-se possível verificar o número de espécies oxidas formadas.

Os ensaios de RTP foram efetuados no equipamento da Termolab[®] com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) contendo detector de condutividade térmica, conectado ao computador para coleta de dados, conforme mostrado na Figura 8.



Figura 8: Equipamento Termolab[®] com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) contendo detector de condutividade térmica, conectado ao computador para coleta de dados.

No reator de quartzo com formato de "U", foi colocada pequena quantidade de lã de quartzo para formar o leito de sustentação. Esse leito tem a função de não permitir que o gás arraste a amostra. A amostra (100 mg) foi colocada sobre a lã. O sistema foi aquecido à taxa de 10 °C.min⁻¹ até atingir a temperatura de 1000 °C e permaneceu nessa temperatura por 10 minutos, sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ de H₂/Ar. O argônio foi utilizado como gás de referência. A água produzida é retida em um "trap".

Para a quantificação dos valores encontrados no RTP foram preparados padrões de CuO e NiO, que foram calcinados a temperatura de 600 °C (degrau de 10 °C.min⁻¹). Esses padrões foram utilizados para calcular o consumo de hidrogênio nos catalisadores. Há consumo equimolar de óxido e hidrogênio, segundo as reações representadas pelas Reações 4.2 e 4.3.

$$\begin{aligned} \mathcal{C}uO + \mathcal{H}_2 &\to \mathcal{C}u^0 + \mathcal{H}_2O \\ NiO + \mathcal{H}_2 &\to Ni^0 + \mathcal{H}_2O \end{aligned} \qquad (\text{Reação 4.2}) \\ (\text{Reação 4.3}) \end{aligned}$$

4.2.3. Determinação da área superficial específica (Fisissorção de N₂)

A área superficial específica pode influenciar na disponibilidade dos sítios ativos em catalisadores suportados. A adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos são controladas pelo formato e dimensão dos poros, e esses fenômenos podem interferir na seletividade da reação catalítica. A determinação da área superficial específica dos catalisadores baseia-se no volume de nitrogênio adsorvido necessário para formar uma monocamada na superfície a ser analisada. Esse volume pode ser calculado a partir do volume de gás adsorvido em diversas pressões relativas p/p₀, na temperatura do nitrogênio líquido (ANDRADE, 2007).

O modelo mais bem sucedido para determinação da área superficial específica foi proposto por Brunauer, Emmet e Teller e é conhecido como método BET. A principal mudança do modelo original, de Langmiur, é que permite a adsorção de moléculas em multicamadas. Porém, Gregg e Sing e outros admitem que o calor de adsorção varia, sendo maior na primeira camada do que nas demais, sendo o calor de adsorção igual ao calor latente de condensação. Partindo dessas hipóteses, Brunauer, Emmet e Teller deduziram a Equação 4.4 (SCHMAL, 2011).

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{c-1}{CV_m}(p/p_0)$$
 (Equação 4.4)

Na qual, p_0 é a pressão de saturação de N_2 líquido, V é o volume de N_2 adsorvido a pressão p/p₀, V_m é o volume de N_2 para cobrir a monocamada do adsorbato e C é a constante do sistema gás-sólido (SCHMAL, 2011).

Essa equação é representada por uma reta do tipo y = ax + b, colocando os pontos experimentais em um gráfico do tipo $\frac{p}{V(p_0-p)}$ versus p/p₀ pode ser construída a isoterma de adsorção. Os coeficientes angular e linear são dados por (SCHMAL, 2011):

$a = 1/cV_m$	(Equação 4.5)
$b = (c-1)/cV_m$	(Equação 4.6)
$c = 1/aV_m$	(Equação 4.7)

Logo, substituindo c na expressão de b e determinando o coeficiente linear b, obtém-se (SCHMAL, 2011):

$$V_m = 1/(a+b)$$
 (Equação 4.8)

Ou seja, o inverso da soma dos coeficientes angular e linear fornece o volume da monocamada do gás fissisorvido sobre o sólido (SCHMAL, 2011).

Através da linearização da equação BET, determina-se o volume V_m , que representa o volume de gás adsorvido por grama de sólido, necessário para a formação de uma monocamada completa sobre a superfície do sólido. O número de moléculas n necessário à formação da monocamada é dado por pela Equação 4.9 (SCHMAL, 2011):

$$n = V_m x (N_A / V_M)$$
 (Equação 4.9)

Em que, N_A é o numero de Avogadro, V_m é o volume da monocamada nas CNTP e V_M é o volume molar nas CNTP (SCHMAL, 2011).

Utilizando o Vm (cm³) obtido determina-se a área superficial específica (Sg) do catalisador através da Equação 4.10:

$$S_g = n. \sigma. V_m / M_a$$
 (Equação 4.10)

Em que, *n* é 6,023x10²³/ 22,414 (moléculas/cm³), σ é a área de cobertura de uma molécula de N₂ adsorvido (16Å) e M_a é a massa de amostra (g) (SCHMAL, 2011).

Essas equações são validas para a maioria dos casos e se enquadram dentro das isotermas II e IV, porem limitadas a pressões entre 0,05 e 0,3 (SCHMAL, 2011).

As medidas foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C) com o equipamento Quantachrome Corporation NOVA – 1200. A amostra era colocada em um porta amostra onde era tratada a vácuo e à temperatura de 190 °C por 2h para desgaseificação. Então, era transferida para a unidade de adsorção, em que o nitrogênio líquido entrava em contato com o porta amostra e a análise se iniciava com a passagem do gás nitrogênio dentro da

amostra, condensando. As pressões (P/P_0) foram variadas e o fenômeno de adsorção foi ocorrendo.

4.2.4. Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-vis DRS)

A técnica de caracterização ótica de absorção da radiação na região do ultravioleta (190-380 nm) e do visível (380-800 nm) é amplamente usada para caracterizar os catalisadores, em que a absorção de luz está diretamente relacionada com mudança no estado energético dos elétrons de valência que são promovidos de seu estado fundamental a estados de energia elevada. Uma vez que a absorção da radiação resulta da excitação dos elétrons participantes da reação química, os comprimentos de onda λ dos picos de absorção podem ser relacionados com os tipos de ligações das espécies em estudo (SCHMAL, 2011).

De maneira geral, o tempo que o elétron permanece no estado excitado é da ordem de 10⁻⁸ s, sendo que em seguida, o excesso de energia é emitido de forma radiativa (luminescência, fosforescência) ou de forma não radiativa (decaimento térmico). Neste trabalho, utilizou-se a espectroscopia de absorção (transmissão) UV-vis, cuja forma de relaxação é a não radiada, isto é, sem reemissão de luz (SCHMAL, 2011).

Em geral, os espectros de compostos de metais de transição d, em solução ou no estado sólido (policristalino) são constituídos por um conjunto de bandas fracas, geralmente largas situadas em valores altos de comprimentos de onda λ , entre 350-700 nm. Tais bandas são atribuídas a transições d-d. Por outro lado, em valores mais baixos de comprimentos de onda, geralmente <350 nm, são observadas bandas mais intensas, correspondentes a transições eletrônicas permitidas, ou seja, às bandas de transferência de carga. Essas bandas são muito importantes na caracterização de catalisadores sólidos, pois fornecem informações sobre as propriedades do sólido no "bulk", além de aspectos da superfície do catalisador, como vibrações e transições eletrônicas de moléculas adsorvidas e transições eletrônicas provenientes dos íons de metais de transição (SCHMAL, 2011; MAIA, 2007).

Os catalisadores, em sua maioria, são sólidos policristalinos puros ou incorporados em diferentes matrizes sólidas, possuindo geralmente, elevadas

áreas superficiais. Isto gera grandes perturbações nos espectros de absorção, advindas do espalhamento de luz. Tal fenômeno é mais pronunciado na região do infravermelho, visível e ultravioleta (ABREU, 2007).

O modo mais comum da amostra ser iluminada é por iluminação direta, que consiste na incidência de luz que atinge tanto a amostra quanto a referência. A luz espalhada pela amostra e pela referência é coletada por uma esfera de integração e detectada pelo detector de PbS (DRS) ou por uma fotomultiplicadora (visível e UV), que se encontra interfaceada ao software, o qual através de funções matemáticas correlaciona os dados da análise segundo a teoria de Schuster-Kubelka-Munk (SKM) demostrada na Equação 4.11 (SCHMAL, 2011; MAIA, 2007).

$$F_{SKM}(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = K/S$$
 (Equação 4.11)

Em que R∞ corresponde à reflexão difusa da amostra, uma das funções matemáticas desenvolvidas pelo software, e está relacionada a uma absorção aparente (K) e um coeficiente de espalhamento (S).

De acordo com essa teoria, o fluxo de luz incidente e espalhada é aproximado a dois fluxos perpendiculares à superfície da amostra, na forma de pó, porém em direções opostas, em que um deles é o fluxo de iluminação e o outro é o fluxo de luz difusivamente espalhada (SCHMAL, 2011; MAIA, 2007).

A função de remissão SKM relaciona a reflectância difusa da amostra compactada determinada experimentalmente para K e S. Na condição S, $F_{SKM}(R_{\infty}) \propto K$, e um gráfico de $F_{SKM}(R_{\infty})$ versus concentração de espécies absorvidas seria uma linha passando pela origem (SCHMAL, 2011; MAIA, 2007).

Essa relação linear pode ser usada para estudos quantitativos de amostras na forma de pó, estendida em camadas contendo íons metálicos uniformemente distribuídos em baixas concentrações. A função de remissão SKM depende fortemente do tamanho de partículas para absorbantes fracos, mas não para absorbantes fortes os quais absorbem quase todos os fótons incidentes (SCHMAL, 2011; MAIA, 2007).

As análises de UV-vis DRS foram realizadas no equipamento Cary 5G UV-Vis DRS Spectrophotometer Varian, na região de 200 a 700 nm. Para realização dos testes diluiu-se 30 mg de amostra em 80 mg de sulfato de bário. O branco foi feito com amostra de BaSO₄.

4.2.5. Dessorção com temperatura programada (TPD-CO₂)

A Dessorção com temperatura programada é uma técnica de caracterização superficial de catalisadores e serve para determinar qualitativa e quantitativamente as moléculas adsorvidas irreversivelmente sobre o catalisador, uma superfície sólida porosa ou não ou mesmo sobre cristais, e modelos cristalinos. Permite verificar a influência dos parâmetros sobre a molécula adsorvida e sobre a cinética do processo. Muitos trabalhos também a usam para determinar a formação de estados intermediários. Esses estados intermediários são difíceis de serem identificados (SCHMAL, 2011).

A aparelhagem utilizada é a unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas, devidamente calibrado. A variação da temperatura é linear com o decorrer do tempo. Identificam-se ou medem-se as moléculas dessorvidas com o aumento da temperatura. Se devidamente calibrado, podem ser calculas as respectivas composições ou frações molares. Obtém-se o perfil que representa a taxa de dessorção das moléculas em função da temperatura. Com esse perfil, pode-se identificar e quantificar os sítios superficiais, admitindo que uma molécula se adsorva sobre um átomo ou sítio da superfície, e que seja proporcional à força de adsorção que varia em função da temperatura (SCHMAL, 2011).

A análise de TPD-CO₂ tem por finalidade avaliar a interação e a força de adsorção entre a molécula e a superfície do catalisador. As propriedades básicas dos catalisadores podem ser medidas por essa técnica.

As medidas de TPD-CO₂ foram realizadas nas seguintes condições: inicialmente, as amostras foram ativadas mediante aumento linear de temperatura, com uma rampa de 10 °C.min⁻¹, até atingir-se 500 °C, sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ de H₂ puro e, permaneceram nessa temperatura por 3 horas. Em seguida, o fluxo de H₂ foi trocado por fluxo de He (30 mL.min⁻¹) e a temperatura elevada a 800 °C. Após esse procedimento de ativação, resfriou-se a amostra sob fluxo de He até a temperatura ambiente. Em seguida, fez-se a adsorção, substituindo o fluxo de He pelo fluxo de CO₂. Após completa adsorção, fez-se passar novamente o fluxo de He (50 mL.min⁻¹) para completa limpeza do CO₂ residual por uma hora. O TPD de CO₂ foi realizado em seguida, sob fluxo de He e aquecimento a taxa de 10 °C.min⁻¹ até 600 °C, mediante quantificação pelo espectrômetro de massas.

Todas as vazões de alimentação utilizadas durante os testes catalíticos foram controladas através do controlador de fluxo modelo 0254, marca Brooks[®] Instrument, instalado na entrada do reator. Os produtos das reações e reduções foram analisados pelo espectrômetro de massas, modelo Thermo Star GSD 320 T (Pfeiffer Vacuum[®]) acoplado na saída do reator, como mostrado na Figura 9.



Figura 9: Conjunto utilizado para a realização dos testes catalíticos: medidor de vazão, forno, espectrômetro de massas e computador.

4.3- Teste Catalítico

Antes da RSM, pesou-se 50 mg de catalisador que foi reduzido ("in situ") a vazão de H₂ puro de 30 mL.min⁻¹, da temperatura ambiente até 750 °C com taxa de aumento da temperatura de 10 °C.min⁻¹. A temperatura de 750 °C foi mantida durante uma hora.

Os ensaios de RSM foram realizados utilizando-se a razão CO_2 :CH₄ de 1:1 a temperatura de 750 °C por 6 horas. Foi utilizada alimentação de 25 mL.min⁻¹ de CH₄ e 25 mL.min⁻¹ de CO₂.

Os produtos resultantes da reação foram analisados no espectrômetro de massas. A Figura 10 mostra o esquema dos testes realizados.



Figura 10: Testes que foram realizados com as respectivas condições de operação. Massa de amostra utilizada: 50 mg.

Os equipamentos utilizados para medir as vazões de alimentação e analisar os produtos das reações e reduções foram os mesmos representados na Figura 9.

4.4- Quantificação do Coque

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

Para quantificação do coque, deixou-se o reator resfriar naturalmente e após esse resfriamento outra reação de redução foi realizada, nas condições: rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ da temperatura ambiente até 1000 °C com vazão de 10 mL.min⁻¹ (10% de H₂ e 90% de gás inerte, N₂).

Com o auxílio do espectrômetro de massas, foi realizada a leitura do gás produzido. As áreas medidas sob os picos representam o consumo de hidrogênio para a formação de CH₄ na reação de carburação e pode ser usada para se comparar o número de moles de carbono removidos do catalisador. Assim, quanto maior for a área, maior quantidade de coque foi formada durante a reação (CHRISTOFOLETTI, ASSAF e ASSAF, 2005).

5- Resultados e Discussão

5.1- Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de DRX dos catalisadores são apresentados na Figura 11.





Para análise dos resultados de DRX e identificação dos picos relativos a cada óxido foi utilizado o banco de dados JCPDS para espécies sólidas (JCPDS, 1994). Também foi realizado o DRX da γ -Al₂O₃ e este apresentou picos em 2 θ igual a 37°, 45° e 66°.

A Figura 11 mostra o DRX dos catalisadores NiAl e 5Ni/NiAlX, X= 0, Mg, Ca, Sr e Ba. Comparando-se os resultados com o banco de dados é possível observar picos referentes a γ -Al₂O₃ em 2 θ igual a 37°, 45° e 66°, ao NiO em 2 θ igual a 37°, 43°, 63° e 75° (JCPDS 78-0643) e os picos referentes ao NiAl em 2 θ são 19°, 37°, 45°, 59° e 65° (JCPDS 78-1601). Os picos referentes a essas espécies estão presentes em todos os catalisadores sintetizados (JCPDS, 1994; MAIA *et al.*, 2007). A análise por difratometria de raios X foi realizada para investigar as fases cristalinas presentes nas amostras. Os padrões de DRX de NiAl e 5Ni/NiAl com e sem promotores são apresentados na Figura 11. Pode-se observar que todos os catalisadores têm estrutura cristalina e, que com a adição de promotores alcalino-terrosos (MgO, CaO, SrO e BaO) nos catalisadores, poucos picos de difração adicionais podem ser claramente observados (apenas MgAl₂O₄ e Sr₃Al₄O₉.2H₂O). Nos DRX apresentados não são observados picos referentes às fases CaAl₂O₄, SrAl₂O₄ e BaAl₂O₄. Esse resultado pode indicar que todos esses promotores foram altamente dispersos sobre o suporte do catalisador, podendo não ser detectado por análise de DRX (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014b).

Foram observados três picos de intensidade elevada em todos os catalisadores. Esses picos são referentes ao NiO em 2 θ igual a 43° e 63° e se sobrepõem em 2 θ igual a 37°, referente ao NiO, ao NiAl₂O₄ e a γ -Al₂O₃ (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014b).

Na Figura 11 pode ser observada a relação entre a formação de fases sólidas e o raio iônico. É possível observar que à medida que o raio atômico do cátion alcalino aumenta, menor quantidade de fase cristalina é formada. Na Tabela 2, observa-se que os cátions de Mg (0,065 nm) apresentam tamanho semelhante aos do Al (0,050 nm) e do Ni (0,069 nm). Isso faz com que não haja interferência na cristalização dos mesmos, o que permite que os íons Mg²⁺ penetrem também na rede cristalina e formem o MgAl₂O₄. No caso do cátion de bário, que possui raio atômico muito grande, há interferência na cristalização das fases sólidas, o que faz com que o catalisador seja menos cristalino (MIERCCZYNSKY *et al.*, 2015; GOKON *et al.*, 2010).

Metal	Raio Iônico (nm)
Al	0,050
Mg	0,065
Ni	0,069
Ca	0,099
Sr	0,113
Ва	0,135

 Tabela 2: Raio iônico dos metais.

Fonte: LENNTECH, 2016.

A temperatura de calcinação também é fator muito importante na formação das fases sólidas dos catalisadores. Em casos em que o raio atômico do cátion adicionado é muito grande em relação ao da alumina e do NiO, é necessário que se atinja altas temperaturas, da ordem de 1000 °C, assim como o tempo de exposição, para que essas espécies consigam penetrar na rede cristalina (MIERCCZYNSKY *et al.*, 2015; GOKON *et al.*, 2010).

No difratograma do catalisador 5Ni/NiAlMg (Figura 11) é observado a presença de MgAl₂O₄. Esse composto é formado em temperaturas a partir de 600 °C. Esse composto não necessita de temperaturas muito altas para a sua formação, devido à alta afinidade do magnésio em tamanho às estruturas da alumina e do NiO. Assim, constata-se que o cátion de magnésio apresenta maior afinidade eletrônica e termodinâmica com a γ -Al₂O₃, já que a temperatura de calcinação de 700 °C foi suficiente para que o cátion penetrasse na rede da alumina (GOKON *et al.*, 2010).

Na Figura 11, no difratograma do catalisador 5Ni/NiAlCa, não são observados picos referentes ao composto CaAl₂O₄. Dados da literatura mostram que, mesmo após várias horas de calcinação em temperaturas de até 850 °C, ainda não há formação do CaAl₂O₄. Nessa temperatura, a energia de ativação térmica não é suficiente para conduzir à formação do composto CaAl₂O₄. Após atingir a temperatura de 1100 °C inicia-se a difusão do íon Ca²⁺ dos agregados das fases de transição que reagem e formam a fase homogênea de monoaluminato de cálcio. A formação dessa fase é finalizada em temperaturas por volta de 1300 °C (SHIRI *et al.*, 2013).

Estudos de SHIRI *et al.* (2013) mostram que a fase transitória de aluminato de cálcio, $Ca_{12}AI_{14}O_{33}$, é formada depois da calcinação na temperatura de 900 °C. Essa fase possui tamanho de cristal da ordem de mícron e é formada através do contato de pequenos aglomerados de CaO e alumina. Entretanto, nenhuma fase $CaAI_2O_4$ é formada a temperatura de 900 °C.

Através da Figura 11, no difratograma do catalisador 5Ni/NiAlSr, é possível observar a presença do composto hidratado de Sr, o Sr₃Al₄O₉.2H₂O. MIERCCZYNSKY *et al.* (2015) mostram resultados de DRX do óxido binário (Al₂O₃)(SrO) calcinados a 600 °C que confirma a formação das fases Sr₃Al₂O₆, Sr₃Al₄O₉.2H₂O e em menor quantidade da estrutura espinélio SrAl₂O₄. Com o

39

aumento da temperatura de calcinação para 900 °C ocorre a cristalização da fase espinélio e desaparecem picos referentes as outras fases. O aumento da temperatura de calcinação para 1200 °C causa a decomposição da estrutura espinélio e a criação da nova fase SrAl₁₂O₁₉.

No difratograma do catalisador 5Ni/NiAlBa (Figura 11) não foram observados picos referentes à fase BaAl₂O₄. Os resultados obtidos por PIACENTINI *et al.* (2005) e SZAILER *et al.* (2006) indicam a formação dessa fase sólida apenas em temperaturas maiores que 800 °C. Esse foi o catalisador que apresentou menor cristalinidade, o que foi atribuído ao seu maior raio atômico. Isso se deve ao fato de o maior raio atômico dificultar a penetração das espécies na rede cristalina.

Estudo realizado por SZAILER *et al.* (2006) com amostras de BaO/Al₂O₃ com composições de 2%, 8% e 20% (em massa) calcinadas durante 2 horas a temperaturas entre 500 °C e 1000 °C mostrou resultados que revelam que após a calcinação a 500 °C nenhuma fase contendo Ba pode ser observada em composições de BaO entre 2% e 20%. SZAILER *et al.* (2006) e PIACENTINI *et al.* (2005) sugeriram que em composições abaixo de 16,7% m/m de BaO, a fase contendo Ba é amorfa a qualquer temperatura de calcinação. Utilizando difratometria de raios X sincrotron eles observaram que a amostra de 20% de BaO/Al₂O₃ contém picos de difração para a fase BaO nano-particular com tamanho médio de partículas de 5 nm. O aumento da temperatura de calcinação não leva a alterações nos padrões de difração para as amostras de 2% e 8%.

Além disso, segundo os difratogramas de Raios X constata-se que para os cátions Ca, Sr e Ba penetrarem na rede cristalina e formarem as espécies espinélios CaAl₂O₄, SrAl₂O₄ e BaAl₂O₄, respectivamente, é necessário a aplicação de maiores temperaturas de calcinação.

Na Tabela 3 são apresentados os valores obtidos para os diâmetros médios dos cristalitos calculados a partir da Equação de Scherrer. Esses diâmetros médios foram calculados com relação ao pico referente ao NiO em 2θ =63°. O pico a 43° é o maior pico de NiO, entretanto, esse pico pode apresentar interferência dos picos da γ -Al₂O₃ e NiAl a 45°.

Catalisador	Diâmetro Médio de Partícula (nm)
NiAl	4,03
5Ni/NiAl	3,93
5Ni/NiAlMg	3,98
5Ni/NiAlCa	3,89
5Ni/NiAlSr	1,70
5Ni/NiAlBa	1,51

Tabela 3: Diâmetro médio dos cristalitos de NiO para os catalisadores NiAl e5Ni/NiAIX, X= 0, Mg, Ca, Sr e Ba.

Condições de operação: $2\theta = 10^{\circ}$ a $2\theta = 80^{\circ}$, velocidade 2 °/min.

A ordem crescente do tamanho dos cristalitos de NiO foi: 5Ni/NiAlBa < 5Ni/NiAlSr < 5Ni/NiAlCa ~ 5Ni/NiAl ~ 5Ni/NiAlMg ~ NiAl. A partir da análise da Tabela 3, nota-se que o catalisador 5Ni/NiAlBa apresentou os menores cristalitos de NiO (1,71 nm) e o catalisador NiAl foi o que apresentou os maiores cristalitos de níquel (4,03 nm).

Nota-se que a adição de promotores reduz os diâmetros médios dos cristalitos de NiO, devido ao enchimento dos poros do suporte do catalisador. Além disso, segundo dados da literatura a adição desses promotores também diminui a área superficial e o volume de poro (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014ab).

Como pode ser visualizado nas Tabelas 2 e 3, com a adição dos metais alcalinos terrosos, o diâmetro médio das partículas fica menor, ou seja, quanto maior for o raio iônico dos metais adicionados, menor o diâmetro médio das partículas. Entretanto, o magnésio não segue essa proporcionalidade. Isso pode ter ocorrido porque o magnésio possui raio iônico bem próximo ao do alumínio e do níquel e, dessa forma, a espécie MgAl₂O₄ é formada, devido à afinidade do magnésio em tamanho às estruturas da alumina e do NiO. Essa é a única espécie sólida que foi formada e identificada no DRX. A formação dessa espécie pode ter causado o aumento do diâmetro médio das partículas (GOKON *et al.*, 2010).

Para testar a influência do teor do metal alcalino terroso bário na síntese via polimerização em uma etapa e na RSM variou-se a concentração de bário de 15%, 41% e 51% e esses catalisadores são tratados como 5Ni/NiAl15Ba, 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba, respectivamente.

Os difratogramas de DRX desses catalisadores são apresentados na Figura 12.



Figura 12: Resultados de DRX dos catalisadores 5Ni/NiAl15Ba, 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba. Condições de operação: 2θ =10° a 2θ =80°, velocidade 2 °/min.

Ao compararem-se os resultados de DRX da Figura 12 com o banco de dados é possível observar picos referentes a γ -Al₂O₃ em 2 θ igual a 37° e 45°, ao NiO em 2 θ igual a 37°, 43°, 63° e 75° (JCPDS 78-0643) e os picos referentes ao NiAl em 2 θ são 37° e 45° (JCPDS 78-1601) para o catalisador 5Ni/NiAl15Ba. Para os catalisadores 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba apenas um pico a 43° referente ao NiO pode ser claramente identificado (JCPDS, 1994).

Na Figura 12 não foi observado picos referentes à fase BaAl₂O₄. Como já foi discutido anteriormente, resultados de experimentos indicam a formação dessa fase sólida apenas em temperaturas de calcinação maiores que 800 °C (PIACENTINI et al., 2005; SZAILER et al., 2006).

De acordo com os dados apresentados na Figura 12 pode-se constatar que com o aumento da quantidade de bário presente nos catalisadores, a cristalinidade desses é cada vez menor e menos picos podem ser observados. Isso ocorre porque quando o número de sítios básicos é excessivo, o CO₂ do ambiente é adsorvido e cobre os sítios ativos de Ni do catalisador e, dessa maneira, eles não podem ser claramente observados no DRX (XU, SONG e CHOU, 2011).

Na Tabela 4 são apresentados os valores obtidos para os diâmetros médios dos cristalitos de NiO calculados a partir da Equação de Scherrer. Como os catalisadores 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba não apresentam o pico a 63°, calculou-se os diâmetros médios dos cristalitos para o pico de NiO a 43°. Entretanto, vale ressaltar que esse pico pode apresentar interferência dos picos da γ -Al₂O₃ e NiAl a 45°, principalmente no catalisador 5Ni/NiAl15Ba.

Tabela 4: Diâmetro médio dos cristalitos de NiO para os catalisadores5Ni/NiAl15Ba, 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba.

Catalisador	Diâmetro Médio de Partícula (nm)
5Ni/NiAl15Ba	2,60
5Ni/NiAl41Ba	3,47
5Ni/NiAl51Ba	5,21
Condiçãos do oporas	x^{2} o: $24-10^{\circ}$ o $24-80^{\circ}$ volocidado 2° /min

Condições de operação: $2\theta = 10^{\circ}$ a $2\theta = 80^{\circ}$, velocidade 2 °/min.

A partir da análise da Tabela 4, nota-se que só o catalisador 5Ni/NiAl15Ba apresentou cristalitos de NiO (2,60 nm). Nos outros catalisadores, com maior teor de bário, o pico do NiO se faz imperceptível e pode estar ao nível do ruído do equipamento.

Esse comportamento é devido à presença do bário, que ocupa grande volume no catalisador e pode estar dificultando a sinterização das partículas de NiO. Segundo RUCKENSTEIN E PULVERMACHER (1975) a sinterização por migração de cristalitos é seguida por suas colisões e fusão em cristalitos maiores. Por outro lado, WYNBLATT e GJOSTEIN (1975) sugerem que a migração de cristalitos é restrita energeticamente para cristalitos menores a 5 nm de diâmetro. Eles também relataram que na etapa inicial, cristalitos metálicos bastante dispersos podem sinterizar, entretanto, depois de formar cristalitos maiores este processo é desfavorecido. FLYNN e WANKE (1974) propuseram que a sinterização ocorre por transporte na superfície de espécies atômicas ou moleculares, as quais colidem entre elas, e são capturadas por um segundo grande cristalito estacionário. O processo global resulta no

crescimento de cristalitos maiores graças aos cristalitos menores. O potencial que controla o transporte molecular é a minimização da energia livre na superfície.

MCVICKER, GARTEN e BAKER (1978) sugerem que a sinterização sob atmosfera oxidante ocorre por migração de partículas atômicas ou cristalitos e, que essa sinterização pode ser suprimida ou eliminada por um "trap" químico presente na superfície do suporte. Essa teoria foi demonstrada na migração de irídio suportado em alumina, em que óxidos alcalino-terrosos (Ca, Sr e Ba) fazem o papel do trap químico, que impede sua sinterização. No mesmo estudo, eles demostram que a estabilização da área metálica depende do teor dos óxidos alcalinos terrosos. No caso do BaO na alumina, esta estabilização da área metálica não ocorre até que a acidez da alumina seja neutralizada pelo teor de BaO. Essa afirmação é reforçada em catalisadores de Ir/SiO₂ em que a estabilização ocorre com menores teores de BaO, devido a menor acidez do SiO₂.

Assim, o incremento do teor de bário nos catalisadores sintetizados nesse estudo limita a migração das partículas de níquel, evitando sua sinterização, razão pela qual não é possível observar picos de cristalitos de níquel nos catalisadores com alto teor de bário.

Para testar a influência do método de síntese utilizou-se a síntese via método de polimerização em uma etapa em junção com o método de impregnação a seco. Dessa forma, foram preparados os catalisadores 5Ni/NiAlBa, um pela síntese via método de polimerização em uma etapa, com os cátions Ba, Al e Ni, de tal forma que o Ni presente forme espinélio com o Al, e, adicionando-se o excesso de NiO via Impregnação Seca (5Ni/NiAlBa-PI). O outro foi preparado pela síntese via método de polimerização em uma etapa dos cátions Ba e Al, exceto todo o NiO que foi depositado via Impregnação Seca (5Ni/NiAlBa-I), de tal forma que todos os catalisadores tenham a mesma composição. Os resultados encontrados para esses catalisadores foram comparados com os do catalisador preparado apenas pelo método de polimerização em uma etapa (5Ni/NiAlBa).

Esse teste tem como objetivo mostrar a eficiência do método de preparação de catalisadores via polimerização em uma etapa e a razão pela qual ele foi escolhido nesse estudo.

44

Os difratogramas de DRX desses catalisadores são apresentados na Figura 13.



Figura 13: Resultados de DRX dos catalisadores 5Ni/NiAlBa, 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa-I. Condições de operação: 2θ =10° a 2θ =80°, velocidade 2 °/min.

Comparando-se os resultados de DRX da Figura 13 com o banco de dados é possível observar picos referentes a γ -Al₂O₃ em 2 θ igual a 37° e 45°, ao NiO em 2 θ igual a 37°, 43° e 63° (JCPDS 78-0643) e os picos referentes ao NiAI em 2 θ são 37° e 45° (JCPDS 78-1601) para o catalisador 5Ni/NiAIBa. Para os catalisadores 5Ni/NiAIBa-PI e 5Ni/NiAIBa-I apenas o pico do NiO a 43° pode ser claramente identificado (JCPDS, 1994).

Na Figura 13 não foi observado picos referentes à fase BaAl₂O₄. Como já discutido anteriormente, para os cátions de Ba penetrarem na rede cristalina e formarem a espécie BaAl₂O₄ é necessário a aplicação de maiores temperaturas de calcinação (PIACENTINI et al., 2005; SZAILER et al., 2006).

De acordo com os dados apresentados na Figura 13, pode-se constatar que para o catalisador 5Ni/NiAlBa foi possível identificar, via DRX, maior quantidade de compostos. A cristalinidade desse catalisador preparado apenas via método de polimerização em uma etapa é maior do que a dos catalisadores preparados com o método de polimerização em uma etapa em junção com o método de impregnação seca. O catalisador em que todo o NiO foi preparado por impregnação seca, 5Ni/NiAlBa-I, foi o que apresentou a menor cristalinidade em comparação com os demais.

Na Tabela 5 são apresentados os valores obtidos para os diâmetros médios dos cristalitos calculados a partir da Equação de Scherrer. Esses diâmetros médios foram calculados com relação pico do NiO em 2θ =43°.

Tabela 5: Diâmetro médio dos cristalitos de NiO para os catalisadores5Ni/NiAlBa, 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa-I.

Catalisador	Diâmetro Médio de Partícula (nm)
5Ni/NiAlBa	-
5Ni/NiAlBa-Pl	5,11
5Ni/NiAlBa-l	5,69
Condições de operaç	$20 \cdot 20 - 10^{\circ}$ a $20 - 80^{\circ}$ velocidade 2 $^{\circ}$ /min

Condições de operação: $2\theta = 10^{\circ}$ a $2\theta = 80^{\circ}$, velocidade 2 °/min.

Não foi possível calcular o tamanho de partícula do catalisador 5Ni/NiAlBa, já que esse pode estar sobreposto aos picos da γ -Al₂O₃ e do NiAl₂O₄. Aproximação via método de Rietlved poderia ser feita para simular as fases presentes e poder assim aproximar esta medida. Os catalisadores 5Ni/NiAlBa-I e 5Ni/NiAlBa-PI apresentam tamanhos de cristalitos próximos ao do NiO, porém neles não são observados picos referentes a γ -Al₂O₃ ou ao NiAl₂O₄.

No caso do catalisador 5Ni/NiAlBa-PI, a presença do cátion Ba^{+2} pode interferir na difusão do Ni⁺² para formar o espinélio NiAl₂O₄ e, dessa forma, evitar a sinterização desse. Já no catalisador 5Ni/NiAlBa-I, em que o níquel foi totalmente adicionado via impregnação sobre o suporte de γ -Al₂O₃-BaO, a formação do espinélio NiAl₂O₄ pode ser dificultada pela presença do bário no suporte. Assim, como todo o níquel foi depositado posteriormente, por impregnação, a presença do bário no suporte limita sua sinterização, pelos mecanismos discutidos previamente.

Nos catalisadores 5Ni/NiAlBa-I e 5Ni/NiAlBa-PI, em que o níquel foi adicionado total ou parcialmente via impregnação, sugere-se que o teor de bário é suficiente para influenciar a sinterização do NiO, obtendo-se, dessa forma, tamanhos de partícula de NiO similares. Entretanto, no catalisador

5Ni/NiAlBa, em que a totalidade dos cátions foi adicionada por polimerização, sugere-se que há maior possibilidade de interação entre os cátions Ni⁺² e Al⁺³. Deve-se relembrar também que existe excesso de Ni⁺² que facilita a formação do NiAl₂O₄ e, portanto, a tendência a aglomerar e cristalizar, sendo esse detectável por DRX.

5.2- Redução com H₂ à Temperatura Programada (RTP-H₂)

A redução com H_2 à temperatura programada (RTP- H_2) permite determinar as fases redutíveis do material. Os perfis obtidos por esta técnica apresentam uma série de picos, em que cada pico representa um processo de redução de uma determinada espécie oxidada (SCHMAL, 2011).

A Figura 14 apresenta os perfis de RTP dos catalisadores sintetizados via polimerização em uma etapa e promovidos com cátions alcalinos terrosos. Os gráficos de cada catalisador individual e mostrando as deconvoluções de cada pico encontram-se no Anexo.



Figura 14: Perfis de RTP dos catalisadores NiAl e 5Ni/NiAlX, X= 0, Mg, Ca, Sr e Ba. Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e de argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.

Observa-se que todos os perfis têm temperaturas de redução acima de 500 °C, temperatura na qual o NiO deveria estar reduzido. A redução do NiO em altas temperaturas é devido ao fato de a interação do Ni com a alumina ter

formado a solução sólida do tipo espinélio, NiAl, de difícil redução (PARMALIANA *et al.*, 1990; SILVA *et al.*, 2013).

Analisando os perfis de redução dos catalisadores, observa-se que, em geral, ocorre a formação de três picos. O primeiro pico de redução a cerca de 600 °C é atribuído a espécies NiO com menor interação com o suporte. O segundo pico de redução a temperaturas entre 750-850 °C é atribuído à espécie NiO que interage fortemente com o suporte ou na forma de bulk e o último pico, localizado a temperaturas acima de 850 °C, é atribuído à redução do NiAl₂O₄ (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014a; PARMALIANA *et al.*, 1990; SILVA *et al.*, 2013).

O catalisador com MgO foi o único que obteve incremento na temperatura de redução do NiO quando comparado ao catalisador sem promotor. Como mostrado nos resultados do DRX, esta é possivelmente a única espécie que forma a solução sólida com a alumina. Estudos de PARMALIANA *et al.* (1990) da redução de espécies MgO-NiO mostram que a redutibilidade do Ni²⁺ é afetada pela interação entre esse e as camadas internas de MgO que, por sua vez, é afetada pela temperatura de calcinação.

Os catalisadores foram sintetizados na razão estequiométrica de níquel que permite a formação do espinélio NiAl e excesso de 5% em massa de Ni. Esse excesso de níquel livre não se junta ao aluminato, já que esse se encontra saturado de Ni²⁺.

A Tabela 6 mostra as áreas de consumo de H₂ obtidas nos ensaios de RTP.

Tabela 6: Áreas de consumo de H2 (unidades arbitrárias) obtidas nos ensaiosde RTP para cada um dos picos.

Cataliandar	1º Pico		2º P	2º Pico		lico	Ároa Total	
Calalisauur	Área	T (°C)	Área	T (°C)	Área	T (°C)	Alea Iulai	
NiAl	17802	667	13187	802	8079	886	39068	
5Ni/NiAl	21504	672	22286	828	7443	917	51233	
5Ni/NiAlMg	23949	740	14710	871	4469	943	43128	
5Ni/NiAlCa	27556	728	9253	860	1687	907	38496	
5Ni/NiAlSr	22743	720	16717	817	-	-	39460	
5Ni/NiAlBa	16373	674	16658	802	-	-	33031	

Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e de argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.

O maior consumo de H₂ encontrado foi para o 5Ni/NiAl seguido pelo 5Ni/NiAlMg, 5Ni/NiAlSr, NiAl, 5Ni/NiAlCa e 5Ni/NiAlBa. Entretanto, devem-se analisar esses valores comparativamente com a quantidade de níquel presente em cada amostra.

A presença de NiO superficial nos catalisadores permite que esses sejam reduzidos a menores temperaturas, em razão da menor interação com o suporte de γ-Al₂O₃. Porém, deve-se considerar para fins da reação de RSM que, com o incremento do teor de níquel, a formação de coque aumenta em catalisadores Ni/Al₂O₃ (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014c).

O 5Ni/NiAl é o catalisador que apresenta a maior quantidade teórica de NiO. Considerando esse valor 100%, foram calculadas as quantidades relativas de NiO presentes nos demais catalisadores. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 7.

Catalisador	Quantidade Relativa de NiO
	(%)
NiAl	86,9
5Ni/NiAl	100,0
5Ni/NiAlMg	86,6
5Ni/NiAlCa	84,3
5Ni/NiAlSr	77,7
5Ni/NiAlBa	72,0

 Tabela 7: Quantidades relativas de NiO presentes em cada um dos catalisadores.

Todos os catalisadores mostram o maior pico de redução para as espécies de NiO acima de 650 °C, implicando que estas espécies interagem moderadamente com o suporte.

É interessante observar que o catalisador NiAl possui a maior fração de redução a menor temperatura, o que é evidenciado pela presença de pico a 667 °C. Já o catalisador 5Ni/NiAl apresenta grande fração de NiO que interage fortemente, o que é evidenciado pela presença de picos a 828 e 917 °C. Esses picos podem ser atribuídos à redução do aluminato de níquel (NiAl). Além disso, fração de aluminato de níquel e de aluminato de magnésio reduzidos são encontradas no catalisador 5Ni/NiAlMg, com picos a 828 e 943 °C.

Outra tendência observada é a de diminuição das temperaturas de redução dos catalisadores 5Ni/NiAlCa, 5Ni/NiAlSr e 5Ni/NiAlBa em comparação com os demais. Possivelmente o que aconteceu foi que devido ao grande raio iônico do cálcio, estrôncio e do bário, evidenciados na Tabela 2, muitas moléculas de NiO não se encontram em contato direto com a alumina e, sim com os óxidos de metais alcalinos terrosos, aos quais não apresentam grande afinidade. Dessa forma, a redução dessas espécies NiO com fraca interação com o suporte é mais fácil e ocorre a menores temperaturas. A redução do aluminato de níquel (NiAI) ocorre a temperaturas bem mais elevadas, devido a sua forte interação.

A Figura 15 ilustra esse comportamento provável que explica a diminuição das temperaturas de redução dos catalisadores promovidos com CaO, SrO e BaO.



Figura 15: Comportamento provável da diminuição das temperaturas de redução dos catalisadores promovidos com CaO, SrO e BaO.

Para que seja possível comparar o consumo de H₂ de cada catalisador é necessário que se realize o cálculo relativo à quantidade de níquel presente em cada amostra, supondo que elas apresentem comportamento linear. O catalisador promovido com BaO é o que possui a menor quantidade de NiO. Dessa forma, efetuaram-se cálculos relativos ao consumo de H₂ que ocorreria se todos os demais catalisadores possuíssem a mesma quantidade de NiO que o 5Ni/NiAlBa. Os dados dessa nova área de consumo de H₂ são apresentados na Tabela 8.

O stalia s da s	1º P	1º Pico		2º Pico		Pico	Ároo Totol
Catalisador -	Área	T (ºC)	Área	T (ºC)	Área	T (°C)	Area Totai
NiAl	14750	667	10926	802	6694	886	32369
5Ni/NiAl	15483	672	16046	828	5359	917	36888
5Ni/NiAIMg	19911	740	12230	871	3716	943	35857
5Ni/NiAlCa	23535	728	7903	860	1441	907	32879
5Ni/NiAlSr	21075	720	15491	817	-	-	36565
5Ni/NiAlBa	16373	674	16658	802	-	-	33031

Tabela 8: Áreas de consumo de H2 relativas (unidades arbitrárias) obtidas nosensaios de RTP para cada um dos picos.

Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/He e de argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.

O consumo de H₂ no catalisador NiAl a 667 °C indica que nem todo o Ni⁺² forma o espinélio NiAl₂O₄, ainda que se tenha adicionado apenas razão estequiométrica de cátions Ni⁺² e Al⁺³ para a formação desse. Possivelmente, maior tempo de calcinação e maiores temperaturas sejam necessários para a total formação do espinélio.

Comparando-se os catalisadores NiAl e 5Ni/NiAl, observa-se que o consumo de H₂ a menor temperatura (redução do NiO com fraca interação com o suporte) e o de maior temperatura (redução do espinélio NiAl₂O₄) nesses dois catalisadores ocorrem praticamente na mesma intensidade. Entretanto, observa-se incremento de quase 50% no consumo de H₂ nas espécies que reduzem a temperatura intermédia (ao redor de 800 °C) no catalisador 5Ni/NiAl. Isso pode indicar que nesse catalisador, com excesso de níquel, pode estar formando maiores aglomerados de níquel ou maior número de espécies de níquel em contato com o suporte, o que incrementa o número de espécies de níquel que se reduzem nessa temperatura intermédia.

O catalisador 5Ni/NiAlMg apresenta incremento tanto no consumo de H₂ quanto na temperatura de redução (740 °C), correspondente à redução a menor temperatura, comparado ao catalisador 5Ni/NiAl. Esse deslocamento a maiores temperaturas pode ser atribuído à formação da solução sólida NiO-MgO que necessita maior energia para efetuar a redução. Outra possível

explicação é que o aumento no consumo de H₂ no catalisador 5Ni/NiAlMg com respeito ao 5Ni/NiAl, pode ser devido ao fato de os cátions Mg⁺² também formarem a solução sólida MgAl₂O₄, o que deixa menor quantidade de Al⁺³ disponível para formar o espinélio NiAl₂O₄. Isso permite que maior quantidade de Ni⁺² esteja na fase NiO, como é corroborado pela menor redução de NiAl₂O₄ (3º pico) no catalisador 5Ni/NiAlMg comparado ao 5Ni/NiAl.

Dos catalisadores com adição de metais alcalino-terrosos, apenas o catalisador 5Ni/NiAlMg apresenta formação de solução sólida com seu cátion alcalino. Os catalisadores em que são adicionados os cátions Ca^{+2} , $Sr^{+2} e Ba^{+2}$, de maiores raios iônicos, apresentam comportamentos diferentes. A primeira consideração é que esses cátions não apresentam espinélios com a γ -Al₂O₃, comparados ao Mg⁺², por tanto se encontram formando fases separadas, porém, dispersas nos catalisadores.

Na comparação do catalisador 5Ni/NiAlCa com o 5Ni/NiAl observa-se incremento na redução das espécies de NiO a menor temperatura com a adição de Ca⁺². Esse comportamento pode ser devido ao fato de o CaO estar interferindo na formação do NiAl₂O₄, já que bases de Lewis afetam a natureza ácida da γ -Al₂O₃, o que viabiliza a formação do espinélio. Por outro lado, o CaO forma uma barreira química que evita a aglomeração do NiO, o que permite que esse seja reduzido a menores temperaturas, em maior quantidade. Esse comportamento também é corroborado pela grande diminuição no consumo de H₂ do NiAl₂O₄ (907 °C) no catalisador 5Ni/NiAlCa comparado ao correspondente no catalisador 5Ni/NiAl.

Diante da análise dos catalisadores 5Ni/NiAlCa, 5Ni/NiAlSr e 5Ni/NiAlBa observa-se que o consumo de H₂ a menores temperaturas decresce deslocando-se para temperaturas intermédias, acima de 800 °C. Isso ocorre conforme aumenta proporcionalmente o raio iônico dos cátions alcalinos terrosos. Esse deslocamento proporcional para maiores temperaturas pode ser atribuído ao aumento do caráter básico de Lewis na ordem BaO > SrO > CaO e, devido a esse efeito é necessário maiores temperaturas para efetuar a redução desses catalisadores.

Esse comportamento também é mostrado por LI *et al.* (2013). No estudo deles, a adição de metais alcalino-terrosos desloca a redução de catalisadores de Fe₂O₃ e Fe₃O₄ para maiores temperaturas, seguindo a ordem FeSi <

2MgFeSi < 2CaFeSi. Eles atribuem esse comportamento ao incremento da energia de ligação do par Fe – O. O aumento da força desta ligação dificulta sua quebra o que resulta em maiores temperaturas de redução. Também sugerem um efeito inibidor na ativação do H_2 devido à presença dos metais alcalinos terrosos.

LIU e HU (2001) fizeram cálculos teóricos do efeito da adição de potássio em ródio, avaliada na redução de CO. Eles mostraram que o potássio induz à mudanças nas rotas reacionais e barreiras para esta reação e, que efeitos geométricos e eletrônicos influenciam o papel dos aditivos alcalinos. Metais alcalinos podem doar elétrons do tipo *s* à superfície dos metais de transição, o que forma uma camada de elétrons deslocalizados na superfície. Segundo HARRIS e ANDERSSON (1985) esse efeito incrementa a repulsão de Pauli entre esses elétrons superficiais e o H₂ se aproximando a esta superfície, e, origina uma barreira para a redução dos metais de transição. Essa discussão justifica o comportamento observado nos catalisadores 5Ni/NiAlCa, 5Ni/NiAlSr e 5Ni/NiAlBa.

Outra característica observada nesses catalisadores é a respeito do pico de maior redução, atribuído ao NiAl₂O₄. Esse pico diminuiu conforme o raio iônico dos metais alcalinos terrosos aumenta, até desaparecer completamente nos catalisadores com os maiores raios iônicos, bário e estrôncio. Nesses catalisadores, as espécies de níquel que deveriam reduzir a maior temperatura parecem ter migrado para a região de redução a temperatura intermédia (ao redor de 810 °C), o que pode ser devido à interferência dos cátions Sr⁺² e Ba⁺² para a formação do espinélio NiAl₂O₄. Deve-se relembrar também que esses cátions apresentam maior basicidade, assim como maior raio iônico, o que pode interferir na mobilidade do Ni⁺² para formar o espinélio. De qualquer forma, se com a presença de BaO e SrO é mais difícil de formar o espinélio NiAl₂O₄, espinélios não estequiométricos com ligações menos fortes, podem se formar, já que esses necessitam menor energia pra reduzir que o NiAl₂O₄.

A Tabela 9 mostra os dados obtidos de consumo de H₂ teórico, consumo de H₂ real e grau de redução.

Catalisador	Consumo de H ₂ Real (10 ⁻⁴ mol)	Consumo de H ₂ Teórico (10 ⁻⁴ mol)	Grau de Redução (%)
NiAl	4,50	5,19	0,87
5Ni/NiAl	5,58	5,90	0,94
5Ni/NiAlMg	4,97	5,17	0,96
5Ni/NiAlCa	4,44	5,03	0,88
5Ni/NiAlSr	4,55	4,64	0,98
5Ni/NiAlBa	3,81	4,30	0,89

Tabela 9: Consumo de H₂ e Grau de redução nos ensaios de RTP.

Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/He e de argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.

Os valores apresentados são muito próximos e podem estar dentro do erro do equipamento.

Para o cálculo do consumo de H₂ real utilizou-se os valores encontrados de área para cada catalisador em comparação com o padrão de CuO preparado. Já para o cálculo do consumo teórico de H₂ fez-se cálculos estequiométricos de acordo com a quantidade de NiO adicionada em cada catalisador.

A Figura 16 apresenta os perfis de RTP dos catalisadores com diferentes teores de bário, sintetizados para se estudar o efeito do teor do metal alcalino terroso. Os gráficos de cada catalisador individual e mostrando as deconvoluções de cada pico encontram-se no Anexo.



Figura 16: Perfis de RTP dos catalisadores 5Ni/NiAl15Ba, 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba. Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e de argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.

As discussões e considerações prévias da série anterior de catalisadores também podem ser usadas para esta série de três catalisadores. De forma geral, observa-se a formação de quatro picos. Os dois primeiros picos de redução a temperaturas menores que 700 °C é atribuído a espécies NiO com fraca interação com o suporte. O próximo pico de redução a temperaturas entre 750-850 °C é atribuído à espécie NiO que interage fortemente com o suporte ou aluminatos não estequiométricos e o último pico, localizado a temperaturas acima de 850 °C, é atribuído à redução do espinélio NiAl₂O₄ (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014a).

A Tabela 10 mostra as áreas de consumo de H_2 obtidas nos ensaios de RTP.

	2 (,	
de RTP pai	ra cada um dos pi	COS.	

Tabela 10: Áreas de consumo de H₂ (unidades arbitrárias) obtidas nos ensaios

Catalisador –	1º Pi	со	2º	Pico	3°	Pico	4° F	Pico	Área
	Área	Т (°С)	Área	Т (°С)	Área	Т (°С)	Área	T (°C)	Total
5Ni/NiAl15Ba	8840	364	9725	502	11714	664	3337	785	33616
5Ni/NiAl41Ba	3191	504	15914	683	5933	834	846	933	25884
5Ni/NiAl51Ba	235	435	9243	530	780	813	-	-	10258

Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e de argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.

O maior consumo de H₂ encontrado foi para o 5Ni/NiAl15Ba seguido pelo 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba. Entretanto, devem-se analisar esses valores comparativamente com a quantidade de níquel presente em cada amostra.

O catalisador 5Ni/NiAl15Ba é aquele que apresenta a maior quantidade teórica de NiO. Considerando esse valor 100%, foram calculadas as quantidades relativas de NiO presentes nos demais catalisadores e os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 11.

Catalisador	Quantidade Relativa de NiO (%)
5Ni/NiAl15Ba	100
5Ni/NiAl41Ba	77,5
5Ni/NiAl51Ba	61,0

 Tabela 11: Quantidades relativas de níquel presentes em cada um dos catalisadores.

Assim, os resultados de consumo de H_2 encontrados, que expressam a quantidade de NiO reduzido, são coerentes com a quantidade de NiO presente em cada amostra, ou seja, a amostra com maior quantidade de NiO (5Ni/NiAl15Ba) é também a amostra que possui a maior consumo de H_2 no RTP.

Os catalisadores 5Ni/NiAl15Ba e 5Ni/NiAl41Ba apresentam quatro picos de redução de NiO, enquanto que o catalisador 5Ni/NiAl51Ba apresenta apenas três picos.

Para facilitar a comparação do consumo de H₂ de cada catalisador realizou-se cálculo relativo à quantidade de níquel presente em cada amostra, supondo que elas apresentem comportamento linear. O catalisador 5Ni/NiAl51Ba é o que possui a menor quantidade de NiO. Dessa forma, efetuaram-se cálculos relativos ao consumo de H₂ que ocorreria se todos os demais catalisadores possuíssem a mesma quantidade de NiO que o 5Ni/NiAl51Ba.

As novas áreas de consumo de H₂ relativas são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12: Áreas de consumo de H2 relativas (unidades arbitrárias) obtidas nosensaios de RTP para cada um dos picos.

Catalisador -	1º Pico		2º Pico		3º Pico		4º Pico		Área
	Área	т (°С)	Área	т (°С)	Área	т (°С)	Área	т (°С)	Total
5Ni/NiAl15Ba	5392	364	5932	502	7146	664	2036	785	20506
5Ni/NiAl41Ba	2512	504	12526	683	4670	834	666	933	20373
5Ni/NiAl51Ba	235	435	9243	530	780	813	-	-	10258

Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/He e de argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.
Agora, comparando-se os valores de consumo de H_2 normalizados na Tabela 12 observa-se que o consumo de H_2 relativo segue a ordem: 5Ni/NiAl15Ba ~ 5Ni/NiAl41Ba > 5Ni/NiAl51Ba.

A Tabela 13 mostra os dados obtidos de consumo de H₂ teórico, consumo de H₂ real e grau de redução.

Catalisador	Consumo de H ₂ Teórico (10 ⁻⁴ mol)	Consumo de H ₂ Real (10 ⁻⁴ mol)	Grau de Redução (%)
5Ni/NiAl15Ba	4,90	3,36	69
5Ni/NiAl41Ba	3,80	2,59	68
5Ni/NiAl51Ba	2,99	1,02	34
A 11 11 1			- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

Tabela 13: Consumo de H₂ e Grau de redução nos e	ensalos	de RIP
---	---------	--------

Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/He e de argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.

De acordo com os perfis de redução da Figura 16 observa-se que o catalisador com menor teor de BaO, 5Ni/NiAl15Ba, apresenta em seu perfil de redução, espécies de NiO que se reduzem a baixa temperatura. Já no catalisador 5Ni/NiAl41Ba, esse pico de redução a menor temperatura desloca-se a maiores temperaturas. Esse comportamento pode ser explicado pelo maior teor de BaO, base de Lewis doadora de elétrons, que pode interferir na energia de ativação do H₂ para efetuar a redução, e, assim, necessita-se de maior temperatura. Por outro lado quando é aumentado ainda mais o teor de BaO, catalisador 5Ni/NiAl51Ba, o pico de redução do NiO desloca-se neste caso a temperaturas menores. Isso indica que, esse elevado teor de BaO, encontra-se em tal proporção que limita a sinterização das espécies de NiO, o que mantém sua dispersão e facilita sua redução. Esse comportamento também é demonstrado pela dispersão do NiO encontrada nas análises de DRX.

Estudo de MCVICKER, GARTEN e BAKER (1978) mostra que a dispersão e sinterização é afetada pelo teor de BaO, que modifica a natureza física e química do suporte, γ -Al₂O₃. Ele mostra que os teores de BaO modificam a acidez da γ -Al₂O₃ e que a dispersão é aumentada com quantidades de BaO que neutralizam a acidez do suporte.

57

Outra característica destacável nessa série de catalisadores é que o grau de redução é fortemente afetado pelo alto teor de BaO (catalisador 5Ni/NiAl51Ba), em que se observa claramente que o pico de redução à alta temperatura, atribuído ao NiAl₂O₄ é suprimido. Esse catalisador pode ter atingido um teor que pode impedir a difusão do H₂ para reduzir o NiAl₂O₄ nas camadas internas do catalisador. Deve-se também relembrar que o Ba⁺² possui grande raio iônico e é base de Lewis forte. Essas características acrescentadas pelo alto teor neste catalisador, características geométricas e eletrônicas, fazem necessárias maiores temperaturas para poder reduzir o NiO remanescente. Entretanto, temperaturas acima de 1000 °C são limitadas pelas condições do equipamento.

A Figura 17 apresenta os perfis de RTP dos catalisadores 5Ni/NiAlBa, 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa-I. Nessa série de catalisadores se analisará o efeito da adição do níquel via impregnação parcial (catalisador 5Ni/NiAlBa-PI, com excesso de níquel para a formação do NiAl₂O₄, adicionado via impregnação) e impregnação total (catalisador 5Ni/NiAlBa-I, com a totalidade do níquel inserido via impregnação) e compará-los ao catalisador 5Ni/NiAlBa com todo níquel adicionado na mesma etapa de síntese via polimerização. Deve-se relembrar aqui que esta série de catalisadores tem o mesmo teor de cátions Ni⁺², Ba⁺² e Al⁺³. Os gráficos de cada catalisador individual e mostrando as deconvoluções de cada pico encontram-se no Anexo.



Figura 17: Perfis de RTP dos catalisadores 5Ni/NiAlBa, 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa-I. Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e de argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.

As características gerais da redução dos catalisadores foram amplamente discutidas nos itens anteriores. Com a análise dos perfis de redução dos catalisadores, observa-se que, em geral, ocorre a formação de três picos. O primeiro pico de redução a cerca de 500-600 °C é atribuído a espécies NiO com fraca interação com o suporte. O segundo pico de redução a temperaturas entre 750-850 °C é atribuído à espécie NiO que interage fortemente com o suporte e o último pico localizado a temperaturas acima de 850 °C, apenas para as amostras 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa-I, é atribuído à redução do aluminato de níquel (NiAI), evidentemente em forte interação com o suporte (PARMALIANA *et al.*, 1990; SILVA *et al.*, 2013).

A Tabela 14 mostra as áreas de consumo de H_2 obtidas nos ensaios de RTP.

Cataliaadar	1º P	lico	2º F	° Pico 3º Pico		Ároo Totol	
Catalisadoi -	Área	T (°C)	Área	T (ºC)	Área	T (ºC)	- Alea Tolai
5Ni/NiAlBa	16373	674	16658	802	-	-	33031
5Ni/NiAlBa-Pl	4570	655	23565	778	10018	892	38153
5Ni/NiAlBa-l	10716	510	15825	760	16652	846	43193

Tabela 14: Áreas de consumo de H2 (unidades arbitrárias) obtidas nos ensaiosde RTP para cada um dos picos.

Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e de argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.

O maior consumo de H₂ encontrado foi para o catalisador 5Ni/NiAlBa-I seguido pelos catalisadores 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa.

A Tabela 15 mostra os dados obtidos de consumo de H₂ teórico, consumo de H₂ real e grau de redução.

Catalisador	Consumo de H ₂ Teórico (10 ⁻⁴ mol)	Consumo de H ₂ Real (10 ⁻⁴ mol)	Grau de Redução (%)
5Ni/NiAlBa	4,30	3,81	89
5Ni/NiAlBa-PI	4,30	3,85	90
5Ni/NiAlBa-l	4,30	4,30	100

Tabela 15: Consumo de H₂ e Grau de redução nos ensaios de RTP.

Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/He e de argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.

O catalisador 5Ni/NiAlBa-I apresentou o maior grau de redução (100%), indicando que todo o Ni²⁺ foi reduzido para Ni⁰, enquanto a porcentagem de redução de Ni nos catalisadores 5Ni/NiAlBa e 5Ni/NiAlBa-PI foi ligeiramente menor.

Nessa série de catalisadores as espécies de níquel encontram-se em diferentes interações, devido às diferentes metodologias de síntese utilizadas. Observa-se que, quando os cátions metálicos são sintetizados em uma única etapa, catalisador 5Ni/NiAlBa, o íntimo contato entre os cátions de Ba⁺² pode interferir na redução das espécies NiAl₂O₄ de mais forte interação, o que interfere na ativação e difusão do H₂ para reduzir estas espécies. Esse fato é também corroborado pelo perfil de RTP deste catalisador, em que não se observa o terceiro pico de redução a maior temperatura. O catalisador 5Ni/NiAlBa-PI tem o mesmo grau de redução do 5Ni/NiAlBa, o que sugere que as espécies de níquel em contato com o BaO têm a mesma característica que no catalisador 5Ni/NiAlBa. Isso significa que aquelas espécies de níquel colocadas em íntimo contato via polimerização em uma etapa, tanto no catalisador 5Ni/NiAlBa-PI quanto no 5Ni/NiAlBa apresentam condição de saturação, de forma que, parece que após ter atingido esta saturação o restante de espécies de níquel formariam outra fase em menor contato com a parte saturada do catalisador. Embora o catalisador 5Ni/NiAlBa-PI, com excesso de níquel adicionado via impregnação, apresente picos de redução atribuídos ao NiAl₂O₄, pode ser que esse níquel não esteja em contato íntimo com o BaO, como no catalisador 5Ni/NiAlBa. Ele pode ter formado espinélios NiAl₂O₄ na superfície, passíveis de serem mais facilmente reduzidos. Já no catalisador 5Ni/NiAlBa-I, com todo o teor de níquel depositado via impregnação, observa-se grande consumo de H₂ ao redor de 500 °C,

característico da fase NiO com fraca interação com o suporte, resultado previsto para esta forma de preparação de catalisadores.

5.3- Determinação da área superficial específica (Fisissorção de N₂)

A determinação da área específica é muito importante para compreender o comportamento do catalisador. A Tabela 16 apresenta os valores de áreas superficiais específicas obtidas através da fisissorção de N₂ (Método B.E.T) para os catalisadores NiAl e 5Ni/NiAIX, X= 0, Mg, Ca, Sr e Ba.

 Tabela 16: Área superficial específica dos catalisadores NiAl e 5Ni/NiAlX, X= 0,

Catalisador	Área superficial (m²/g)	
NiAl	329,9	
5Ni/NiAl	229,8	
5Ni/NiAlMg	470,5	
5Ni/NiAlCa	44,1	
5Ni/NiAlSr	82,2	
5Ni/NiAlBa	36,2	

Mg, Ca, Sr e Ba.

Segundo a Tabela 16, ao se comparar os catalisadores NiAl e 5Ni/NiAl percebe-se que a adição do excesso de níquel no catalisador 5Ni/NiAl gera diminuição da área superficial em quase 50%. Isso indica que o excesso de níquel pode estar sinterizando superficialmente. Como evidenciado pelos perfis de RTP, no catalisador 5Ni/NiAl existe incremento na formação de espécies de níquel fortemente interagidas com o suporte, sejam espécies de NiO, clusters de NiO ou aluminatos não estequiométricos. Como estas espécies encontram-se presentes preferencialmente na interfase do NiAl₂O₄, elas podem obstruir as áreas internas deste catalisador, o que reduz sua área superficial (MIERCCZYNSKY *et al.*, 2015; GOKON *et al.*, 2010).

Nota-se o contrário com o catalisador 5Ni/NiAlMg, em que sua área superficial incrementa aproximadamente em 50%. Como o cátion de Mg⁺² possui raio próximo ao do Ni⁺² e do Al⁺³ e apresenta também boa interação com esses cátions, pode ser que esse fato facilite a fisissorção do nitrogênio.

No caso em que cátions com maior raio iônico são adicionados (Ca⁺², Sr⁺² e Ba⁺²), observa-se queda na área superficial dos catalisadores em relação ao catalisador 5Ni/NiAl. As áreas superficiais dos óxidos alcalinos BaO, SrO e CaO são muito pequenas, o que pode contribuir no decréscimo das áreas dos catalisadores promovidos com esses óxidos. O elevado raio iônico dos óxidos alcalinos terrosos pode também obstruir grandemente as áreas dos outros componentes do catalisador (MIERCCZYNSKY *et al.*, 2015; GOKON *et al.*, 2010).

Essa diminuição na área superficial pode ser devido ao preenchimento dos poros do suporte catalítico. Foi demostrado também nos estudos de ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI (2014a) que a adição de promotores altera a distribuição do tamanho de poros para menores tamanhos e que o volume dos poros dos catalisadores modificados é igualmente diminuído devido ao bloqueio de alguns microporos de suporte com a adição desses promotores.

A Tabela 17 apresenta os valores de áreas superficiais específicas obtidas através da fisissorção de N₂ (Método B.E.T) para os catalisadores com diferentes teores de BaO.

Catalisador	Área superficial (m²/g)
5Ni/NiAl15Ba	51,1
5Ni/NiAl41Ba	37,4
5Ni/NiAl51Ba	89,1

Tabela 17: Área superficial específica dos catalisadores 5Ni/NiAl15Ba, 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba.

Nessa série de catalisadores observa-se que a princípio existe decréscimo na área superficial do catalisador 5Ni/NiAl15Ba para o catalisador 5Ni/NiAl41Ba. Esse decréscimo ocorre devido à formação de espécies mais compactas de níquel, que reduzem em temperaturas intermediárias. Segundo os perfis de RTP, também pode existir a contribuição do aumento do teor do BaO, na menor área superficial. Esperar-se-ia que com o incremento de BaO no catalisador 5Ni/NiAl51Ba, a área superficial continuasse a diminuir, entretanto esta volta a aumentar. Segundo o perfil de RTP deste catalisador, observa-se a redução de espécies de níquel a baixa temperatura, que não

estão presentes no catalisador 5Ni/NiAl41Ba. Assim, o incremento no teor de BaO possibilita a maior dispersão de espécies de NiO, o que evita sua aglomeração e, assim, contribui para o aumento da área. Estudos de MCVICKER, GARTEN e BAKER (1978) mostram que a dispersão e o decréscimo na sinterização não depende unicamente do incremento do teor de BaO, e, é necessário também atingir a neutralização dos sítios ácidos da γ -Al₂O₃ a partir da qual a alta dispersão pode ser considerada.

A Tabela 18 apresenta os valores de áreas superficiais específicas obtidas através da fisissorção de N₂ (Método B.E.T) para a série de catalisadores em que o níquel foi adicionado por polimerização em uma etapa, impregnação ou ambas as técnicas. A preparação dessa série de catalisadores já foi descrita anteriormente.

Tabela 18: Área superficial específica dos catalisadores 5Ni/NiAlBa, 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa-I.

Área superficial (m²/g)	
36,2	
99,9	
59,8	
	Área superficial (m²/g) 36,2 99,9 59,8

O método de preparação do catalisador também pode alterar a área específica do catalisador. Os resultados dessa série mostram maior área superficial do catalisador preparado em junção dos métodos de polimerização em uma etapa e impregnação seca, 5Ni/NiAlBa-PI, e menor área para o catalisador 5Ni/NiAlBa. O incremento na área superficial do catalisador 5Ni/NiAlBa. O incremento na área superficial do catalisador 5Ni/NiAlBa. PI foi atribuído à presença de espécies de níquel, que foram impregnadas posteriormente à síntese do suporte NiAlBa. O contato destas espécies de níquel com o BaO incrementa sua dispersão, e, dessa forma, o aumento da área superficial. Já quando todo o teor de níquel é adicionado via impregnação, catalisador 5Ni/NiAlBa-I, a área superficial novamente decresce, devido à formação de grandes cristalitos de NiO, o que foi evidenciado no seu perfil de RTP. Esses aglomerados não contribuem à área específica.

Resultados dos estudos de MIN *et al.* (2015) mostram que diferentes áreas superficiais específicas também foram encontradas quando se variou o

método de preparação de catalisadores do método sol-gel para o método de coprecipitação.

5.4. Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-vis DRS)

A técnica de caracterização ótica de absorção da radiação na região do ultravioleta e do visível é bastante usada para caracterizar os catalisadores, em que a absorção de luz está diretamente relacionada com mudança no estado energético dos elétrons de valência que são promovidos de seu estado fundamental a estados de energia elevada (SCHMAL, 2011).

A Figura 18 apresenta os espectros de UV-vis dos catalisadores NiAl e 5Ni/NiAlX, X= 0, Mg, Ca, Sr e Ba.



Figura 18: Espectros de UV-vis dos catalisadores NiAl e 5Ni/NiAlX, X= 0, Mg, Ca, Sr e Ba.

De acordo com a análise da Figura 18 pode-se observar que os catalisadores só apresentam bandas na região do ultravioleta (190-380 nm).

Em geral, os espectros de compostos de metais de transição d, em solução ou no estado sólido (policristalino) são constituídos por um conjunto de bandas fracas, geralmente largas situadas em valores altos de comprimentos de onda λ , entre 350-700 nm. Tais bandas são atribuídas a transições d-d. Por

outro lado, em valores mais baixos de comprimentos de onda, geralmente menores que 350 nm, são observadas bandas mais intensas, correspondentes a transições eletrônicas permitidas, ou seja, às bandas de transferência de carga (SCHMAL, 2011; MAIA, 2007).

Na figura 18 podem-se observar uma banda em 250 nm, exceto para os catalisadores 5Ni/NiAlMg e 5Ni/NiAlSr, e outra banda em 310 nm, presente em todos os catalisadores. Estas bandas são atribuídas às transferências de espécies Ni²⁺. A primeira banda pode ser atribuída à forte interação entre NiO com íons Al³⁺ incorporados devido à dissolução da alumina na etapa de síntese e a segunda banda referente aos NiO menos interagidos com o suporte. As bandas referentes à alumina são visíveis em todos os catalisadores na posição 210 nm, entretanto, nenhum deles mostra a banda na posição 350 nm. A presença do aluminato de níquel, caracterizada por duas bandas de absorção na região de 500 nm e 635 nm, não foi detectada pela UV-vis (ABREU, 2007).

A Figura 19 apresenta os espectros de UV-vis dos catalisadores 5Ni/NiAl15Ba, 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba.



Figura 19: Espectros de UV-vis dos catalisadores 5Ni/NiAl15Ba, 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba.

De acordo com a análise da Figura 19 pode-se observar que os catalisadores só apresentam bandas na região do ultravioleta (190-380 nm).

Nos espectros de UV-vis dos catalisadores (Figura 19) pode-se observar o mesmo comportamento entre as bandas dos catalisadores, sendo as bandas localizadas nos mesmos comprimentos de onda, porém, verifica-se pequeno aumento na intensidade das bandas, quando se compara os espectros do catalisador de menor quantidade de BaO com o de maior quantidade, provavelmente devido a maior adição do óxido de metal alcalino terroso aos catalisadores.

Na figura 19 podem-se observar, para todas as amostras, duas bandas em 250 e 310 nm. Estas bandas são atribuídas às transferências de espécies Ni²⁺. As bandas referentes à alumina são visíveis em todos os catalisadores na posição 210 nm, entretanto, nenhum deles mostra a banda na posição 350 nm. A presença do aluminato de níquel, caracterizada por duas bandas de absorção na região de 500 nm e 635 nm, também não foi detectada pela UVvis para essa série de catalisadores (ABREU, 2007).

5.5. Dessorção com temperatura programada (TPD-CO₂)

A Dessorção com temperatura programada é uma técnica de caracterização superficial de catalisadores e serve para determinar qualitativa e quantitativamente as moléculas adsorvidas irreversivelmente sobre o catalisador. Permite verificar a influência dos parâmetros sobre a molécula adsorvida e sobre a cinética do processo. A complexidade das interações depende da forma como foram preparados os catalisadores, das interações, das estruturas cristalinas, entre outros. Essas diferentes características podem gerar diferentes sítios básicos, além de aqueles próprios da adição dos óxidos alcalinos terrosos. Como mostrado nas técnicas anteriores, as propriedades de texturas e as propriedades químicas dos catalisadores dependem fortemente do raio iônico, da basicidade ou acidez, da estabilidade, da dispersão, da formação de fases, entre outros fatores (SCHMAL, 2011).

Segundo DI COSIMO *et al.* (1998), a forma como se ancoram as moléculas de CO₂ determina a força básica dos centros básicos nos catalisadores. Assim, podem ser encontrados três diferentes sítios básicos: a

formação de carbonatos uni-dentados ancora em sítios básicos nos átomos de oxigênio superficiais, a ligação de carbonatos bidentados ocorre em sítios básicos de mediana intensidade e carbonatos são adsorvidos em sítios básicos de forte intensidade, em que a formação do bicarbonato envolve grupos hidroxil superficiais.

A Figura 20 apresenta os picos de dessorção da primeira série de catalisadores promovidos com diferentes cátions alcalinos terrosos.



Figura 20: Perfis de TPD-CO₂ dos catalisadores NiAl e 5Ni/NiAlX, X= 0, Mg, Ca, Sr e Ba.

Após o tratamento dos dados, pode-se observar que o catalisador NiAl não apresentou picos de dessorção, comportamento coerente, pois esse catalisador é aquele que apresenta maior percentagem de Al⁺³, o que condiciona seu caráter ácido.

O catalisador 5Ni/NiAl apresenta pico de dessorção centrado em 180 °C, atribuído à presença de sítios básicos de fraca intensidade, devido provavelmente ao bloqueio dos sítios ácidos dos aluminatos estequiométricos e não estequiométricos pela presença do excesso de NiO nesse catalisador.

A adição dos cátions alcalino-terrosos origina a formação de picos de dessorção de mediana intensidade centrados ao redor de 325 °C, o que indica o aumento do caráter básico, com a presença destes cátions. Não existe comportamento linear com o tamanho dos cátions adicionados, nem com a basicidade individual dos cátions alcalino-terrosos adicionados (BaO> SrO > CaO > MgO), provavelmente devido às diferentes interações, formação de diferentes estruturas e efeitos físicos mencionados anteriormente. Assim, para o caso do catalisador 5Ni/NiAIMg, HAN et al. (2014) explica que o incremento da razão molar Mg/Al incrementa a adsorção do CO₂, devido ao fato de a força básica do íon oxigênio (O⁻²) aumentar a insaturação de sua coordenação. Em outras palavras, o oxigênio superficial em espinélios não estequiométricos, que estão principalmente coordenados com metais bivalentes (Mg⁺²), reage mais rapidamente com o CO₂ do que com espinélios estequiométricos, os quais estão majoritariamente coordenados com cátions trivalentes (Al⁺³). Dessa forma, a basicidade do catalisador 5Ni/NiAIMg é incrementada. ZHANG et al. (2013) em estudo de catalisadores CaO-ZrO₂ reportaram que a basicidade não só depende do incremento do teor de CaO, mas também da formação de soluções sólidas tipo ZrCaO₃, que pode diminuir o caráter básico do catalisador. Assim, as interações dos cátions Ca⁺² e Al⁺³, sintetizados via polimerização, podem fortalecer estas interações, o que influencia no caráter básico do catalisador 5Ni/NiAlCa. Já os catalisadores 5Ni/NiAlSr e 5Ni/NiAlBa, com maior caráter básico e raio iônico de seus cátions, como discutido anteriormente, podem expor mais facilmente superficialmente suas características para maior interação com o CO₂, e dessa maneira, apresentarem maior adsorção. Contudo, a complexidade das interações devido à forma como foi sintetizada essa série de catalisadores, implica um estudo mais elaborado para que se possa compreender as interações entre os diferentes cátions envolvidos nos catalisadores.

Em geral, a presença destes picos de dessorção relativos a sítios básicos de forte intensidade é atribuída à presença de cátions alcalinos (KLEPEL e HUNGER, 2005).

A Figura 21 apresenta os perfis de TPD-CO₂ da série de catalisadores com diferentes teores de bário.



Figura 21: Perfis de TPD-CO₂ dos catalisadores 5Ni/NiAl15Ba, 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba.

Na Figura 21 observa-se que para o catalisador 5Ni/NiAl51Ba, com o maior teor de bário, no início da dessorção existe ainda CO₂ dessorvendo. Isso indica que o tempo de limpeza do CO₂ com hélio na etapa previa à dessorção não foi suficiente. Devido ao alto teor de bário no catalisador 5Ni/NiAl51Ba, esse pode estar retendo maior quantidade de CO₂ pela maior presença de BaO mais exposto superficialmente. Esse resultado está em concordância indireta com os perfis de RTP. A presença desse BaO superficial condiciona o aumento da redução de espécies NiO a baixa temperatura.

Na mesma figura também se observa a presença de picos de dessorção centrados a 350 °C, que indicam a presença de sítios básicos de mediana intensidade.

Nessa série de catalisadores foi observado incremento do sinal da dessorção acima de 550 °C. O incremento do sinal sugere que existe a possibilidade de que sítios básicos de maior intensidade estejam presentes. Vários autores mostraram a presença de picos de dessorção de alta

intensidade, localizados em temperaturas acima de 600 °C. Estudos de ARISHTIROVA, KOVACHEVA e PREDOEVA (2003) mostraram picos de dessorção localizados em 800 °C, em zeólitas modificadas com BaO, quando a razão Ba⁺²/Al⁺³ é incrementada. ZHU *et al.* (2014) também reportaram a presença de sítios básicos de alta intensidade com dessorção de CO₂ acima de 600 °C, em catalisadores CaO/ γ -Al₂O₃, e, da mesma forma YANAGISAWA, TAKAOKA e YAMABE (1995) reportaram pico de dessorção de CO₂ a alta temperatura, ao redor de 527 °C, sobre MgO puro.

As Figuras 22 e 23 apresentam os perfis de TPD-CO₂ dos catalisadores 5Ni/NiAlBa-PI, com 5% Ni m/m adicionado via impregnação, e do catalisador 5Ni/NiAlBa-I, com todo o teor de níquel adicionado via impregnação, antes e após o tratamento de dados.





Observa-se, na Figura 22, antes do tratamento de dados, que no catalisador 5Ni/NiAlBa-PI, no início da dessorção, ainda existe grande quantidade de CO₂ dessorvendo, quando comparado com o catalisador

5Ni/NiAlBa-I, em que esta dessorção inicial ocorre em menor proporção. Esse comportamento mostra que o catalisador 5Ni/NiAlBa-PI possui o BaO mais exposto superficialmente que o catalisador 5Ni/NiAlBa-I. Isso se deve ao fato de que nesse último catalisador todo o níquel foi adicionado via impregnação, o que forma maiores camadas superficiais de NiO e limita o contato do BaO com o CO₂. Essas mesmas camadas são as que correspondem às espécies NiO, que reduzem a baixa temperatura, e são encontradas em maior proporção no perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAlBa-I. Também é observada a presença de pico de dessorção centrado em 350 °C, atribuído a sítios básicos de mediana intensidade.

Da mesma forma que na série anterior de catalisadores em que se variou o teor de bário, observa-se a tendência a incrementar o sinal de dessorção acima de 550 °C, o que indica a provável presença de sítios básicos de forte intensidade. Por outro lado, a Figura 23 mostra, após tratamento dos dados, o pico a mediana intensidade de dessorção, em que é possível observar, em função ao tamanho do pico, a maior presença de sítios básicos de mediana intensidade no catalisador 5Ni/NiAlBa-PI, o que mostra maior exposição do BaO superficial.



Figura 23: Perfis de TPD-CO₂ dos catalisadores 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa-I, após o tratamento de dados.

5.6- Teste Catalítico

5.6.1- Efeito do tipo de cátion alcalino

Para testar o efeito da adição de cátions alcalinos no catalisador 5Ni/NiAl, preparados via síntese de polimerização em uma etapa, foi escolhida a série dos cátions alcalinos do grupo IIA. O objetivo desse estudo é analisar parâmetros como o efeito da força alcalina e o raio iônico, mantendo-se constante a carga elétrica +2. Do mesmo modo, como os catalisadores mantêm constantes as relações molares entre Al⁺³ e o cátion alcalino, outros fatores como afinidade química e volume do cátion podem influenciar as características físicas e químicas desses, assim como sua resposta catalítica.

Foi realizada a reação de reforma seca do metano utilizando o metano e o dióxido de carbono como reagentes.

A Figura 24 mostra a conversão de CH₄ e a Figura 25 mostra a conversão de CO₂.

Nessas Figuras é possível observar que no início da reação há aumento na atividade catalítica de todos os catalisadores. Essa ativação do catalisador durante o início da RSM pode ser devido à formação de H₂ "in situ" na mistura reacional, espécie altamente redutora, que pode finalizar o processo de redução que não havia sido totalmente concluído na etapa anterior de ativação do catalisador (MEZALIRA, 2007).

Durante o tempo de reação de 360 minutos não foram observadas quedas significativas na atividade dos catalisadores testados. Isto pode ser devido à pequena deposição de coque, formado durante a reação. Nos estudos de VALENTINI e PROBST (2014) foi observada queda mais significativa na conversão do CH₄ para o catalisador NiAl após 30 horas de reação.



Figura 24: Conversão de CH₄. Condições de operação: Temperatura: 750 °C, tempo de reação: 6 horas, fluxo de CH₄ e CO₂: 25 mL.min⁻¹, massa de amostra: 50 mg.



Figura 25: Conversão de CO₂. Condições de operação: Temperatura: 750 °C, tempo de reação: 6 horas, fluxo de CH₄ e CO₂: 25 mL.min⁻¹, massa de amostra: 50 mg.

Observou-se também que os valores de conversão de CO₂ em produtos são sempre maiores que os de CH₄, durante todo o tempo de reação. Esse comportamento pode ser devido a estar ocorrendo também a reação reversa de deslocamento de gás-água (Reação 2.6), na qual CO₂ e H₂ são consumidos, gerando CO e água. Esse mesmo comportamento foi observado por outros autores que trabalharam com sistemas reacionais semelhantes (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014a; SOUZA *et al.*, 2004).

Segundo SOUZA et al. (2004) o aumento na quantidade de CO_2 adsorvido por área superficial do catalisador pode contribuir de modo positivo e significativo na atividade e estabilidade catalítica do material. Como mostrado nos ensaios de TPD-CO₂, a adição de metais alcalino-terrosos possibilita a existência de sítios básicos de mediana intensidade, o que evita a sua desativação, seja pela ativação da molécula de CO_2 na reforma seca ou ao manter a dispersão da fase de níquel ativa, o que evita sua aglomeração e o acúmulo de coque. Como observado por SOUZA *et al.* (2004), o acréscimo da ativação do CO_2 na superfície do catalisador contribui para a menor deposição de coque (Reação 2.7).

Os resultados apresentados mostram que todos os catalisadores apresentaram boa estabilidade durante o período de tempo do ensaio (360 minutos). Estudo de ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI (2014a) com catalisadores de níquel suportados em alumina e promovidos com os metais alcalinos terrosos Mg, Ca e Ba mostrou que a estabilidade do catalisador 5Ni-3Mg/Al₂O₃ (composto de 5% de níquel e 3% de magnésio suportado em alumina) permaneceu elevada durante 15 horas de reação.

A conversão de metano dos catalisadores estudados, mostrada na Figura 24, evidencia a influência da adição dos metais alcalinos terrosos sobre o desempenho catalítico. Entretanto, o catalisador 5Ni/NiAl sem promotores mostrou conversão de metano também elevada, enquanto que, o NiAl exibiu a menor conversão para a RSM. Esse comportamento indica que as espécies que mais contribuíram para a RSM são aquelas que formam a fase NiO altamente dispersas e não aquelas na forma de NiAl₂O₄ de maior presença no catalisador NiAl.

O catalisador 5Ni/NiAl mostra conversão de metano ligeiramente maior do que o 5Ni/NiAlMg, em condição de estado estacionário. Entretanto, todos os

dados apresentados no gráfico devem ser analisados considerando que a quantidade de NiO em cada um dos catalisadores difere nas 50 mg de catalisador utilizado nos ensaios catalíticos.

A Figura 26 mostra a Razão H_2/CO .



Figura 26: Razão H₂/CO. Condições de operação: Temperatura: 750 °C, tempo de reação: 6 horas, fluxo de CH₄ e CO₂: 25 mL.min⁻¹, massa de amostra: 50 mg.

Observa-se que na maioria das reações, a razão H₂/CO é menor do que um, o que indica que o H₂ pode estar sendo consumido no decorrer da reação, como resultado da ocorrência simultânea da reação reversa de deslocamento de gás-água (Reação 2.6) (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014a; SOUZA *et al.*, 2004a).

A Tabela 19 mostra os valores aproximados de conversão de CH_4 e de CO_2 , da razão H_2/CO e da quantidade de NiO presente nas amostras.

Catalisador	Conversão CH ₄ (%)	Conversão CO ₂ (%)	Razão H ₂ /CO	Quantidade de NiO (10 ⁻⁴ mol)
NiAl	90,0	90,1	1,27	2,25
5Ni/NiAl	98,9	99,0	0,76	2,79
5Ni/NiAlMg	98,3	98,5	0,88	2,49
5Ni/NiAlCa	90,7	91,0	0,82	2,22
5Ni/NiAlSr	94,0	94,5	0,83	2,28
5Ni/NiAlBa	93,9	95,6	0,98	1,91

Tabela 19: Valores aproximados de conversão de CH_4 e de CO_2 , da razão H_2/CO e da quantidade de NiO presente nas amostras.

Condições de operação: Temperatura: 750 °C, tempo de reação: 6 horas, fluxo de CH₄ e CO₂: 25 mL.min⁻¹, massa de amostra: 50 mg.

Entretanto, nem todo o NiO presente na reação é reduzido à temperatura de 750 °C em que é feita a redução para obter a fase metálica de níquel ativa para a RSM. Os gráficos de RTP ajudam a determinar a porcentagem média de níquel que se reduz até a temperatura usada na redução, através do consumo de H_2 real. Levando esses dados em consideração, obtêm-se os dados apresentados na Tabela 20.

Catalisador	Quantidade de NiO (10 ⁻⁴ mol)
NiAl	0,985
5Ni/NiAl	1,06
5Ni/NiAlMg	1,02
5Ni/NiAlCa	0,969
5Ni/NiAlSr	0,962
5Ni/NiAlBa	0,948

Tabela 20: Quantidade aproximada de NiO que é reduzido a 750 °C.

Condições de operação: Da temperatura ambiente a 750 °C, manter essa temperatura por 1 hora, fluxo de H₂: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 50 mg.

Assim, as conversões de CH_4 e de CO_2 na reforma seca devem considerar a quantidade de Ni metálico disponível para a reação após redução e não a quantidade de NiO presente inicialmente nos 50 mg de catalisador. Dessa forma, podem-se comparar, de forma relativa, as conversões para a mesma quantidade de níquel metálico presente em cada catalisador.

Os sistemas catalíticos apresentaram atividade variando de 90 a 98,9%. Os catalisadores estudados, com exceção do NiAl, apresentaram razões H₂/CO menores que um. Os catalisadores 5Ni/NiAl, 5Ni/NiAlMg e 5Ni/NiAlCa apresentaram queda da razão H₂/CO ao longo da reação. Essa queda pode estar relacionada com a desativação dos sítios catalíticos do níquel devido à formação de carbono pela reação de Boudouard ($2CO \rightarrow CO_2 + C$), favorecida pela formação de excesso de CO (MEZALIRA, 2007).

Para o catalisador NiAl foi encontrada a menor atividade catalítica, cerca de 90% de conversão de metano, apesar de ele possuir a terceira maior quantidade de íons Ni reduzidos a 750 °C. Essa conversão se manteve relativamente estável durante os 360 minutos de reação. Com relação à razão H_2/CO , esse catalisador foi o que apresentou maiores valores, em torno de 1,27. Isso evidencia que houve formação de H_2 significativamente maior que de CO.

Já o catalisador 5Ni/NiAl apresentou a maior conversão de metano e de dióxido de carbono. Entretanto, esse catalisador apresentou valor baixo na razão H₂/CO e, além disso, esse reduziu ao longo da reação, o que evidencia tendência à desativação dos sítios catalíticos. A reação paralela ($2CO \rightarrow CO_2 + C$) ocorre com maior facilidade nesse catalisador, devido à formação de excesso de CO, demonstrada pela diminuição do valor da razão H₂/CO. Essa reação gera maior deposição de coque e decréscimo na seletividade, por intermédio do consumo de H₂. Esse catalisador é o que apresenta maior quantidade de NiO total e também reduzido até 750 °C.

O catalisador 5Ni/NiAlMg apresentou valores muito altos de conversão de CH₄ e CO₂, próximos ao do 5Ni/NiAl, esse catalisador possui teor de íons Ni reduzidos a 750 °C, pouco inferior ao catalisador não promovido. O MgO presente nesse catalisador pode melhorar a atividade do catalisador devido à formação da fase MgAl₂O₄ (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014a). Estudos de SOUSA *et al.* (2012) relataram que o melhor desempenho catalítico foi encontrado no caso de Ni contendo fases MgAl₂O₄ e NiAl₂O₄, devido ao aumento da resistência contra a degradação física, entretanto, a formação de coque diminui esse desempenho, em menor extensão. O valor da razão H₂/CO foi da ordem de 0,88, porém, esse valor diminuiu ao longo da reação.

XU, SONG e CHOU (2011) relataram que o catalisador NiO-MgO-Al₂O₃ exibiu alta atividade e longa estabilidade catalíticas. GARCÍA-DIÉGUEZ *et al.* (2010) mostrou que a adição de Mg em catalisadores de NiAl melhora a

dispersão de Ni por rearranjo superficial e, ainda, reduz a formação de carbono.

Já o catalisador 5Ni/NiAlCa apresentou o segundo menor valor de conversão de CH₄, e, ainda esse valor diminuiu ao longo da reação. A quantidade de íons Ni reduzidos a 750 °C nesse catalisador é praticamente igual a do catalisador 5Ni/NiAlSr. A razão H₂/CO foi de 0,83 e, e apresentou também queda no decorrer do teste catalítico.

LUNA e IRIARTE (2008) mostraram que catalisadores de níquel modificados com cálcio mostram significante redução na atividade e também grande acúmulo de carbono depois de 30 horas de reação.

O catalisador 5Ni/NiAlSr apresentou valores médios de conversão de CH₄ (94%) e CO₂ (94,5%), razão H₂/CO de 0,83 e, esses valores se mantiveram praticamente constantes durante todo o tempo da reação. Esse catalisador possui a segunda menor quantidade de íons Ni reduzidos a 750 °C.

O catalisador 5Ni/NiAlBa também apresentou valores médios de conversão de CH₄ (93,9%) e CO₂ (95,6%). O aumento na quantidade de CO₂ adsorvido por área superficial do catalisador, evidenciado nessa reação, pode contribuir de modo positivo e significativo na atividade e estabilidade catalítica do material. O acréscimo da concentração de CO₂ na superfície do catalisador contribui para a menor deposição de coque (Reação 2.7). O valor da razão H₂/CO foi o mais próximo da unidade e não houve queda significativa desse durante as 6 horas de reação. Esse catalisador foi o que apresentou a menor quantidade de NiO além da menor quantidade de íons Ni reduzidos a 750 °C.

Considerando-se os resultados apresentados, os catalisadores 5Ni/NiAl e 5Ni/NiAlMg conseguiram as maiores conversões de CH₄, entretanto, a razão H₂/CO deles sofre diminuição ao longo da reação de reforma seca, o que pode evidenciar o princípio de desativação dos sítios catalíticos. Esses catalisadores são também os que possuem a maior quantidade de níquel reduzido na temperatura da reação. Os catalisadores NiAl e 5Ni/NiAlCa foram os que apresentaram as menores conversões. O catalisador 5Ni/NiAlCa foi o que apresentou a segunda menor quantidade de íons Ni reduzidos a 750 °C.

O catalisador 5Ni/NiAlBa apresentou bom resultado. Isso se deve ao fato de que com a menor quantidade de íons Ni reduzidos, esse catalisador conseguiu conversão constante e da ordem de 94%, ao longo da reação. O 5Ni/NiAlSr possui conversão praticamente igual à do catalisador com BaO, porém, a razão H₂/CO desse composto é menor que 1. Esse valor ser menor que um pode significar que o H₂ está sendo consumido no decorrer da reação, como resultado da ocorrência simultânea da reação reversa de deslocamento de gás-água. Já para o 5Ni/NiAlBa o valor da razão H₂/CO é próximo à unidade, o que indica que reações simultâneas, tais como a reação reversa de deslocamento de gás-água (Reação 2.6) e a reação de Boudouard (Reação 2.7), muito comuns durante a RSM, interferiram pouco no desempenho do catalisador.

Dessa maneira, a adição de determinadas quantias de óxidos de metais alcalinos terrosos pode melhorar o desempenho catalítico do catalisador 5Ni/NiAI, graças a forte interação entre o Ni e o suporte e a característica básica do óxido metálico, que pode diminuir a formação de carbono durante a reação de reforma seca (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014a).

Assim, diante dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se observar que, dentre os catalisadores estudados, observa-se a tendência de melhora dos catalisadores promovidos com metais alcalinos terrosos, favorecendo a reforma seca de metano. O catalisador 5Ni/NiAlBa apresentou resultado considerável, já que com a menor quantidade de íons de Ni reduzidos, esse catalisador conseguiu conversão constante e da ordem de 94%. Ele também apresentou valor da razão H₂/CO próximo à unidade, o que indica que reações simultâneas comuns a RSM, interferiram pouco no desempenho do catalisador.

Cabe ressaltar que o teor de níquel presente nessa série de catalisadores é muito elevado, se comparado a outros catalisadores preparados via impregnação e com os mesmos componentes, e, apresentados amplamente na literatura. Nesse estudo, a forma como foram sintetizados os catalisadores, via polimerização em uma etapa, permitiu obter catalisadores com elevado teor de níquel, estáveis e de elevada conversão, mesmo antes da adição dos promotores alcalino-terrosos. Isso mostra a viabilidade desse método para a síntese de catalisadores para reações de reforma. Outra vantagem dessa metodologia é a que ao estar o níquel presente em contato íntimo com os cátions AI^{+3} , desde os precursores dos catalisadores, é possível saturar-se a γ - AI_2O_3 e formar o Ni $A_{I2}O_4$. Isso evita a difusão do níquel remanescente para o

79

interior do bulk, e o mantém disponível e em alta dispersão para a etapa de redução, o que permite a obtenção de fases metálicas de níquel mais estáveis para a reação.

5.6.2- Efeito do teor do cátion alcalino

Como justificado anteriormente, dentre todos os catalisadores o 5Ni/NiAlBa apresentou uma boa estabilidade tanto relacionada à conversão de CH₄ e CO₂ quanto da razão H₂/CO \approx 1. Desse modo, esse catalisador foi o escolhido para analisar o efeito do teor de cátion alcalino nos catalisadores preparados via polimerização em uma etapa. Escolheu-se as concentrações molares de Ba de 15%, 41% e 51% do catalisador 5Ni/NiAlBa.

A Figura 27 mostra a conversão de CH₄ e a Figura 28 mostra a conversão de CO₂ dos catalisadores com diferentes quantidades de BaO.



Figura 27: Conversão de CH₄. Condições de operação: Temperatura: 750 °C, tempo de reação: 6 horas, fluxo de CH₄ e CO₂: 25 mL.min⁻¹, massa de amostra: 50 mg.



Figura 28: Conversão de CO₂. Condições de operação: Temperatura: 750 °C, tempo de reação: 6 horas, fluxo de CH₄ e CO₂: 25 mL.min⁻¹, massa de amostra: 50 mg.

Nas Figuras 27 e 28 observa-se que quando se aumenta o teor do cátion Ba^{2+} de 15% para 41% nota-se queda na conversão tanto de CH_4 quanto de CO_2 . Quando se aumenta ainda mais esse teor para 51% essas conversões decaem constantemente. Isso mostra que existe um limite a partir do qual a conversão é comprometida.

Acredita-se que o promotor Ba aumenta os números dos sítios básicos na superfície dos catalisadores e reforçam a quimissorção de CO_2 , o que foi comprovado pela análise do TPD-CO₂. Além disso, a adição de Ba foi benéfica para melhorar a dispersão dos sítios ativos de níquel. Quando a dosagem de Ba é moderada, a quimissorção e ativação de CO_2 foram simultaneamente promovidas. Consequentemente, a concentração de CO_2 sobre as superfícies dos catalisadores deve ser maior do que a da corrente dos reagentes, o que conduz a maiores conversões de CH_4 e CO_2 (XU, SONG e CHOU, 2011).

No entanto, a adição de excesso de bário por sua vez gera a diminuição das conversões dos reagentes. Quando o número de sítios básicos é excessivo, o CO_2 adsorvido pode cobrir os sítios ativos de Ni do catalisador e a dessorção desses sítios ativos torna-se difícil, devido aos fortes sítios alcalinos, entre a estrutura dos catalisadores. Por conseguinte, a adsorção e subsequente ativação do dióxido de carbono são bloqueadas, o que finalmente leva ao declínio das conversões de CH₄ e CO₂ (XU, SONG e CHOU, 2011).

Ao mesmo tempo, o estudo de PING, ZHAO-YIN e XIAO-MING (2005) mostra que maior quantidade de sítios alcalinos pode cobrir certa quantidade de Ni, bloquear a acessibilidade do metano, e posteriormente diminuir a atividade de reforma. Sabe-se que o comportamento catalítico do catalisador depende da sinergia de tamanho, estrutura, composição, e assim por diante. Portanto, a melhoria da atividade catalítica pode ser obtida apenas quando a dosagem de promotor de base de Lewis (BaO) é moderada.

Durante o tempo de reação de 360 minutos os catalisadores 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba apresentaram quedas significativas na sua atividade. Para o catalisador 5Ni/NiAl15Ba, a diminuição da atividade ao longo do tempo de reação estudado foi menor, em comparação com os demais catalisadores.

A conversão de metano dos catalisadores estudados, mostrada na Figura 27, evidencia a influência do teor de BaO adicionado sobre o desempenho catalítico. O catalisador com a menor quantidade de BaO, 5Ni/NiAl15Ba, foi o que obteve a mais alta conversão de metano, enquanto que o com a maior quantidade do óxido de bário, 5Ni/NiAl51Ba, exibiu a menor atividade para a reforma do metano. Em relação à conversão de CO₂, a mesma tendência foi observada (Figura 28).

A Figura 29 mostra a Razão H₂/CO. Observa-se que apenas na reação realizada com o catalisador 5Ni/NiAl51Ba a razão H₂/CO é menor do que um, indicando que o H₂ pode estar sendo consumido no decorrer da reação, como resultado da ocorrência simultânea da reação reversa de deslocamento de gáságua (Reação 2.6) (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014a; SOUZA *et al.*, 2004a).



Figura 29: Razão H₂/CO. Condições de operação: Temperatura: 750 °C, tempo de reação: 6 horas, fluxo de CH₄ e CO₂: 25 mL.min⁻¹, massa de amostra: 50 mg.

A Tabela 21 mostra os valores aproximados de conversão de CH_4 e de CO_2 , da razão H_2/CO e da quantidade de NiO presente nas amostras.

Tabela 21: Valores aproximados de conversão de CH_4 e de CO_2 , da razão H_2/CO e da quantidade de NiO presente nas amostras.

Catalisador	Conversão CH ₄ (%)	Conversão CO ₂ (%)	Razão H ₂ /CO	Quantidade de NiO (10 ⁻⁴ mol)
5Ni/NiAl15Ba	90	91	1,2	1,68
5Ni/NiAl41Ba	86	88	1,2	1,30
5Ni/NiAl51Ba	79	75	1,0	0,510

Condições de operação: Temperatura: 750 °C, tempo de reação: 6 horas, fluxo de CH₄ e CO₂: 25 mL.min⁻¹, massa de amostra: 50 mg.

Entretanto, nem todo o NiO presente na reação é reduzido à temperatura de 750 °C em que ocorre a redução. Os gráficos de RTP ajudam a determinar a porcentagem média de níquel que se reduz até a temperatura usada na redução, através do consumo de H₂ real. Levando esses dados em consideração, obtêm-se os dados apresentados na Tabela 22.

Catalisador	Quantidade de NiO (10 ⁻⁴ mol)
5Ni/NiAl15Ba	1,450
5Ni/NiAl41Ba	0,786
5Ni/NiAl51Ba	0,477

Tabela 22: Quantidade aproximada de NiO que é reduzido a 750 °C.

Condições de operação: Da temperatura ambiente a 750 °C, manter essa temperatura por 1 hora, fluxo de H₂: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 50 mg.

Assim, as conversões de CH_4 e de CO_2 na reforma seca devem considerar a quantidade de Ni metálico disponível para a reação após redução e não a quantidade de NiO presente inicialmente nos 50 mg de catalisador. Dessa forma, podem-se comparar, de forma relativa, as conversões para a mesma quantidade de níquel metálico presente em cada catalisador.

Os sistemas catalíticos apresentaram conversões de CH₄ variando entre 79% e 90% e de CO₂ variando de 75% a 91%. Os catalisadores estudados, com exceção do 5Ni/NiAl51Ba, apresentaram razões H₂/CO maiores que um. Todos os catalisadores apresentaram ao menos pequena queda da razão H₂/CO ao longo da reação. Essa queda pode estar relacionada com a desativação dos sítios catalíticos do níquel devido à formação de carbono pela reação de Boudouard ($2CO \rightarrow CO_2 + C$), favorecida pela formação de excesso de CO. As quantidades de Ni²⁺ disponível para reação em cada um dos catalisadores foram muito distintas (MEZALIRA, 2007).

O catalisador 5Ni/NiAl15Ba apresentou a maior conversão de metano e de dióxido de carbono, da ordem de 90%, e esses valores se mantiveram aproximadamente constantes ao longo do tempo de reação. O aumento na quantidade de CO₂ adsorvido por área superficial do catalisador, evidenciado nessa reação, pode contribuir de modo positivo e significativo na atividade e estabilidade catalítica do material. Tem sido sugerido que o aumento na adsorção e ativação de CO₂ pode acelerar a gaseificação dos carbonos superficiais, e retardar a formação de carvão inativo. Outro fato que pode ter favorecido a maior conversão desse catalisador é a grande quantidade de NiO que se reduz a Ni²⁺ a temperaturas menores que a de reação, 750 °C. O valor da razão H₂/CO foi em torno de 1,2 e esse valor também se manteve quase constante ao longo da reação (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014a).

Já o catalisador 5Ni/NiAl41Ba apresentou valores de conversão de CH_4 e de CO_2 da ordem de 85%, entretanto, esses valores diminuíram ao longo da reação. A razão H_2/CO foi de 0,83 e, esse valor também apresentou queda no decorrer do teste catalítico. Esse catalisador possui quase a metade do número de mol de Ni reduzido até 750 °C do 5Ni/NiAl15Ba.

Para o catalisador 5Ni/NiAl51Ba foi encontrada a menor atividade catalítica, cerca de 80% de conversão de metano, valor esse que diminuiu durante os 360 minutos de reação. Com relação à razão H₂/CO, esse catalisador foi o que apresentou menores valores, em torno de 1 e, esse foi reduzindo consideravelmente ao longo da reação, o que evidencia a desativação dos sítios catalíticos. A formação de excesso de CO, evidenciada pela diminuição da razão H₂/CO, favorece a reação paralela ($2CO \rightarrow CO_2 + C$). Essa reação gera maior deposição de coque e decréscimo na seletividade, por intermédio do consumo de H₂. Esse catalisador foi também o que possuiu a menor quantidade de Ni reduzido disponível para reação, pouco mais que 30% da quantidade que apresentou o catalisador 5Ni/NiAl15Ba.

Estudo de ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI (2014b) em que se testou a influência da adição de diferentes teores de MgO sobre o catalisador Ni/Al₂O₃, também mostrou que apenas quantidades moderadas do metal alcalino terroso podem efetivamente modificar as propriedades catalíticas dos catalisadores.

Deste modo, perante dos resultados obtidos no presente trabalho, podese observar que, dentre os catalisadores estudados, observa-se a tendência de melhora dos catalisadores com menores teores de metal alcalino. O catalisador 5Ni/NiAI15Ba apresentou a maior conversão de metano e de dióxido de carbono. Um fato que pode ter favorecido essa maior conversão é a grande quantidade de NiO que se reduz a Ni⁰ a temperaturas menores que a de reação.

5.6.3- Efeito do método de preparação

Como observado anteriormente, os catalisadores preparados via polimerização em uma etapa apresentaram atividade para a reação de reforma, e entre eles, os de maior atividade e estabilidade são os de menores teores de cátion alcalino. Para avaliar o efeito do método de preparação foram preparados dois catalisadores adicionais. No primeiro, foi adicionado níquel na razão estequiométrica que permita a formação do aluminato de níquel (NiAI) via síntese por polimerização em uma etapa (usando o NiAlBa como suporte) e posteriormente foi adicionado o excesso de níquel via impregnação seca. O segundo foi preparado sintetizando unicamente o suporte AlBa via polimerização em uma etapa, e o níquel foi adicionado posteriormente via impregnação seca. Esses catalisadores foram nomeados como 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa-I, respectivamente. Eles possuem a mesma composição química do catalisador 5Ni/NiAlBa (26% de Ba). Os resultados desse catalisador, 5Ni/NiAlBa, sintetizado via polimerização em uma etapa serão comparados com os dos catalisadores 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa.

O objetivo desse estudo é verificar a validade da síntese de catalisadores via polimerização em uma etapa frente à reação de reforma seca de metano.

A Figura 30 mostra a conversão de CH₄ e a Figura 31 mostra a conversão de CO₂ dos catalisadores preparados via método de polimerização em uma etapa e em junção desse com o método de impregnação seca.



Figura 30: Conversão de CH₄. Condições de operação: Temperatura: 750 °C, tempo de reação: 6 horas, fluxo de CH₄ e CO₂: 25 mL.min⁻¹, massa de amostra: 50 mg.



Figura 31: Conversão de CO₂. Condições de operação: Temperatura: 750 °C, tempo de reação: 6 horas, fluxo de CH₄ e CO₂: 25 mL.min⁻¹, massa de amostra: 50 mg.

Durante o tempo de reação estudado apenas o catalisador 5Ni/NiAlBa-I apresentou quedas significativas na sua atividade. Para os catalisadores 5Ni/NiAlBa e 5Ni/NiAlBa-PI, a diminuição da atividade ao longo do tempo de reação foi muito pequena.

Observou-se também que para o catalisador 5Ni/NiAlBa, os valores de conversão de CO₂ em produtos são maiores que os de CH₄, durante todo o tempo de reação. Esse comportamento é consequência de estar ocorrendo também a reação reversa de deslocamento de gás-água. Entretanto, para o catalisador 5Ni/NiAlBa-I esse comportamento não foi observado. Os valores de conversão de CO₂, para esse catalisador, são muito menores que os de conversão de CH₄. Isso pode ter colaborado para que esse catalisador seja o com piores conversões. Isso se deve ao fato de que o acréscimo da concentração de CO₂ na superfície do catalisador contribui para a menor deposição de coque (Reação 2.7) (SOUZA *et al.*, 2004).

A conversão de metano dos catalisadores estudados, mostrada na Figura 30, evidencia a influência do método de síntese sobre o desempenho catalítico.

O catalisador 5Ni/NiAlBa foi o que obteve a mais alta conversão de metano, enquanto que o 5Ni/NiAlBa-I exibiu a menor atividade para RSM. Em relação à conversão de CO₂, a mesma tendência foi observada (Figura 31).

A Figura 32 mostra a Razão H₂/CO. Observa-se que apenas na reação realizada com o catalisador 5Ni/NiAlBa, a razão H₂/CO é próximo à unidade, e, praticamente constante, o que indica que reações simultâneas, tais como a reação reversa de deslocamento de gás-água (Reação 2.6) e a reação de Boudouard (Reação 2.7), muito comuns durante a RSM, interferiram pouco no desempenho do catalisador.



Figura 32: Razão H₂/CO. Condições de operação: Temperatura: 750 °C, tempo de reação: 6 horas, fluxo de CH₄ e CO₂: 25 mL.min⁻¹, massa de amostra: 50 mg.

A Tabela 23 mostra os valores aproximados de conversão de CH_4 e de CO_2 , da razão H_2/CO e da quantidade de NiO presente nas amostra.

Tabela 23: Valores aproximados de conversão de CH_4 e de CO_2 , da razão H_2/CO e da quantidade de NiO presente nas amostras.

Catalisador	Conversão CH ₄ (%)	Conversão CO ₂ (%)	Razão H ₂ /CO	Quantidade de NiO (10 ⁻⁴ mol)
5Ni/NiAlBa	94	96	1,0	1,91
5Ni/NiAlBa-Pl	94	93	1,2	1,93
5Ni/NiAlBa-l	89	69	1,1	2,15
	~		~ ^ /	

Condições de operação: Temperatura: 750 °C, tempo de reação: 6 horas, fluxo de $CH_4 e CO_2$: 25 mL.min⁻¹, massa de amostra: 50 mg. Entretanto, nem todo o NiO presente na reação é reduzido à temperatura de 750 °C em que ocorre a redução. Os gráficos de RTP ajudam a determinar a porcentagem média de níquel que se reduz até a temperatura usada na redução, através do consumo de H₂ real. Levando esses dados em consideração, obtêm-se os dados apresentados na Tabela 24.

Catalisador	Quantidade de NiO (10 ⁻⁴ mol)		
5Ni/NiAlBa	0,996		
5Ni/NiAlBa-PI	0,683		
5Ni/NiAlBa-l	0,969		

Tabela 24: Quantidade aproximada de NiO que é reduzido a 750 °C.

Condições de operação: Da temperatura ambiente a 750 °C, manter essa temperatura por 1 hora, fluxo de H₂: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 50 mg.

Assim, as conversões de CH_4 e de CO_2 na reforma seca devem considerar a quantidade de Ni metálico disponível para a reação após redução e não a quantidade de NiO presente inicialmente nos 50 mg de catalisador. Dessa forma, podem-se comparar, de forma relativa, as conversões para a mesma quantidade de níquel metálico presente em cada catalisador.

Os sistemas catalíticos apresentaram conversões de metano variando de 89% a 94% e de CO₂ variando de 69% a 96%. Os catalisadores 5Ni/NiAlBa e 5Ni/NiAlBa-I possuem praticamente a mesma quantidade de NiO reduzido a 750 °C, porém, o catalisador 5Ni/NiAlBa apresenta em torno de 70% dessa quantidade. Os catalisadores 5Ni/NiAlBa-PI e 5Ni/NiAlBa-I apresentaram razões H₂/CO maiores que um. Esses catalisadores proporcionaram queda da razão H₂/CO ao longo da reação. Essa queda pode indicar que o H₂ pode estar sendo consumido no decorrer da reação, como resultado da ocorrência simultânea da reação reversa de deslocamento de gás-água (Reação 2.6) (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014a; SOUZA *et al.*, 2004a).

O catalisador 5Ni/NiAlBa apresentou a maior conversão de metano e de dióxido de carbono. O aumento na quantidade de CO₂ adsorvido por área superficial do catalisador, evidenciado nessa reação, pode contribuir de modo positivo e significativo na atividade e estabilidade catalítica do material. O acréscimo da concentração de CO₂ na superfície do catalisador contribui para a menor deposição de coque. Outro fato que pode ter favorecido a maior

conversão desse catalisador é o fato de ele ser o que possui a maior quantidade de NiO que se reduz a Ni²⁺ a temperaturas menores que a de reação, 750 °C. (Reação 2.7).

Já o catalisador 5Ni/NiAlBa-PI apresentou valor de conversão de CH_4 praticamente igual ao 5Ni/NiAlBa (94%), entretanto, o valor de conversão de CO_2 foi pouco menor (93%). Esse catalisador foi o que possuiu a menor quantidade de Ni reduzido disponível para reação, cerca de 70% da quantidade que apresentou o 5Ni/NiAlBa. A razão H_2/CO dele foi de 1,2 e, esse valor apresentou queda no decorrer do teste catalítico.

Para o catalisador 5Ni/NiAlBa-I foi encontrada a menor atividade catalítica e os valores de conversão de metano e de CO₂ diminuíram consideravelmente durante a reação. A razão H₂/CO desse catalisador foi de 1,1 e, essa foi reduzida notavelmente ao longo da reação. Essa reação pode ter gerado maior deposição de coque e decréscimo na seletividade, por intermédio do consumo de H₂. Esse catalisador possui quase a mesma quantidade de Ni reduzido até 750 °C do 5Ni/NiAlBa, todavia, seus resultados foram muito inferiores.

Portanto, diante dos resultados obtidos nesse trabalho, pode-se observar que, dentre os catalisadores estudados, observa-se a tendência de melhora do catalisador preparado via método de polimerização em uma etapa frente à junção desse método com o de impregnação seca. O catalisador 5Ni/NiAlBa apresentou bom resultado. Isso se deve ao fato de que ele conseguiu os maiores valores de atividade, com conversões constantes de CH₄ e CO₂ de 94% e 96%, respectivamente, além da razão H₂/CO próxima à unidade, e, praticamente constante, o que indica que reações simultâneas interferiram pouco no desempenho do catalisador. Esse é também o catalisador com maior quantidade de NiO reduzido e disponível para reação.

5.7- Quantificação do Coque

A Figura 33 mostra a formação de coque durante a redução realizada após a reação de RSM.



Figura 33: Formação CH_4 (C + $2H_2 \rightarrow CH_4$) após a reação de RSM. Condições de operação: 5 °C.min⁻¹, fluxo de gás 90% N₂ e 10% H₂: 10 mL.min⁻¹.

A Tabela 25 mostra os dados de formação de metano obtidos nos ensaios de hidrogenação de coque após ser realizada a reação de RSM.

Tabela 25: Caracterização de coque via formação de CH_4 (C + $2H_2 \rightarrow C$	CH₄)
obtido após ensaios de RSM.	

Catalisador	1º Pico		2º Pico		Área Total
	Área (u.a)	T (°C)	Área (u.a)	T (°C)	(u.a)
NiAl	0,0039	192,6	1,6	536,6	1,6
5Ni/NiAl	1,5	581,9	1,6	706,5	3,1
5Ni/NiAlMg	1,1	551,1	1,1	669,3	2,2
5Ni/NiAlCa	0,051	276,3	0,83	573,8	0,9
5Ni/NiAlSr	0,2	250,2	0,43	567,0	0,6
5Ni/NiAlBa	0,065	179,0	0,66	587,5	0,7

Condições de operação: 5 °C.min⁻¹, fluxo de gás 90% N₂ e 10% H₂: 10 mL.min⁻¹.

Os perfis apresentados mostram picos, indicativos da formação de três diferentes tipos de espécies de carbono. Os primeiros picos observados em NiAl e 5Ni/NiAlBa, embora muito pequenos, ocorrem a partir de cerca de 180

°C, já para os catalisadores 5Ni/NiAlCa e 5Ni/NiAlSr esse pico aparece por volta de 250 °C. Para o catalisador promovido com CaO, esse primeiro pico também é muito pequeno em comparação com o segundo, porém, para o catalisador promovido com SrO esse pico representa praticamente um terço do consumo de H₂ total. Esse pico pode ser atribuído às espécies de carvão ativo ou intermediários de reação que reagem com o oxigênio a baixas temperaturas. Esse pico também pode ser relativo à dessorção do metano que ficou adsorvido na superfície do catalisador. O segundo pico que ocorre em 500-600 °C é atribuído a formas amorfas e/ou formas de carbono grafite. Todos os catalisadores estudados apresentam picos a essa temperatura. O terceiro pico, a alta temperatura, em torno de 670-710 °C, pode ser atribuído à forma filamentosa de carbono ou a decomposição do carbono pirolítico (550-700 °C).

Apenas os catalisadores 5Ni/NiAl e o 5Ni/NiAlMg apresentam picos a essa temperatura mais elevada (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014a; CHRISTOFOLETTI, ASSAF e ASSAF, 2005; WANG e LU, 2000). Dessa forma, parece que a maior força básica nos cátions alcalinos terrosos evita a formação de carbono pirolítico ou filamentoso. Segundo BENGAARD *et al.* (2000) e ROSTRUP-NIELSEN (1977) a formação destes filamentos segue a seguinte etapa: primeiro ocorre à decomposição da espécie gasosa que contém carbono (CO, hidrocarboneto) sobre a superfície da partícula metálica, seguido pela dissolução dos átomos de carbono isolados para dentro do metal (bulk) e finalmente, ocorre à formação dos filamentos de carbono por supersaturação do carbono dissolvido.

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. Segundo observado nos perfis de consumo de coque, os catalisadores com os cátions Ba⁺², Sr⁺² e Ca⁺² apresentaram as menores formações de coque. Isso mostra que aumento do caráter básico limita a formação de coque. Segundo o discutido anteriormente, a formação do coque pirolítico e filamentoso ocorre mediante difusão dos átomos de carbono dentro das camadas interiores de níquel metálico.

Como mostrado pelos perfis de RTP, a dispersão é favorecida pela presença desses óxidos básicos, que atuam como barreira química contra a
aglomeração dos cristalitos de níquel, e, permitem que esse níquel esteja em alta dispersão, o que evita a formação do meio de difusão para os átomos de carbono. Por outro lado, a síntese via polimerização em uma etapa possibilita o contato a nível atômico entre o cátion Ni⁺², os cátions alcalinos terrosos e a Al⁺³. Do mesmo modo, acredita-se que essas interações, acrescentadas por esse tipo de síntese, estabilizem em maior proporção as espécies de níquel, do que aquelas presentes em catalisadores sintetizados unicamente por impregnação de níquel.

O catalisador 5Ni/NiAl foi o que apresentou a maior formação de coque. Essa quantidade formada foi mais que o dobro da formada pelo 5Ni/NiAlMg, porém, esse catalisador apresentou a maior conversão de CH₄. Contudo, essa grande formação de coque pode levar a desativação do catalisador.

O catalisador NiAl apresentou as menores conversões de CH_4 e de CO_2 e, além disso, dentre todos os catalisadores, formou a terceira maior quantidade de coque. Essa elevada quantidade de coque centrada ao redor de 550 °C, pode ser atribuída à presença de carbono do tipo grafítico, razão pela qual pode ter ocorrido o decaimento na reação, já que esse tipo de carbono é o que origina a desativação no catalisador.

Embora o catalisador 5Ni/NiAIMg seja, dentre os catalisadores promovidos, o que apresenta a maior quantidade de coque formada, isso não levou a redução na sua atividade catalítica, durante toda a reação. Comparando-se com o catalisador NiAI, observa-se que no catalisador 5Ni/NiAIMg há incremento do coque tipo pirolítico ou filamentoso, que como já descrito, não afeta a atividade do catalisador.

Em resumo, a diminuição da formação de carbono está relacionada com a melhora das propriedades básicas dos catalisadores e a adsorção de CO₂, que resulta em maior resistência a formação de coque. Observa-se a tendência de melhora dos catalisadores promovidos com metais alcalinos terrosos, favorecendo a reação de RSM. Esses catalisadores promovidos tendem a apresentar atividade (conversão) e seletividade (menor ocorrência de reações paralelas) maior para os produtos da RSM. Eles também tendem a atenuar a formação de carbono e diminuir a desativação do catalisador pela deposição de coque sobre os sítios ativos do metal. No entanto, mais testes devem ser

93

realizados para melhor compreensão do efeito da síntese deste tipo de catalisadores e seu efeito na catálise.

A Figura 34 mostra a formação de metano na reação de hidrogenação do coque realizada após a reação de RSM para a série de catalisadores com diferentes teores de BaO. A Tabela 26 mostra os dados de formação de CH₄ obtidos nos ensaios de hidrogenação de coque após a reação de RSM.





Tabela 26: Caracterização de coque via formação de CH_4 (C + $2H_2 \rightarrow CH_4$) obtido após ensaios de RSM.

Catalisador	1º Pico		2º Pico		Área Total
	Área (u.a)	T (°C)	Área (u.a)	T (°C)	(u.a)
5Ni/NiAl15Ba	0,1773	350,54	1,0514	566,99	1,2287
5Ni/NiAl41Ba	0,1984	386,11	0,4187	558,40	0,6171
5Ni/NiAl51Ba	0,0567	371,14	1,2151	590,95	1,2718

Condições de operação: 5 °C.min⁻¹, fluxo de gás 90% N₂ e 10% H₂: 10 mL.min⁻¹.

Os perfis apresentados mostram picos na faixa de 350 a 590 °C, que indicam a formação de diferentes espécies de carbono, independente do teor de bário. Os primeiros picos formados a menor temperatura estão centrados em aproximadamente 350 °C, atribuídos à presença de carbonos intermediários da reação, e, estão presentes em todos os catalisadores, independente do teor de bário adicionado. O segundo pico que ocorre em 500-600 °C é atribuído a formas amorfas e/ou formas de carbono grafite e, também está presente em todos os catalisadores dessa série. Entretanto, nenhum dos catalisadores possui picos a alta temperatura, em torno de 670-710 °C, que são atribuídos à forma filamentosa de carbono.

No catalisador com maior teor de bário (5Ni/NiAl51Ba) observa-se que a proporção do carbono intermediário é muito baixa quando comparada à elevada presença do carbono grafítico (pico centrado em 590 °C), tipo de carbono que desativa o catalisador, por tanto deve contribuir na desativação desse catalisador durante a reação de RSM (ALIPOUR; REZAEI; MESHKANI, 2014a; CHRISTOFOLETTI; ASSAF; ASSAF, 2005).

Nos catalisadores 5Ni/NiAl41Ba e 5Ni/NiAl51Ba, com o incremento do teor de bário, não foram detectadas grandes formações de coque. Entretanto, esses catalisadores apresentaram decréscimo na conversão catalítica, o que mostra que a redução da atividade desses catalisadores não foi causada pela alta formação de coque e sim pelo excesso de alcalinidade, gerado pelo elevado teor de BaO presente. Quando o número de sítios básicos é excessivo, o CO₂ do ambiente adsorvido pode cobrir os sítios ativos de Ni do catalisador e a dessorção desses sítios ativos torna-se difícil, devido aos fortes sítios alcalinos entre a estrutura dos catalisadores. Por conseguinte, a adsorção e subsequente ativação do dióxido de carbono são bloqueadas, o que finalmente leva ao declínio das conversões de CH₄ e CO₂ (XU, SONG e CHOU, 2011).

Assim, diante dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se observar que, dentre os catalisadores estudados, observa-se a tendência de melhora dos catalisadores com teores de BaO menores, favorecendo a reação de RSM.

A Figura 35 mostra os perfis de formação de metano, produto da hidrogenação do coque, realizado após os ensaios de RSM da série de catalisadores preparados via diferentes metodologias. Na Tabela 27

encontram-se os respectivos valores numéricos da formação de CH₄ obtidos nos ensaios de hidrogenação de coque após a reação de RSM.



Figura 35: Formação de CH₄ (C + 2H₂ \rightarrow CH₄) após a reação de RSM. Condições de operação: 5 °C min⁻¹, fluxo de gás 90% N₂ e 10% H₂: 10 mL min⁻¹.

1º Pico		2º Pico		Área Total
Área (u.a)	T (°C)	Área (u.a)	T (°C)	(u.a)
0,2725	264,80	6,6670	587,39	6,9395
1,3662	314,68	4,8406	538,24	6,2068
3,0100	553,43	3,7427	661,03	6,7527
	1º Pi Área (u.a) 0,2725 1,3662 3,0100	1° Pico Área (u.a) T (°C) 0,2725 264,80 1,3662 314,68 3,0100 553,43	1° Pico 2° P Área (u.a) T (°C) Área (u.a) 0,2725 264,80 6,6670 1,3662 314,68 4,8406 3,0100 553,43 3,7427	1° Pico 2° Pico Área (u.a) T (°C) Área (u.a) T (°C) 0,2725 264,80 6,6670 587,39 1,3662 314,68 4,8406 538,24 3,0100 553,43 3,7427 661,03

Tabela 27: Caracterização de coque via formação de CH_4 (C + $2H_2 \rightarrow CH_4$) obtido após ensaios de RSM.

Condições de operação: 5 °C.min⁻¹, fluxo de gás 90% N_2 e 10% H_2 : 10 mL.min⁻¹.

Os perfis apresentados mostram picos na faixa de 260 a 660 °C, o que indica a formação de diferentes tipos de carbono, como também ocorreu nas

séries anteriores de catalisadores previamente discutidos. Observa-se a presença de picos em baixa temperatura, centrados em 250 °C, nos catalisadores 5Ni/NiAlBa e 5Ni/NiAlBa-PI, entretanto, o catalisador 5Ni/NiAlBa-I não apresenta esse primeiro pico. Esse pico, como foi anteriormente discutido, foi atribuído às espécies de carbonos intermediários de reação. O segundo pico que ocorre entre 500 e 600 °C é atribuído a formas amorfas e/ou formas de carbono tipo grafítico e encontrados em maior proporção em todos os catalisadores.

Uma característica peculiar nesta série de catalisadores é o incremento de espécies de coque tipo pirolítico e filamentoso, representada por uma cauda de maior intensidade no catalisador 5Ni/NiAlBa-I. Esse comportamento é devido à presença de maiores cristalitos de níquel (como mostrado no perfil de RTP deste catalisador). Esses cristalitos produzem o meio em que os átomos de carbono podem se difundir e formar as estruturas filamentosas identificadas nesta temperatura (ALIPOUR, REZAEI e MESHKANI, 2014a; CHRISTOFOLETTI, ASSAF e ASSAF, 2005; WANG e LU, 2000).

Os catalisadores 5Ni/NiAlBa e 5Ni/NiAlBa-PI foram os que apresentaram as maiores conversões de CH₄. O catalisador 5Ni/NiAlBa apresentou maior conversão de CO₂ e razão de H₂/CO constante e próxima à unidade. A maior quantidade de coque formada, pelo catalisador 5Ni/NiAlBa, não levou a redução na sua atividade catalítica durante as 6 horas de reação.

O catalisador 5Ni/NiAlBa-I apresentou menor conversão de CH₄, valor que ainda sofreu diminuição ao longo da reação. Como observado no perfil de formação de metano, neste catalisador a presença de carbonos intermediários da reação é quase nula. Isso pode ocorrer devido, provavelmente, ao recobrimento dos sítios ativos de níquel por parte do carbono grafítico, o que obstruí os sítios metálicos de níquel necessários para a decomposição do metano, etapa inicial da reação de RSM.

97

6- Conclusão

Conforme evidenciado pelos resultados obtidos, a síntese dos catalisadores via método de polimerização em uma etapa foi adequada e conseguiu obter catalisadores com boa homogeneidade a nível atômico e com bom controle estequiométrico. Além disso, foi possível a obtenção de catalisadores com alto teor de níquel, estáveis e de elevada conversão, mesmo antes da adição dos promotores alcalino-terrosos.

Os difratogramas de raios X mostram que todos os *catalisadores* possuem estrutura cristalina. Também, foi possível observar que à medida que o raio atômico do cátion aumenta, menor quantidade de fase cristalina é formada. Constatou-se, também, que com o aumento da quantidade de bário presente nos catalisadores, a cristalinidade desses é cada vez menor e menos picos podem ser observados.

Nos perfis de RTP dos catalisadores observa-se que ocorre a formação de até quatro picos em diferentes temperaturas de redução. A tendência observada é a de diminuição das temperaturas de redução dos catalisadores 5Ni/NiAICa, 5Ni/NiAISr e 5Ni/NiAIBa em comparação com os demais.

A análise de área superficial dos catalisadores permite verificar a influência da adição dos promotores. Em relação ao catalisador não modificado, os catalisadores promovidos, com exceção do 5Ni/NiAIMg, possuem área superficial específica menor. O método de preparação do catalisador também pode alterar a área específica desse.

Nos testes de Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-vis DRS) realizados podem-se observar bandas atribuídas às transferências de espécies Ni²⁺ e também à alumina. Entretanto, as bandas características do aluminato de níquel não foram detectadas. Nos espectros de UV-vis dos catalisadores com diferentes teores de BaO pode-se observar que as bandas são localizadas nos mesmos comprimentos de onda, porém, verifica-se pequeno aumento na intensidade dessas com o aumento do teor.

Os resultados de dessorção com temperatura programada mostram que nos catalisadores estudados, a adição dos cátions alcalino-terrosos originou a formação de picos de dessorção de mediana intensidade (325 °C), o que indica o aumento do caráter básico, com a presença destes cátions. Nas séries de

catalisadores em que se altera o teor de bário e o método de preparação observa-se a tendência a incrementar o sinal de dessorção acima de 550 °C, o que indica a provável presença de sítios básicos de forte intensidade.

Os catalisadores de metais alcalinos terrosos testados na reforma seca de metano apresentaram atividades acima de 90% e boa estabilidade durante o tempo do ensaio. Os catalisadores 5Ni/NiAl e 5Ni/NiAlMg conseguiram as maiores conversões de CH₄, entretanto, a razão H₂/CO deles sofre diminuição ao longo da reação. Já os catalisadores NiAl e 5Ni/NiAlCa foram os que apresentaram as menores conversões. Enquanto que o catalisador 5Ni/NiAlBa apresentou bom desempenho e, com a menor quantidade de íons de Ni reduzidos, conseguiu conversão constante ao longo da reação e, da ordem de 94%. O 5Ni/NiAlSr apresentou conversão praticamente igual à do catalisador com BaO, porém, a razão H₂/CO desse composto foi menor que um. Dentre os catalisadores com diferentes teores de BaO observa-se a tendência de melhora dos catalisador preparado via método de polimerização em uma etapa frente à junção desse método com o de impregnação seca.

Os perfis de quantificação de coque dos catalisadores mostraram que com a adição de promotores (Mg, Ca, Sr e Ba) nos catalisadores 5Ni/NiAl, a formação de carbono é diminuída. Dos catalisadores com diferentes teores de BaO, o de 15%, menor teor, foi o que apresentou melhores resultados de conversões e baixa formação de coque. Já com relação aos catalisadores preparados via diferentes métodos, observa-se a tendência de melhor desempenho do catalisador preparado via método de polimerização em uma etapa.

De maneira geral, diante dos resultados obtidos nesse trabalho, pode-se observar que, dentre os catalisadores estudados, observou-se a tendência dos catalisadores promovidos com metais alcalinos terrosos a apresentar atividade e seletividade maior para produtos de reforma. Além disso, observou-se a tendência deles em diminuir a desativação do catalisador pela deposição de coque sobre os sítios ativos do metal. No entanto, mais testes devem ser feitos para comprovar esses resultados.

99

7- Sugestões para trabalhos futuros

Para dar continuidade a esse trabalho, são sugeridas as propostas enumeradas abaixo:

 Utilizar outras técnicas para caracterização dos catalisadores desenvolvidos. As aplicações de ensaios complementares tais como a Espectroscopia RAMAN podem fornecer informações adicionais que ajudem na elucidação dos fenômenos associados ao desempenho dos catalisadores testados neste trabalho;

 Realizar análises químicas tais como Espectroscopia de Fluorescência e Absorção Atômica para se determinar o teor de cada composto presente no catalisador;

3. Realizar os testes catalíticos por maiores tempos para que se possa testar a viabilidade da aplicação desse catalisador e da RSM à nível industrial;

 Realizar a síntese dos catalisadores por outros métodos de preparo como, por exemplo, via impregnação aquosa ou co-precipitação, a fim de se determinar a técnica de síntese mais eficaz para esses catalisadores;

 Realizar a calcinação das amostras em maiores temperaturas, a fim de se verificar se a formação dos aluminatos de metais alcalinos terrosos altera o resultado dos catalisadores;

 Realizar a síntese via método de polimerização em uma etapa utilizando-se diferentes PHs (ácidos, neutros e básicos) para se testar a eficiência de cada um e qual apresenta os melhores resultados;

7. Realizar a síntese do catalisador 5Ni/NiAlBa com outros teores de BaO, para se verificar qual é o teor ótimo de bário para realização da RSM. Modificar-se, também, os teores dos demais catalisadores promovidos com metais alcalinos terrosos (5Ni/NiAlMg, 5Ni/NiAlCa e 5Ni/NiAlSr) e determinar como esses diferentes teores afetam as conversões de CH₄ e CO₂.

8. Testar o comportamento dos catalisadores frente outras reações, por exemplo, Reforma a Vapor de Metano e Oxidação Parcial de Metano;

9. Modificar as condições de reação, por exemplo, a temperatura e verificar como essas condições afetam as conversões das reações catalíticas.

8- Referências Bibliográficas

ABREU, A. J. de. **Efeito da adição de CeO₂ no catalisador Ni/Al₂O₃ aplicado as reações de reforma a vapor e com dióxido de carbono do metano.** 2007. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Químicas)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

ABREU, A. J. de.; LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, E. M. Ni catalyst on mixed support of CeO_2 -Zr O_2 and Al_2O_3 : Effect of composition of CeO_2 -Zr O_2 solid solution on the methane steam reforming reaction. **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 140-145, 2012.

ALBARAZI, A.; GÁLVEZ, M. E.; COSTA, P. da. Synthesis strategies of ceriazirconia doped Ni/SBA-15 catalysts for methane dry reforming. **Catalysis Communications**, Saint Cyr L'Ecole, v. 59, p. 108-112, 2015.

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, 2014a.

ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Effects of support modifiers on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CO2 reforming of methane. **Fuel**, v. 129, p. 197-203, 2014b.

ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Effects of Ni loadings on the activity and coke formation MgO-modified Ni/Al₂O₃ nanocatalyst in dry reforming of methane. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, p. 633-638, 2014c.

ALVES, S. C. **Reforma a vapor do metano para produção de hidrogênio:** estudo termodinâmico e protótipo de modelo matemático de reator com membrana. 2005. 220 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

AMARAL, D. **Otimização das condições de síntese de amostras cerâmicas do composto YBa₂Cu₃O₇.δ. através do método Pechini.** 2007. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais)-Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", Bauru, 2007.

ANDRADE, L. M. **Reforma a vapor e oxidativa de etanol para a produção de hidrogênio utilizando catalisadores de ródio suportados em \gamma-Al₂O₃, CeO₂ e CeO₂-** γ -Al₂O₃. 2007. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Químicas)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

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

ARISHTIROVA, K.; KOVACHEVA, P.; PREDOEVA, A. Activity and basicity of BaO modified zeolite and zeolite-type catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 243, n. 1, p. 191-196, 2003.

ASENCIOS, Y. J. O.; ASSAF, E. M. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO-MgO-ZrO₂ catalyst: Effect of nickel content. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 247-252, 2013.

AW, M. S.; CRNIVEC, I. G. O; PINTAR, A. Tunable ceria-zirconia support for nickel-cobalt catalyst in the enhancement of methane dry reforming with carbon dioxide. **Catalysis Communications**, v. 52, p. 10-15, 2014.

BARBERO, J.; PEÑA, M. A.; CAMPOS-MARTÍN, J. M.; FIERRO, J. L. G.; ARIAS, P. L. Support effect in supported Ni catalysts on their performance for methane partial oxidation. **Catalysis Letters**, v. 87, p. 3-4, 2003.

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

BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Effect of Y_2O_3 -Zr O_2 support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane. **Applied catalysis A: General**, v. 352, p. 179-187, 2009.

BENGAARD, H. S.; NORSKOV, J. K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN, B. S.; NIELSEN, L. P.; MOLENBROEK, A. M.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts, **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 365-384, 2000.

BERROCAL, G. J. P. **Desenvolvimento de catalisadores baseados em níquel e rutênio para a reforma do metano.** 2009. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

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.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método de Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 14-19, 2007.

DAMYANOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; MARTÍNEZ HUERTA, M. V.; 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.

DANTAS, S. C. Produção de hidrogênio a partir da reforma de metano e etanol em catalisadores de níquel com suportes a base de CeO_2 e $CeZrO_2$.

2011. 130 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

DI COSIMO, J. I.; DIEZ, V. K.; XU, M.; IGLESIA, E.; APESTEGUIA, C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides, **Journal of Catalysis**, v. 178, p. 499–510, 1998.

DJEBARRI, B.; GONZALEZ-DELACRUZ, V. M.; HALLICHE, D.; BACHARI, K.; SAADI, A.; CABALLERO, A.; HOLGADO, J. P.; CHERIFI, O. Promoting effect of Ce and Mg cations in Ni/Al catalysts prepared from hydrotalcites for the dry reforming of methane. **Reaction Kinetics Mechanisms Catalysis**, v. 111, p. 259-275, 2014.

EWBANK, J.; KOVARIK, L.; DIALLO, F. Z.; SIEVERS, C. Effect of metalsupport interactions in Ni/Al₂O₃ catalysts with low metal loading for methane dry reforming. **Applied catalysis A: General**, v. 494, p. 57-67, 2015.

FERREIRA-APARICIO, P.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I.; GUERRERO-RUIZ, A. Methane interaction with silica and alumina supported metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 148, n. 2, p. 343-356, 1997.

FERREIRA, O. L. S. Conversão de biogás em gás de síntese via reações de reforma do metano com CO_2 e a vapor sobre catalisadores de Ni-Y-Al. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Químicas)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

FLYNN, P. C.; WANKE, S. E. A model of supported metal catalyst sintering: I. Development of model. **Journal of Catalysis**, v. 34, n. 3, p. 390-399, 1974.

GARCÍA-DIÉGUEZ, M.; HERRERA, C.; LARRUBIA, M. A.; ALEMANY, L. J. CO₂-reforming of natural gás components over a highly stable and selective NiMg/Al₂O₃ nanocatalyst. **Catalysis Today**, v. 197, p. 50-57, 2012.

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.; DÍEZ, J.; SÁNCHEZ, P.; DORADO, F. Influence of alkaline and alkaline-earth cocations on the performance of Ni/ β -SiC catalysts in the methane tri-reforming reaction. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 148-149, p. 322-329, 2014.

GOKON, N.; YAMAWAKI, Y.; NAKAZAWA, D.; KODAMA, T. Ni/MgO-Al₂O₃ and Ni-Mg-O catalyzed SiC foam absorbers for high temperature solar reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 7441-7453, 2010.

HAN, S. J.; BANG, Y.; KNON, H. J.; CHUL, H.; HIREMATH, V.; SONG, K.; SEO, J. G. Elevated temperature CO₂ capture on nano-structured MgO–Al₂O₃

aerogel: Effect of Mg/Al molar ratio. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 357–363, 2014.

HARRIS, J.; ANDERSSON, S. H₂ Dissociation at Metal Surfaces, **Physical Review Letters**, v. 55, p. 1583, 1985.

JCPDS – **Joint Commite on Powder Diffration Standars**, International Center of Diffraction Data. Pensilvânia USA, 1994 (CD ROM).

KAKIHANA, M. Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, p. 7-55, 1996.

KLEPEL, O.; HUNGER, B. Temperature programmed desorption (TPD) of carbon dioxide on alkali-metal cation-exchanged faujasite type zeolites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 80, p. 201–206, 2005.

KNOECHELMANN, A. **Análise e avaliação comparativa dos processos alternativos de reforma do metano.** 2011. 135 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

LANFREDI, S.; TRINDADE, L. R.; BARROS, A. R.; FEITOSA, N. R.; NOBRE, M. A. L. Síntese e caracterização estrutural do niobato de potássio e estrôncio com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze TTB. **Cerâmica**, v. 55, p. 151-156, 2005.

LENNTECH. Disponível em: http://www.lenntech.es/periodica/tablaperiodica.htm. Acesso em: 28 jan. 2016.

LI, J.; ZHANG, C.; CHENG, X.; QING, M.; XU, J.; WU, B.; YANG, Y.; LI, Y. Effects of alkaline-earth methals on the structure, adsorption and catalytic behavior of iron-based Fisher-Tropsch synthesis catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 464–465, p. 10–19, 2013.

LIU, Z. P.; HU, P. An Insight into Alkali Promotion: A Density Functional Theory Study of CO Dissociation on K/Rh. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 50, p. 12596–12604, 2001.

LÖWE, H.; HESSEL, V.; MUELLER, A. Microreactors: Prospects already achieved and possible misuse. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 12, p. 2271-2276, 2002.

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. 140 f. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Químicas)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

LUNA, A. E. C.; IRIARTE, M. E. Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al2O3 catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 343, p. 10-15, 2008.

MAIA, T. A.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ -Al₂O₃. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 339-345, 2007.

MAIA, T. A. Desenvolvimento de catalisadores de cobalto suportados em matrizes de Al₂O₃, CeO₂ e ZrO₂ para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa do etanol. 2007. 175 f. Dissertação (Mestre em Ciências Físico-Químicas)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

MCVICKER, G. B.; GARTEN, R.L.; BAKER, R.T.K. Surface area stabilization of $IrAl_2O_3$ catalysts by CaO, SrO, and BaO under oxygen atmospheres: Implications on the mechanism of catalyst sintering and redispersion. **Journal of Catalysis**. V. 54, n. 2, p. 129-142, 1978.

MEZALIRA, D. Z. Preparação e caracterização de catalisadores suportados para a reação de forma do gás metano com dióxido de carbono para obtenção do gás de síntese. 2007. 68 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MIERCCZYNSKY, P.; CHALUPKA, K. A.; MANIUKIEWICZ, W.; KUBICKI, J.; SZYNKOWSKA, M. I.; MANIECKI, T. P. SrAl₂O₄ spinel phase as active phase of transesterification of repaseed oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.164, p. 176-183, 2015.

MIN, J. E.; LEE, Y. J.; PARK, H. G.; ZHANG, C.; JUN, K. W. Carbon dioxide reforming os methane on Ni-MgO-Al2O3 catalysts prepared by sol-gel method: Effects of Mg/Al ratios. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 375-383, 2015.

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.

NAPOLITANO, M. N. **Estudo da oxidação parcial do metano a gás de síntese usando catalisadores de platina suportada.** 2005. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

PARMALIANA, A.; ARENA, F.; FRUSTERI, F.; GIORDANO, N. Temperatureprogrammed reduction study of NiO-MgO interactions in magnesia-supported Ni catalysts and NiO-MgO physical mixture. **Journal of Chemical Society**, **Faraday Transactions**, v. 86, p. 2663-2669, 1990.

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

PIACENTINI, M.; MACIEJEWSKI, M.; BAIKER, A. Pt-Ba/alumina NOx storagereduction catalysts: Effect of ba-loading on build-up, stability and reactivity of Ba-containing phases. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 59, p. 187-195, 2005.

PING, C.; ZHAO-YIN, H.; XIAO-MING, Z. production of synthesis gas via methane reforming with CO2 on Ni/SiO2 catalysts promoted by alkali and alkaline earth metals. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 23, n. 7, p. 847-851, 2005.

PINHEIRO, A. N.; VALENTINI, A.; SASAKI, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Highly stable dealuminated zeolite support for the production of hydrogen by dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, p. 156-168, 2009.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química no novo milênio. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003.

QUÍMICA VIVA. Disponível em: http://www.crq4.org.br/quimica_viva. Acesso em: 13 mar. 2016.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopia de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 34, n. 4, p. 4309-4317, 2012.

ROH, H. S.; JUN, K.W. Carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts supported on Al_2O_3 modified with La_2O_3 , MgO and CaO. **Catalysis Surveys** from Asia, v. 12, p. 239-252, 2008.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Mechanism of carbon formation on nickel containing catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 48, p. 155-165, 1977.

RUCKENSTEIN, E.; PULVERMACHER, B. Effect of the pore size on the aging of supported metals. **Journal of Catalysis**, v. 37, n. 3, p. 416-423, 1975.

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

SHIRI, S.; ABBASI, M. H.; MONSHI, A.; KARIMZADEH, F. Synthesis of the CaAl₂O₄nanoceramic compound using high-energy ball milling with subsequent annealing. **Advanced Powder Technology**, v. 25, p. 338-341, 2013.

SILVA, T. F.; DIAS, J. A. C.; MACIEL, C. G.; ASSAF, J. M. Ni/Al₂O₃ catalysts: effects of the promotors Ce, La and Zr on the methane steam and oxidative reforming reactions. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, p. 635-643, 2013.

SOUSA, H. S. A. de; SILVA, A. N. da; CASTRO, A. J. R.; CAMPOS, A.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Correlation between structure and deactivation behavior of Ni-containing catalysts. **International Journal of hydrogen Energy**, v. 37, p. 12281-12291, 2012.

SOUZA, A. A. M. Desenvolvimento de sistemas catalíticos microestruturados para avaliação da reforma seca do gás natural. 2013.

324 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

SOUZA, A. E. A. M.; VASCONCELOS, S. M.; ABREU, C. A. M. Desempenho de catalisador de níquel suportado em gama-alumina na reforma seca do etano em reator de leito fixo. **XX Simpósio Iberoamericano de Catálise**, Gramado: Resumos dos Trabalhos, 344p, 2006.

SOUZA, M. M. V. M.; CLAVE, L.; DUBOIS, V.; PEREZ, C. A. C.; SCHMAL, M. Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, n. 1-2, p. 133-139, 2004.

SOUZA, V. P. Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Pt-Ni/ α -Al₂O₃: Efeito das condições de síntese e do teor da Pt nas propriedades de oxirredução, estruturais e catalíticas. 2011. 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

SUGIURA, M. Oxygen storage materials for automotive catalysts: ceria-zirconia solid solutions. **Catalysis Surveys from Asia**, v.7, p. 77-87, 2003.

SZAILER, T.; KWAK, J. H.; KIM, D. H.; SZANYI, J.; WANG, C.; PEDEN, C. H. F. Effects of Ba loading and calcination temperature on BaAl2O4 formation for BaO/Al₂O₃ NOx storage and reduction catalysts. **Catalysis Today**, v. 114, p. 86-93, 2006.

YANAGISAWA, Y.; TAKAOKA, J.; YAMABE, S. Interaction of C0₂ with Magnesium Oxide Surfaces: A TPD, FTIR, and Cluster-Model Calculation Study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 3704-3710, 1995.

TSYGANOK, A. I.; TSUNODA, T.; HAMAKAWA, S.; SUZUKI, K.; TAKEHIRA, K.; HAYAKAWA, T. Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing Mg-Al layered double hydroxides. **Journal of catalysis**, v. 213, p. 191-203, 2003.

TSYGANOK, A. I.; INABA, M.; TSUNODA, T.; UCHIDA, K.; SUZUKI, K.; TAKEHIRA, K.; HAYAKAWA, T. Rational design of Mg-Al mixed oxidesupported bimetallic catalysts for dry reforming of methane. **Applied catalysis A: General**, v. 292, p. 328-343, 2005.

VALENTINI, Antoninho; PROBST, Luiz Fernando Dias. **Reforma Catalítica do Metano com Dióxido de Carbono sobre Catalisadores Metálicos Suportados e Catalisadores Nanoparticulados à Base de Ni**. 2004. 200 f. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

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

WANG, H.Y.; RUCKENSTEIN, E. Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Alkaline Earth Metal Oxide Supported Cobalt Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.199, p. 309-317, 2001.

WANG, S.; LU, G. Q. M. Effecys of promoters on catalytic activity and carbon deposition of Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts in CO₂ reforming of CH₄. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 75, p. 589-595, 2000.

WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH_4 with CO_2 or H_2O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 224, p. 370-383, 2004.

WYNBLATT, P; GJOSTEIN, N. A. Supported Metal Crystallites Progress in Solid State. **Chemistry**, v. 9, p. 21-58, 1975.

XU, L.; SONG, H.; CHOU, L. Carbon dioxide reforming of methane over ordered mesoporous NiO-MgO-Al₂O₃ composite oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 108-109, p. 177-190, 2011.

ZHANG, Q.; ZHANG, Y.; LI, H.; GAO, C.; ZHAO, Y. Heterogeneous CaO-ZrO₂ acid–base bifunctional catalysts for vapor-phase selective dehydration of 1,4-butanediol to 3-buten-1-ol. **Applied Catalysis A: General**, v. 466, p. 233–239, 2013.

ZHU, L.; CAO, M.; ZHOU, H.; ZHANG, N.; ZHENG, J.; LI, Y.; CHEN, B. H. A Highly Stable and Active CaO/Al₂O₃ Base Catalyst in the Form of Calcium Aluminate Phase for Oxidation of Cyclohexanone to ε -Caprolactone. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 7, p. 1188-1196, 2014.

ZHU, X.; HUO, P.; ZHANG, Y.; CHENG, D.; LIU, C. Structure and reactivity of plasma treated Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, p. 132-140, 2008.

9- Anexos

9.1- Perfis de Redução a Temperatura Programada



Figura 36: Perfil de RTP do catalisador NiAl. Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.



Figura 37: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAl. Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.



Figura 38: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAlMg. Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.



Figura 39: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAlCa. Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.



Figura 40: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAlSr. Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.



Figura 41: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAlBa. Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.



Figura 42: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAl15Ba. Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.



Figura 43: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAl41Ba. Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.



Figura 44: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAl51Ba. Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.



Figura 45: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAlBa-PI. Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.



Figura 46: Perfil de RTP do catalisador 5Ni/NiAlBa-I. Condições de operação: 10 °C.min⁻¹, fluxo de H₂/Ar e argônio: 30 mL.min⁻¹, massa de amostra: 100 mg.