



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CATALISADORES Ni/SBA-15 COM ADIÇÃO DOS PROMOTORES APLICADOS A
TRI REFORMA DO METANO**

Eduarda Cristina Caixeta Dias de Luca

SÃO CARLOS
SÃO PAULO - BRASIL

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CATALISADORES Ni/SBA-15 COM ADIÇÃO DOS PROMOTORES APLICADOS A
TRI REFORMA DO METANO**

Eduarda Cristina Caixeta Dias de Luca

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor (a) em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Mansur Assaf

SÃO CARLOS
SÃO PAULO – BRASIL

2021

Luca, Eduarda Cristina Caixeta Dias de

CATALISADORES Ni/SBA-15 COM ADIÇÃO DOS
PROMOTORES APLICADOS A TRI REFORMA DO
METANO / Eduarda Cristina Caixeta Dias de Luca --
2021.
162f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos,
campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): José Mansur Assaf

Banca Examinadora: Rita Maria Brito Alves, Elisabete

Moreira Assaf, João Batista Oliveira dos Santos, Luiz

Henrique Henrique Vieira

Bibliografia

1. Reforma do metano. 2. Gás de síntese. 3. SBA-15. I.
Luca, Eduarda Cristina Caixeta Dias de. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Eduarda Cristina Cabeta Dias de Luca, realizada em 27/10/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jose Mansur Assaf (UFSCar)

Profa. Dra. Rita Maria Brito Alves (USP)

Profa. Dra. Elizabete Moreira Assaf (USP)

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos (UFSCar)

Prof. Dr. Luiz Henrique Vieira (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

"Viste como levantaram aquele edifício de
grandeza imponente? - Um tijolo, e outro.
Milhares. Mas, um a um. - E sacos de cimento,
um a um. E blocos de pedra, que são bem
pouco ante a mole do conjunto. - E pedaços de
ferro. - E operários trabalhando, dia após dia,
as mesmas horas...

Viste como levantaram aquele edifício de
grandeza imponente?... À força de pequenas
coisas!"

São Josemaria Escrivá

(Caminho823)

Dedico àqueles que sempre acreditaram.

Agradecimentos

À Deus pelo dom da vida, e pelas bênçãos.

Ao meu marido Lucas, pelo amor e paciência.

Aos meus pais Uriel e Jovita, por se fazerem perto mesmo estando longe.

Ao meu irmão, Leonardo.

Ao meu orientador, Prof. Mansur, pela orientação.

À professora Elisabete pela colaboração e disponibilidade do laboratório (IQSC-USP) para execução de parte dos experimentos.

Aos técnicos que sempre estiveram solícitos.

Aos meus avós, Uriel e Adélia, que estiveram comigo em oração.

Àqueles que se fizeram amigos nessa jornada: Adriana, Ananda e Thais.

Aos amigos de longa data: Kiara, Bruna, Bethânia, Arabella, Michele.

Àquela que se fez mãe quando não conseguia mais andar com minhas forças: Rose.

Aos que se fizeram pais: Pe Carlos Alberto e Pe Aldenir Aldo.

Aos colegas e colaboradores que me ajudaram e se fizeram solícitos sempre que precisei.

Aos familiares que me carregam em suas orações.

Ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da UFSCar (PPGEQ).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

Ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES).

E a todos que contribuíram de alguma forma nessa caminhada.

Muito obrigada a todos.

Resumo

A tri-reforma do metano (TRM) é a combinação das reações de reforma a vapor e a seco e oxidação parcial do metano em um mesmo reator. Por ocorrer em altas temperaturas, e contar com vapor de água na alimentação do reator, a TRM necessita catalisadores com estabilidade térmica e hidrotérmica, elevada capacidade de armazenamento de oxigênio, resistência à formação de carbono e uma elevada área superficial. Almejando essas propriedades, neste trabalho foram sintetizados catalisadores do tipo Ni/SBA-15 promovidos com CeO₂, ZrO₂, MgO, (CeZr)O₂ por dois métodos de síntese diferentes: i) promotores impregnados sobre o suporte SBA-15 já sintetizado e calcinado; e ii) promotores incorporados na estrutura SBA-15 durante a síntese. Os precursores foram caracterizados com análises termogravimétrica e termo diferencial, difração de raios X (DRX), fisissorção de nitrogênio, redução a temperatura programada (TPR), dessorção a temperatura programada com dióxido de carbono, microscopias eletrônica de varredura e de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A análise de DRX apontou a formação da estrutura SBA-15 em todos os materiais. Todavia, os catalisadores incorporados apresentaram um maior grau de ordenação na construção dos poros do que os impregnados. Através das análises de TPR e XPS constatou-se a existência de uma interação entre o níquel e o suporte, que é aumentada com a presença dos promotores. Os testes catalíticos aplicados à TRM ocorreram a 750 °C por cinco horas, com os reagentes sendo alimentados na estequiometria da reação (3CH₄:1CO₂:1H₂O:0,5O₂). Nessa condição reacional, os catalisadores promovidos com (CeZr)O₂ e MgO apresentaram as maiores conversões de metano e dióxido de carbono. Todos os catalisadores também foram submetidos a TRM em escassez de água a 750 °C por cinco horas (3CH₄:1CO₂:0,1H₂O:0,5O₂). Nessa atmosfera reacional, verificou-se um aumento da conversão de dióxido de carbono e inibição da conversão de metano para todas as amostras. Através de análises termogravimétricas foi observado que os catalisadores incorporados apresentaram maior deposição de carbono em sua superfície quando comparados com os impregnados. Entretanto, mesmo formando mais carbono nos incorporados, estes exibiram uma melhor estabilidade durante as cinco horas reacionais.

Palavras-chave: Reforma do metano, gás de síntese, hidrogênio, SBA-15.

Abstract

Tri-reforming of methane (TRM) is a combination of steam and dry reforming and partial oxidation of methane reactions in the same reactor. Since it occurs at high temperatures and has water vapor in the reactor feed, TRM needs catalysts with thermal and hydrothermal stability, high oxygen storage capacity, resistance to carbon formation, and a high surface area. Aiming all these properties, Ni/SBA-15 catalysts promoted with CeO₂, ZrO₂, MgO, (CeZr)O₂ were synthesized by two different synthesis methods: i) promoters impregnated on SBA-15 support which was already synthesized and calcined; ii) promoters incorporated into the SBA-15 structure during synthesis. The precursors were characterized with thermogravimetric and thermodifferential analysis, X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption, temperature programmed reduction with hydrogen (TPR), temperature programmed desorption with carbon dioxide, scanning and transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The formation of the SBA-15 structure in all materials was confirmed by XRD analysis. Nevertheless, the incorporated catalysts presented a higher degree of ordering in the pores construction than in the impregnated ones. Through TPR and XPS analyses, it was verified the existence of a strong interaction between nickel and support, which is increased with the presence of promoters. The TRM catalytic tests were carried out at 750 °C for five hours, with reagents being fed into the reaction stoichiometry (3CH₄:1CO₂:1H₂O:0.5O₂). In this reaction condition, catalysts promoted with (CeZr)O₂ and MgO showed the highest methane and carbon dioxide conversions. All catalysts were also subjected to TRM in water scarcity at 750 °C for five hours (3CH₄:1CO₂:0.1H₂O:0.5O₂). In this reaction atmosphere, there was an increase in carbon dioxide conversion and inhibition of methane conversion for all samples. Through thermogravimetric analysis, it was observed that the incorporated catalysts presented greater amounts of carbon depositions on their surface than in the impregnated ones. However, even generating more carbon in the incorporated ones, exhibited better stability during the five reaction hours.

Keywords: Methane reforming, synthesis gas, hydrogen, SBA-15.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rota direta e indireta de conversão de gás natural.	21
Figura 2 Estrutura de poros da SBA-15.	29
Figura 3 - ATG (a) e DTA (b) do suporte SBA-15 não calcinado.	50
Figura 4 - ATG e DTA dos suportes M/SBA-15.	52
Figura 5 - ATG e DTA dos suportes M-SBA-15.	54
Figura 6 ATG e DTA do catalisador Ni/SBA-15.	55
Figura 7 - DRX do suporte SBA-15 a baixo ângulo: a) ângulo 2θ de $0,85^\circ$ a 2° ; b) ângulo de 2θ de 1° a 5°	56
Figura 8 DRX do suporte SBA-15 a alto ângulo.	57
Figura 9 - DRX dos suportes M/SBA-15: a) ângulo 2θ de 1° a 5° ; b) ângulo de 2θ de 10° a 80°	58
Figura 10 - DRX dos suportes M-SBA-15: a) ângulo 2θ de 1° a 5° ; b) ângulo de 2θ de 10° a 80°	59
Figura 11 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos suportes impregnados realizadas no equipamento Quantachrome nova 1000e.	60
Figura 12 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos suportes incorporados realizadas no equipamento Quantachrome nova 1000e.	61
Figura 13 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos suportes obtidas no equipamento Micromeritics ASAP 2020.	62
Figura 14 Distribuição do diâmetro de poros dos suportes (equipamento Quantachrome nova 1000e).	64
Figura 15 - DRX do catalisador Ni/SBA-15 em baixo ângulo: a) ângulo 2θ de $0,85^\circ$ a 2° ; b) ângulo de 2θ de 1° a 3°	67
Figura 16 - DRX do catalisador Ni/SBA-15 em alto ângulo.	68
Figura 17 - DRX dos catalisadores Ni/M/SBA-15 em baixo ângulo: a) ângulo 2θ de $0,85^\circ$ a 2° ; b) ângulo de 2θ de 1° a 3°	69
Figura 18 - DRX dos catalisadores Ni/M/SBA-15 em alto ângulo.	70
Figura 19 - DRX dos catalisadores Ni/M-SBA-15 em baixo ângulo: a) ângulo 2θ de $0,85^\circ$ a 2° ; b) ângulo de 2θ de 1° a 3°	71
Figura 20 - DRX dos catalisadores Ni/M-SBA-15 em alto ângulo.	72
Figura 21 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos catalisadores impregnados.	75
Figura 22 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos catalisadores incorporados.	76

Figura 23 - Mapeamento da amostra Ni/SBA-15 realizada em MEV.	83
Figura 24 - Mapeamento da amostra Ni/Ce/SBA-15 realizada em MEV.	84
Figura 25 - Mapeamento da amostra Ni/Ce-SBA-15 realizada em MEV.	85
Figura 26 - Mapeamento da amostra Ni/CeZr/SBA-15 realizada em MEV.	86
Figura 27 - Mapeamento da amostra Ni/CeZr-SBA-15 realizada em MEV.	87
Figura 28 - Mapeamento da amostra Ni/Mg/SBA-15 realizada em MEV.	88
Figura 29 - Mapeamento da amostra Ni/Mg-SBA-15 realizada em MEV.	89
Figura 30 - Mapeamento da amostra Ni/Zr/SBA-15 realizada em MEV.	90
Figura 31 - Mapeamento da amostra Ni/Zr-SBA-15 realizada em MEV.	91
Figura 32 - Mapeamento em MEV do elemento níquel.	92
Figura 33 – Micrografias das amostras impregnadas: a) Ni/SBA-15, b) Ni/Ce/SBA-15, c) Ni/CeZr/SBA-15, d) Ni/Mg/SBA-15 e e) Ni/Zr/SBA-15, obtidas pelo microscópio eletrônico de transmissão.	94
Figura 34 – Micrografias das amostras incorporadas: a) Ni/Ce-SBA-15, b) Ni/CeZr-SBA-15, c) Ni/Mg-SBA-15 e d) Ni/Zr-SBA-15, obtidas pelo microscópio eletrônico de transmissão.	95
Figura 35 - Perfil de redução à temperatura programada do catalisador Ni/SBA-15.	96
Figura 36 - Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores impregnados.	97
Figura 37 - Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores incorporados.	99
Figura 38 - Perfis de dessorção de CO ₂ a temperatura programada dos melhores catalisadores.	101
Figura 39 - Espectros de ampla varredura das amostras Ni/SBA-15 (a), Ni/Mg/SBA-15 (b), Ni/CeZr/SBA-15 (c) e Ni/CeZrSBA-15 (d).	104
Figura 40 - Espectros de fotoemissão nas regiões do Ce 3d (a) e Zr 3d (b) das amostras Ni/CeZr/SBA-15 e Ni/CeZrSBA-15.	106
Figura 41 - Espectro de fotoemissão na região do Mg 2p da amostra Ni/Mg/SBA-15.	106
Figura 42 - Espectros de fotoemissão e deconvolução na região do Ni 2p das amostras Ni/SBA-15, Ni/CeZr/SBA-15, Ni/CeZrSBA-15 e Ni/Mg/SBA-15.	108
Figura 43 – Espectros de fotoemissão e deconvolução na região do C 1s (a) e a concentração de cada espécie de carbono na superfície (b) das amostras Ni/SBA-15, Ni/CeZr/SBA-15, Ni/CeZrSBA-15 e Ni/Mg/SBA-15.	109
Figura 44 - Espectros de fotoemissão na região do O 1s das amostras Ni/SBA-15, Ni/CeZr/SBA-15, Ni/CeZrSBA-15 e Ni/Mg/SBA-15.	110
Figura 45 - Conversões de CH ₄ e CO ₂ dos catalisadores impregnados durante a TRM a 750°C.	112

Figura 46 - Rendimento de H ₂ e CO catalisadores impregnados durante a TRM a 750°C. ...	114
Figura 47 - Razão H ₂ /CO catalisadores impregnados durante a TRM.	115
Figura 48 - Conversões de CH ₄ e CO ₂ dos catalisadores incorporados durante a TRM, a 750°C.	117
Figura 49 - Rendimento de H ₂ e CO catalisadores incorporados durante a TRM a 750°C. ...	118
Figura 50 - Razão H ₂ /CO dos catalisadores incorporados durante a TRM.	119
Figura 51 - Comparação entre catalisadores impregnados e incorporados aplicados a TRM a 750°C, com adição de (CeZr)O ₂ . Curvas de a) conversão dos reagentes e b) rendimento aos produtos.	121
Figura 52 - Comparação entre catalisadores impregnados e incorporados aplicados a TRM a 750°C, com adição de MgO. Curvas de a) conversão dos reagentes e b) rendimento aos produtos.	123
Figura 53 - Razão H ₂ /CO dos catalisadores promovidos com MgO.	124
Figura 54 - Comparação entre catalisadores impregnados e incorporados aplicados a TRM a 750°C, com adição de CeO ₂ . Curvas de a) conversão dos reagentes e b) rendimento aos produtos.	126
Figura 55 - Comparação entre catalisadores impregnados e incorporados aplicados a TRM a 750°C, com adição de ZrO ₂ . Curvas de a) conversão dos reagentes e b) rendimento aos produtos.	128
Figura 56 - Análise de deposição de carbono na superfície do catalisador após submetidos por 300 min à TRM.	129
Figura 57 - Conversão de CH ₄ e CO ₂ com variação de temperatura.	134
Figura 58 - Rendimento a H ₂ e CO com variação de temperatura.	136
Figura 59 - Razão H ₂ /CO com variação de temperatura.	136
Figura 60 - Curvas de equilíbrio termodinâmico para a reação de tri-reforma do metano para as seguintes condições de alimentação: a) 3CH ₄ :1CO ₂ :1H ₂ O:0,5O ₂ b) 3CH ₄ :1CO ₂ :0,1H ₂ O:0,5O ₂	138
Figura 61 - Conversões de CH ₄ e CO ₂ quando submetidos à TRM em escassez de água a 750°C para os catalisadores a) impregnados e b) incorporados.	140
Figura 62 - Rendimento aos produtos H ₂ e CO quando submetidos à TRM em escassez de água para os catalisadores a) impregnados e b) incorporados.	143
Figura 63 - Razão H ₂ /CO quando submetidos à TRM em escassez de água para os catalisadores a) impregnados e b) incorporados.	144

Figura 64 - DRX a baixo ângulo dos catalisadores Ni/CexxZrxx/SBA-15 a) $2\theta = 0,85^\circ$ a 2° ; b) $2\theta = 1^\circ$ a 5°	147
Figura 65 - DRX em alto ângulo dos catalisadores Ni/CexxZrxx/SBA-15.....	148
Figura 66 - Conversões de CH ₄ e CO ₂ quando submetidos à TRM.....	149
Figura 67 - Rendimento aos produtos H ₂ e CO quando submetidos à TRM.....	150
Figura 68 - Razão H ₂ /CO quando submetidos à TRM.....	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Componentes do gás natural (% em mol).....	20
Tabela 2 - Propriedades texturais dos suportes calculadas pelo equipamento Quantachrome nova 1000e.....	65
Tabela 3 - Propriedades texturais dos suportes calculadas pelo equipamento Micromeritics ASAP 2020.....	66
Tabela 4 - Tamanho médio do cristalito de NiO.	73
Tabela 5 - Propriedades texturais dos catalisadores.	77
Tabela 6 - Composição do material (% m/m), determinada por FRX.	78
Tabela 7 - Porcentagem mássica dos elementos presentes, obtida através da análise de MEV-EDS	81
Tabela 8 - Porcentagem média mássica dos elementos presentes obtida através da análise de MEV-EDS	82
Tabela 9 Porcentagens mássicas dos elementos obtidos pelas análises de FRX e EDS.....	83
Tabela 10 - Características básicas dos catalisadores.	102
Tabela 11 - Taxa de formação de carbono na superfície do catalisador durante a reação.....	130
Tabela 12 - Desativação do catalisador calculado através do decaimento da curva em função do tempo.....	132
Tabela 13 - Desativação do catalisador calculado através do decaimento da curva em função do tempo, quando submetidos a reação com escassez de água.	146
Tabela 14 - Tamanho médio do cristalito de NiO.	148

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 O GÁS NATURAL E SUAS APLICAÇÕES	20
2.2 A TRI-REFORMA DO METANO (TRM)	22
2.3 CATALISADORES APLICADOS A TRM	26
2.3.1 O suporte.....	28
2.3.1.1 <i>Sílica Mesoporosa SBA-15</i>	28
2.3.2 Os promotores	31
2.3.2.1 <i>Propriedades do CeO₂</i>	31
2.3.2.2 <i>Propriedades do ZrO₂</i>	33
2.3.2.3 <i>Óxido misto (CeZr)O₂</i>	34
2.3.2.4 <i>Propriedades do MgO</i>	34
2.3.3 SBA-15 incorporada via síntese direta	35
3 OBJETIVOS.....	37
3.1 OBJETIVO PRINCIPAL	37
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 REAGENTE UTILIZADOS	38
4.2 NOMENCLATURA DOS CATALISADORES	38
4.2.1 Catalisador de níquel	38
4.2.2 Catalisadores impregnados	39
4.2.3 Catalisadores incorporados	39
4.2.4 Catalisadores com variação na proporção CeZr.....	39
4.3 SÍNTESE DOS CATALISADORES	40
4.3.1 Síntese do suporte SBA-15	40
4.3.2 Síntese do suporte SBA-15 com promotor incorporado.....	40
4.3.3 Impregnação dos promotores sobre a SBA-15.....	41
4.3.4 Impregnação do Ni sobre os suportes promovidos	41
4.4 TÉCNICAS APLICADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	41

4.4.1	Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Termodiferencial (DTA).....	41
4.4.2	Difração de Raios X (DRX – método do pó).....	42
4.4.3	Redução a Temperatura Programada (TPR)	43
4.4.4	Fisissorção de N ₂	44
4.4.5	Fluorescência de Raios X (FRX).....	45
4.4.6	Microscopia Eletrônica	45
4.4.6.1	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	45
4.4.6.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	46
4.4.7	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	46
4.5	ENSAIOS CATALÍTICOS	47
4.5.1	Desativação do catalisador.....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	RESULTADOS REFERENTES À SÍNTESE DOS SUPORTES.....	50
5.1.1	Análises térmicas dos suportes.....	50
5.1.2	Difração de raio X dos suportes	56
5.1.3	Propriedades texturais dos suportes.....	59
5.1.3.1	<i>Isotermas de N₂ dos suportes</i>	59
5.1.3.2	<i>Distribuição do volume dos poros dos suportes</i>	63
5.1.3.3	<i>Determinação de áreas específicas dos suportes</i>	65
5.1.4	Considerações a respeito da preparação dos suportes	66
5.2	RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES	66
5.2.1	Difração de raio X dos precursores	66
5.2.1.1	<i>Tamanho médio do cristalito</i>	73
5.2.2	Propriedades texturais dos precursores.....	73
5.2.3	Fluorescência de Raio X.....	78
5.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado a Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)	79
5.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão	93
5.2.6	Redução a Temperatura Programada.....	96
5.2.7	Dessorção de CO ₂ a Temperatura Programada	100
5.2.8	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X	103
5.3	TESTES REACIONAIS.....	111

5.3.1	Testes reacionais com a Tri-reforma do Metano (TRM).....	111
5.3.1.1	<i>Catalisadores impregnados</i>	111
5.3.1.2	<i>Catalisadores incorporados</i>	116
5.3.2	Comparação entre catalisadores impregnados e incorporados	120
5.3.2.1	$(CeZr)O_2$	120
5.3.2.2	MgO	122
5.3.2.3	CeO_2	125
5.3.2.4	ZrO_2	127
5.3.3	Verificação de carbono na superfície do catalisador.....	129
5.3.4	Desativação do catalisador.....	132
5.3.5	Testes reacionais com variação de temperatura.....	133
5.4	TESTES REACIONAIS COM ESCASSEZ DE ÁGUA NA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO	137
5.4.1	Desativação do catalisador.....	145
5.5	CATALISADORES COM VARIAÇÃO NA PROPORÇÃO CÉRIO/ZIRCÔNIO	147
5.5.1	Análise de DRX.....	147
5.5.2	Testes reacionais.....	149
6	CONCLUSÕES	152
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	154
	REFERÊNCIAS	155

1 INTRODUÇÃO

As principais fontes de energia no mundo provêm dos combustíveis fósseis, das quais aproximadamente 81% tem como fonte primária petróleo, carvão ou gás natural (SCHMAL; TONIOLO; KOZONOE, 2018). No Brasil, o gás natural é um subproduto indesejado da exploração de petróleo sendo queimado em áreas de exploração marítima e liberando substâncias, como óxidos de enxofre (SO_x), carbono (CO_x) e nitrogênio (NO_x) e materiais particulados, que agredem ao meio ambiente e poluem a atmosfera (RAMOS et al., 2011).

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) determina que, em uma jazida de exploração, apenas 3% da produção mensal de gás natural pode ser queimado ou ventilado (RAMOS et al., 2011). Segundo o boletim mensal da ANP, somente em março de 2021 foram queimados 3,1 MMm³/d (milhões de metros cúbicos/dia) de gás natural nas plataformas petrolíferas brasileiras (ANP, 2021). Esse gás, ao invés de queimado, poderia ser utilizado para a obtenção de vários produtos químicos sintéticos, via produção do gás de síntese, tais como, dimetil éter, hidrogênio, metanol, combustíveis líquidos sintéticos, amônia, entre outros, além de calor e energia (ANCHIETA; ASSAF; ASSAF, 2019; MINH et al., 2018; SCHMAL; TONIOLO; KOZONOE, 2018).

Atualmente, a obtenção do gás de síntese ocorre-se, principalmente, através das reações Reforma a Vapor do Metano (RVM), Reforma a Seco do Metano (RSM) e pela Oxidação Parcial do Metano (OPM). O uso da RVM apresenta um grande custo operacional devido ao excesso de vapor e altas temperaturas necessárias para que a reação ocorra (MINH et al., 2018). A RSM apresenta a tendência de desativação do catalisador devido formação de carbono na superfície dos sítios ativos (GUO et al., 2004; PAN; ZHENG; SONG, 2002; SONG; PAN, 2004; ZHANG et al., 2013). E a OPM apresenta desativação dos catalisadores pela sinterização das partículas metálicas e também pela formação de coque (HABIMANA et al., 2009).

Já a Tri-Reforma do Metano (TRM) utiliza a combinação das três reações – RVM, RSM e OPM – simultaneamente em um único reator (MINH et al., 2018; PAN; ZHENG; SONG, 2002; SONG; PAN, 2004). Esse processo diminui drasticamente a decomposição do carbono, produz um gás de síntese com a razão H_2/CO desejada para síntese de diversos produtos de interesse da indústria química e reduz o gasto energético, devido à menor

quantidade de vapor de água injetado no reator quando comparado a RVM, assim como à exotermicidade da OPM (SONG; PAN, 2004).

Para que a TRM ocorra, é necessário um catalisador com estabilidade térmica e hidrotérmica, devido a reação ocorrer em altas temperaturas e na presença de água, elevada área superficial, elevada capacidade de armazenamento de oxigênio, resistência à formação de coque e economicamente vantajoso (GARCÍA-VARGAS et al., 2012; MAJEWSKI; WOOD, 2014; SOLOV'EV et al., 2012).

Catalisadores à base de níquel têm mostrado um excelente potencial catalítico para as reações de reforma do metano, além de oferecerem uma opção economicamente mais vantajosa que os metais nobres. Porém, são mais suscetíveis à formação de carbono, sendo que diferentes suportes apresentam diferentes propriedades capazes de minimizar a formação de carbono e com isso a desativação do catalisador (ZHAO et al., 2018). Na tri-reforma do metano, a fase ativa níquel encontra-se suportada em diversos materiais, como céria, zircônia, alumina, aluminato de magnésio, entre outros. Todavia, esses suportes apesar de se mostrarem ativos, apresentam baixa área superficial o que pode dificultar o acesso dos reagentes nos sítios catalíticos (SONG; PAN, 2004).

A SBA-15 é uma sílica mesoporosa que possui elevada área superficial, estabilidade térmica e hidrotérmica e grande diâmetro de poros. Contudo, a SBA-15 não apresenta acidez, o que limita sua utilização direta em reações catalíticas. Entretanto, devido a essas propriedades, ela pode ser aplicada como suporte (ALMEIDA, 2017). Para melhorar essas propriedades, adicionam-se promotores que modificam suas características, resultando, na maioria das vezes, em um material com maior estabilidade, maior afinidade com os reagentes e melhor seletividade aos produtos desejados (LI et al., 2015; ZHANG et al., 2013).

A magnésia apresenta capacidade de gaseificar o carbono, prevenindo a deposição de coque na superfície do catalisador (SONG; PAN, 2004; WALKER et al., 2012). A zircônia tem a capacidade de desenvolver uma interação forte entre suporte e fase ativa e possui elevada estabilidade térmica (WALKER et al., 2012). A céria, devido à capacidade redox Ce^{4+}/Ce^{3+} , evidencia alta mobilidade de oxigênio (WAN et al., 2007). E o óxido misto de Ce e Zr apresenta uma maior capacidade de armazenamento de oxigênio (SONG; PAN, 2004).

Visto isso, este trabalho propõe sintetizar a sílica mesoporosa SBA-15, inserindo os óxidos MgO, CeO₂, ZrO₂ e CeO₂ + ZrO₂ como promotores de reação, criando vários suportes com diferentes propriedades. Adicionar Ni como metal ativo para a reação e estudar a influência desses materiais aplicados à TRM.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O GÁS NATURAL E SUAS APLICAÇÕES

A Lei nº 11.909/2009 define que o “Gás Natural ou Gás é todo hidrocarboneto que permaneça em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, cuja composição poderá conter gases úmidos, secos e residuais” (BRASIL, 2009). Em outras palavras, o gás natural (GN) é um combustível fóssil, não renovável, encontrado em acumulações de rochas porosas no subsolo tanto em terra quanto em mar, podendo estar associado ou não ao petróleo (FIOREZE et al., 2013).

O gás natural, em seu estado bruto, é composto por proporções variadas de metano, etano, propano, butano, hidrocarbonetos mais pesados e por CO₂, N₂, H₂S, água, ácido clorídrico, entre outras impurezas (BIRELO, 2013). A Tabela 1 aponta os principais componentes presentes no gás natural.

Tabela 1 - Componentes do gás natural (% em mol).

Componente	Associado	Não associado
Metano	45-92%	70-98%
Nitrogênio	Traços-10%	Traços-15%
Dióxido de carbono	Traços-4%	Traços-5% *
Gás sulfídrico	Traços-6%	Traços-3%
Hélio	0	Traços-5%
Etano	4-21%	1-10%
Propano	1-15%	Traços-5%
Butano	0,5-2%	Traços-2%
Pentano	Traços-3%	Traços-1%
Hexano	Traços-2%	Traços-0,5%
Heptano e C₈₊	Traços-1,5%	Traços-0,5%

*reservas pré-sal possuem altos teores de CO₂.

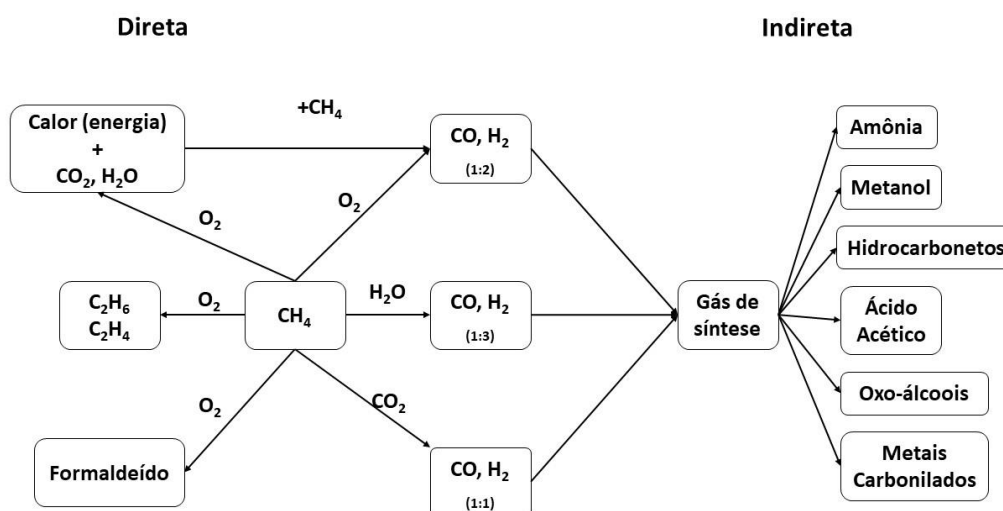
Fonte: THOMAS (2001) apud (DNPM, 2008).

O gás natural tem aumentado seu papel estratégico como fonte de energia, principalmente em razão de seu menor impacto ambiental comparado às demais fontes fósseis (SANTOS et al., 2007). Na indústria, o gás natural é utilizado como combustível para

fornecimento de calor, geração de eletricidade, matéria-prima nos setores petroquímico e químico, nas fábricas de fertilizante e de aço e na síntese de compostos sintéticos como combustíveis, óleos e álcoois. Nas residências, o gás natural, transportado por gasodutos, é utilizado para aquecimento do ambiente (em regiões frias) e/ou para cocção de alimentos, substituindo o gás liquefeito de petróleo (GLP) (FIOREZE et al., 2013; RAMOS et al., 2011).

Sua utilização em equipamentos adequados tende a ser menos poluente que a queima de óleo diesel, uma vez que possui menos poluentes como óxidos de enxofre, partículas sólidas e outros produtos tóxicos, permitindo, assim, que o consumidor utilize o gás de forma direta (SANTOS et al., 2007). O seu uso em motores de combustão interna é bastante difundido em alguns países, tanto em veículos leves quanto pesados. Nos veículos automotivos, o gás é armazenado em cilindros à pressão de 194 atm, os quais são muito pesados e limitam a quantidade armazenável, restringindo um pouco a autonomia do veículo, mas sem prejuízos para a maioria dos seus usos urbanos. (FIOREZE et al., 2013)

Figura 1 - Rota direta e indireta de conversão de gás natural.



Fonte: Ross et al apud (MACIEL, 2007).

Além de ser usado na forma de combustível, o gás natural pode ser convertido em vários produtos de maior valor agregado, como amônia, metanol, hidrocarbonetos de cadeia longa, entre outros compostos químicos (ANCHIETA; ASSAF; ASSAF, 2019; MINH et al., 2018; SCHMAL; TONIOLO; KOZONOE, 2018). Os processos de conversão do gás natural podem ser divididos em duas formas: conversão direta e indireta (Figura 1). Os processos de conversão direta transformam o gás natural, sem a geração de intermediários, em algumas

substâncias de maior massa molecular, como por exemplo metanol, olefinas (etileno e acetileno) e aromáticos (benzeno, naftaleno e tolueno). Por outro lado, temos os processos de conversão indireta, que produzem inicialmente o gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) que, posteriormente, é transformado em produtos de maior valor agregado (MACIEL, 2007).

O gás de síntese é uma mistura composta por hidrogênio e monóxido de carbono fundamental na indústria química, visto que pode ser utilizado na síntese de diversos produtos químicos ou como fonte de hidrogênio. Essa mistura pode ser produzida a partir de qualquer fonte de carbono, tais como óleos pesados, biomassa, carvão, e gás natural (GALLEGO et al., 2008; RAMOS et al., 2011).

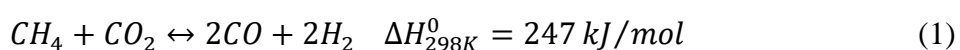
O gás natural possui em média de 70 a 80% de metano em sua composição e é a principal matéria-prima para produzir o gás de síntese. Devido à alta concentração de moléculas com carbono e grande disponibilidade em reservas mundiais, o gás natural apresenta vantagem econômica em relação a outras fontes de carbono, além de ser mais eficiente que a gaseificação do carvão (RAMOS et al., 2011).

A partir do metano, composto de maior concentração no gás natural, o gás de síntese pode ser produzido através das reações da reforma a seco (RSM), reforma a vapor (RVM), oxidação parcial (OPM), ou combinações desses processos, como a reforma auto térmica, reforma combinada e a tri-reforma do metano (TRM)(MACIEL, 2007).

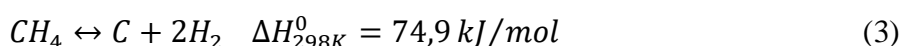
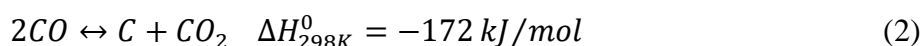
2.2 A TRI-REFORMA DO METANO (TRM)

A Tri-Reforma do Metano é a combinação das reações de reforma a seco, reforma a vapor e oxidação parcial do metano ocorrendo simultaneamente em um único reator (MINH et al., 2018; PAN; ZHENG; SONG, 2002; SONG; PAN, 2004)

A reforma a seco do metano, apresentada na equação (1), ou reforma com CO_2 , como também é conhecida, é uma rota bastante estudada com finalidade de produzir gás de síntese, de maneira eficiente, com a intenção de obter hidrocarbonetos de cadeia longa (C_5+) como produto (SAUKAITIS; AZAD, 2019). Nessa reação, o metano reage com dióxido de carbono produzindo o gás de síntese em uma razão $\text{H}_2/\text{CO} \sim 1$ (GALLEGO et al., 2008). Essa reação apresenta também vantagem no aspecto ambiental, uma vez que os reagentes são os dois principais gases responsáveis pelo efeito estufa (CH_4 e CO_2) (JIANG et al., 2007).

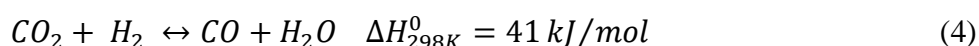


As reações de Boudouard (equação (2)) e de decomposição de metano (equação (3)) podem ocorrer durante a RSM, produzindo partículas de carbono que ficam depositados na superfície do catalisador, levando assim, a desativação do material (HUANG et al., 2008; LIMA et al., 2006).



A reação de Boudouard ocorre com maior expressão graças à quantidade de CO produzida, e pode ser minimizada com aumento da temperatura de reação, visto que essa reação é termodinamicamente favorecida até 700 °C (KIM et al., 2017; PAKHARE; SPIVEY, 2014a).

Outra reação paralela que pode ocorrer é a reação de deslocamento gás-água reversa (Equação (4)), que é favorecida até 820 °C. Ela se mostra prejudicial à reação de reforma a seco, pois ela utiliza do dióxido de carbono, da corrente de alimentação, para reagir com o hidrogênio já produzido para produzir mais monóxido de carbono e água. Quando ocorre a reação de deslocamento gás-água reversa, verifica-se uma maior conversão de CO₂ e um maior rendimento a CO (AL-FATESH et al., 2018).

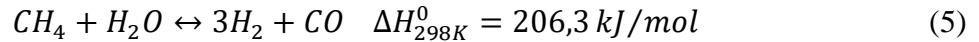


Sendo assim, a RSM apresenta como suas principais desvantagens a sua elevada endotermicidade, necessitando de altas temperaturas para obter altos rendimentos, e o grande potencial de formação e deposição de carbono e a tentativa de mitigar os efeitos da reação de Boudouard, a possível perda do efeito catalítico do material por sinterização e a desativação por deposição de carbono (HUANG et al., 2008).

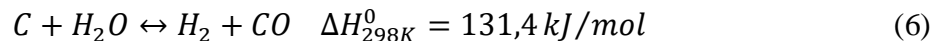
A reação de Boudouard é termodinamicamente favorecida até 700 °C. Já a reação de decomposição do metano é favorecida termodinamicamente a partir de temperaturas superiores a 500°C (PAKHARE; SPIVEY, 2014a). Apesar da decomposição do metano ser fundamental para a RSM, essas duas reações são as principais causadoras da formação e deposição de carbono na superfície do catalisador. Além disso, a elevada endotermicidade da reação de RSM faz com que se necessite de altas temperaturas para obter altos rendimentos, e com isso, catalisadores convencionais tendem a sinterizar durante a reação (HUANG et al., 2008;

PAKHARE; SPIVEY, 2014a). Dessa forma, tanto a formação e deposição de carbono quanto a sinterização levam a perda de atividade catalítica dos materiais.

A reforma a vapor do metano, equação (5), é a reação mais utilizada industrialmente para produção de H₂. Nessa reação, gás metano reage com o vapor de água produzindo um gás de síntese em uma razão H₂/CO = ~3.

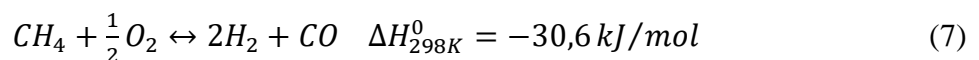


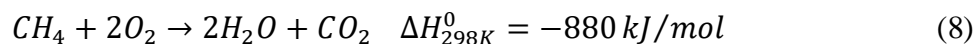
A RVM é favorecida a temperaturas acima de 650°C que podem levar a sinterização do catalisador, especialmente os catalisadores de níquel (KIM et al., 2017; ROSSETE et al., 2011). Ocorre também a desativação do catalisador pela formação de carbono. Assim como na RSM a produção de carbono ocorre majoritariamente pela reação de decomposição do metano (equação (3)) e pela reação de Boudouard (equação (2)). Entretanto, por ação da água alimentada nos reagentes, ocorre uma redução da deposição de carbono, uma vez que parte desse é consumida pela reação de gaseificação do carbono com vapor d'água (equação (6)) (KIM et al., 2017).



Quando os processos de reforma a seco e a vapor do metano ocorrem simultaneamente no reator, minimizam os problemas formação de carbono dos catalisadores associados a essas reações. Posto isso, ao combinar a reforma a seco (equação (1)) e a vapor (equação (5)), podem ser obtidas proporções de gás de síntese adequadas para produzir metanol e hidrocarbonetos líquidos, além de reduzir a formação de carbono sobre o catalisador (SONG; PAN, 2004).

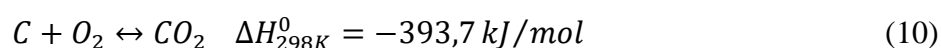
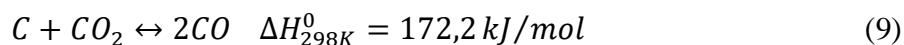
Na oxidação parcial do metano (OPM), apresentada pela equação (7), uma molécula de metano reage com meia molécula de oxigênio produzindo gás de síntese numa razão H₂/CO = 2. Dependendo da proporção O₂/CH₄ alimentada, a oxidação completa do metano pode ocorrer (equação (8)), elevando a eficiência energética do processo, todavia aumentando a concentração de CO₂ junto aos produtos.



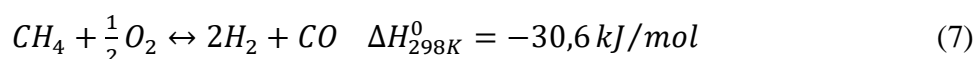
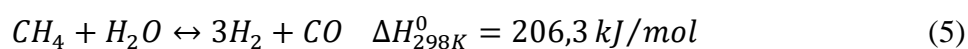
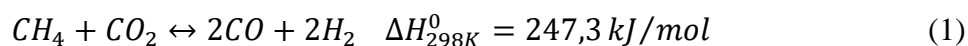


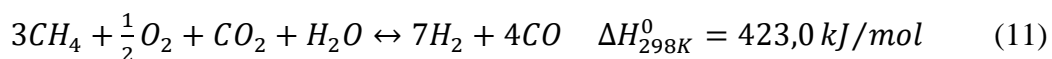
A integração das reformas a seco e a vapor do metano com a oxidação parcial do metano é conhecida como tri-reforma (TRM) e apresenta como uma de suas características o uso de CO_2 e do CH_4 , oriundos do gás natural, sem a necessidade de separação e purificação (SCHMAL; TONIOLO; KOZONOE, 2018), tornando-a uma alternativa mais econômica para utilizar o gás natural, rico em CO_2 , visto que os processos de separação e purificação desses gases envolve tecnologias caras como o uso de membranas (SONG; PAN, 2004).

Devido a presença da H_2O e do O_2 , a TRM pode apresentar várias vantagens como a inibição da formação de carbono, o aumento da vida útil dos catalisadores, o fornecimento de produtos mais puros e a viabilidade econômica do processo (SCHMAL; TONIOLO; KOZONOE, 2018). Essa associação pode reduzir a quantidade de carbono formado, graças à ocorrência das reações de gaseificação do carbono com vapor d'água (equação (6)), reversa de Boudouard (equação (9)) e oxidação de carbono por O_2 (equação (10)). Além disso, a adição de O_2 à alimentação dos reagentes permite a geração de energia *in situ*, devido à oxidação do metano, melhorando a eficiência energética do sistema.



Desse modo, define-se a tri-reforma do metano como um processo descrito pelas três reações catalíticas: reforma a seco, a vapor e oxidação parcial do metano (equações (1),(5) e (7), respectivamente), ocorrendo simultaneamente em um único reator com uma razão estequiométrica $H_2:CO=1,75$, representada pela reação (11) (MINH et al., 2018; PAN; ZHENG; SONG, 2002; SONG; PAN, 2004).





A TRM do metano apresenta uma característica ímpar, com ela é possível modificar as proporções de alimentação dos reagentes produzindo gás de síntese de diferentes razões H₂/CO, o que cria uma ampla aplicação comercial, desde fonte de H₂, o qual pode ser empregado em células a combustível, até matéria-prima para síntese de combustíveis líquidos sintéticos, metanol, amônia, entre outros compostos químicos (GARCÍA-VARGAS et al., 2014).

Para a produção de combustíveis líquidos sintéticos, via Fisher-Tropsch, a razão molar H₂/CO do gás de síntese gerado pela RVM (aproximadamente 3) é considerada alta, por possuir pouco CO que é essencial para produção de hidrocarbonetos de cadeia longa (PAKHARE; SPIVEY, 2014a). A razão molar da RSM, a qual produz gás de síntese em uma proporção molar H₂/CO de aproximadamente 1, é considerada baixa, o que exigiria a utilização de uma etapa para o ajuste da qualidade do gás de síntese. Já a a OPM, apesar de gerar o gás numa razão H₂/CO próximo de 2, não é considerada uma operação segura devido ao caráter exotérmico da reação (CHIODINI et al., 2017).

Nesse caso, a TRM torna-se a reação mais adequada para a produção do gás de síntese, visto que apresenta uma proporção H₂/CO estequiométrica de 1,75, além das vantagens econômicas e o decréscimo de perdas na atividade dos catalisadores por sinterização ou deposição de carbono dos sítios ativos (SCHMAL; TONIOLO; KOZONOE, 2018).

2.3 CATALISADORES APLICADOS A TRM

Ao contrário das reações de reforma de metano simples, a presença de CH₄, CO₂, H₂O e O₂ na corrente de alimentação cria um ambiente de reação muito complexo, e, portanto, torna-se um desafio encontrar um catalisador para adsorver e ativar todos os reagentes de forma eficiente (SONG; PAN, 2004). Além disso, outro grande desafio é a desativação do catalisador pelo acúmulo de carbono, pela sinterização do metal ou pela reoxidação da fase ativa durante a reação (KUMAR et al., 2019).

Ao buscar catalisadores para as reações de reforma, em geral, trabalha-se em um material buscando aumentar a sua resistência à formação e deposição de carbono, visto que é a principal razão de desativação dos catalisadores nesse tipo de reação. Contudo, o uso de catalisadores que apresentam alta resistência à formação de coque nas reformas a seco e a vapor

podem ser prejudicial na reação de TRM, uma vez que, devido à presença de O_2 na corrente de entrada do reator, é possível ocorrer a reoxidação da fase ativa (MAJEWSKI; WOOD, 2014; ZHAO et al., 2018).

Como a TRM ocorre em altas temperaturas (normalmente acima de $750^\circ C$), é necessário que o catalisador apresente uma estabilidade térmica, ou seja, mantenha sua estrutura quando exposto às temperaturas da reação. Além disso, a TRM também tem em sua corrente de alimentação a presença do vapor de água que, a depender da estrutura do material, pode arruinar a ação catalítica, por isso o catalisador deve apresentar também estabilidade hidrotérmica. Além dessas propriedades, um bom catalisador necessita de elevada capacidade de armazenamento de O_2 , elevada área superficial, em adição as vantagens econômicas (WALKER et al., 2012).

As reações de reforma apresentam os melhores resultados de conversão como o uso de metais nobres, como Rh, Ru, Pt e Pd. Mas, a escassez desses metais e o custo de produzir catalisadores, restringem suas aplicações em grandes escalas. Já os catalisadores de níquel têm sido amplamente investigados e aplicados devido aos seus ótimos resultados de conversão somados ao baixo custo e à abundância desse metal (GAZI, 2018; WANG et al., 2011b). Apesar dessas vantagens, os catalisadores à base de níquel são mais vulneráveis à sinterização e à formação de coque. Essa deposição de carbono está diretamente relacionada ao catalisador, visto que diferentes sínteses e diferentes suportes apresentam diferentes características capazes de minimizar essa forma de desativação (ZHAO et al., 2018), como por exemplo, gerando alta dispersão de partículas bem pequenas de níquel na superfície do suporte (VITA et al., 2014).

A escolha do suporte é tão importante para a atividade do catalisador quanto a escolha de seu metal ativo. Os estudos sobre a TRM apresentam como principais suportes os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , $MgAl_2O_4$ ou suas misturas (SONG; PAN, 2004). Além desses, frequentemente encontram-se exemplos de utilização de níquel suportado em vários materiais, como óxidos de cério, zircônio e magnésio, entre outros (SONG; PAN, 2004).

As características específicas de cada suporte podem oferecer ao catalisador diferentes propriedades. O uso de suportes com baixa concentração de sítios básicos de Lewis, como ZrO_2 , MgO e La_2O_3 podem promover a adsorção de CO_2 na superfície dos catalisadores e conseqüentemente aumentar a conversão de CO_2 , minimizando a formação de carbono (PINO et al., 2011). Já suportes que podem desenvolver forte interação entre metal e suporte e alta capacidade de armazenamento de oxigênio, como CeO_2 , ZrO_2 , TiO , promovem a estabilidade dos catalisadores e melhoram a dispersão de metal ativo (PINO et al., 2011; SRINIVAS et al.,

2003). Apesar dos suportes como óxidos de cério, zircônio e magnésio se mostrarem ativos para a TRM, esses apresentam uma baixa área superficial (SONG; PAN, 2004).

Song e Pan (2004) estudaram diversos tipos de suportes para o níquel aplicados à TRM. Eles sintetizaram os compostos Ni/MgO, Ni/MgO/CeZrO, Ni/ZrO₂, Ni/Al₂O₃, Ni/CeO₂, Ni/CeZrO e observaram que a afinidade do material ao CO₂ está relacionada com a propriedade de basicidade do catalisador. Os suportes básicos apresentaram conversões mais elevadas de dióxido de carbono, devido à sua capacidade de adsorver essa molécula em sua superfície, comprovadas via TPD-CO₂ (SONG; PAN, 2004).

Segundo Jiang e colaboradores (2007), outra característica para um catalisador a TRM é a fase ativa do catalisador apresentar interação moderada com o suporte. Ao ser exposto ao O₂ e ao vapor d'água durante a reação, o metal pode ser oxidado facilmente caso não possua interação entre metal ativo e suporte (JIANG et al., 2007).

Portanto, almeja-se um catalisador que satisfaça a maioria das características abordadas, como estabilidade térmica e hidrotérmica, resistência à formação de carbono, mobilidade de oxigênio, presença de sítios básicos com afinidade a CO₂ e moderada interação entre metal/suporte.

2.3.1 O suporte

A escolha do suporte influencia diretamente a eficiência do catalisador, uma vez que a acidez e a basicidade do material do suporte tem efeitos significativos na atividade do catalisador e na deposição do carbono (GAZI, 2018). Além disso, são os suportes que oferecem resistência mecânica ao material para resistir as condições (pressão, temperatura, vapor de água) a que são submetidos durante a reação (WANG et al., 2011a).

A sinterização do catalisador é comum quando submetidos a reações a altas temperaturas. Mas, com uso de suportes com estrutura ordenada, como, uma peneira mesoporosa, as partículas metálicas podem ser confinadas nos canais do material mesoporoso, assim a sinterização dessas partículas pode ser atenuada e a estabilidade dos catalisadores pode ser melhorada (WANG et al., 2011b).

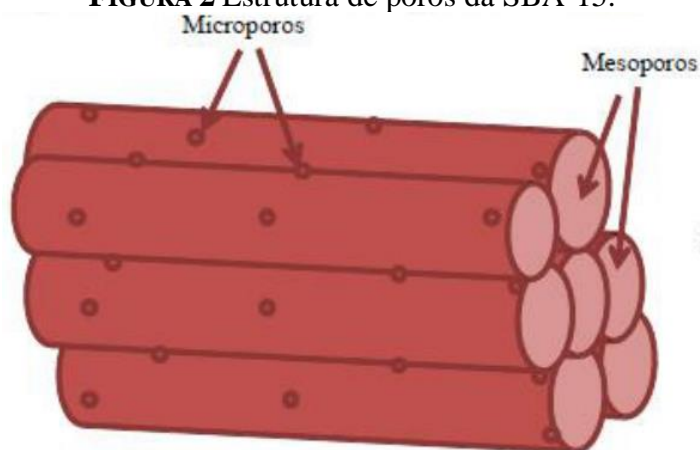
2.3.1.1 Sílica Mesoporosa SBA-15

Um material que vem sendo estudado como suporte catalítico para as reações reformas é a sílica mesoporosa SBA-15 (ALBARAZI; BEAUNIER; DA COSTA, 2013;

ALBARAZI; GÁLVEZ; DA COSTA, 2015; DAOURA et al., 2021; HUANG et al., 2008; MOOGI; LEE; HWANG, 2020; OMOREGBE et al., 2016; WANG et al., 2009; YANG et al., 2016; ZHANG et al., 2013). Esse material foi desenvolvido na Universidade da Califórnia – Santa Barbara – EUA, em 1998, pela equipe de pesquisa coordenada por Zhao. Os pesquisadores sintetizaram uma nova família de sílica mesoporosa altamente ordenada chamada SBA (Santa Barbara Amorphous), e denominam-se SBA-15 mesoestruturas hexagonais de sílica mesoporosa, altamente uniforme, com tamanhos de poros grandes e obtidas pelo uso de copolímeros anfifílicos como agentes direcionadores de estrutura. (ZHAO et al., 1998).

A SBA-15 apresenta poros bidimensional 2D hexagonal, e tem, como características, alta área específica (500 a $1000\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), volume de poros de até $2,5\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, mesoporos espessos (5 a 30nm) e microporos ($0,5$ a 3nm), conforme a Figura 2. A espessura de suas paredes de sílicas são uniformes (31 a 64Å), diferentes das estruturas de paredes finas sintetizadas a partir de tensoativos catiônicos convencionais (como a MCM-41). Essas características levam a uma maior estabilidade hidrotérmica e resistência mecânica (ZHAO et al., 1998).

FIGURA 2 Estrutura de poros da SBA-15.



Fonte: (ALMEIDA, 2017)

O material SBA-15 possui baixa reatividade intrínseca por praticamente não apresentar acidez, o que impossibilita a sua utilização direta como catalisador (WANG et al., 2011b). Entretanto, sua estrutura mesoporosa bem ordenada, somada à elevada área superficial, estabilidades térmica e hidrotérmica, em função das paredes de poros espessas, e ao grande diâmetro médio de poros, tornam-na um suporte promissor a ser utilizado em catalisadores para a TRM (WANG et al., 2011a).

Amin e colaboradores (2012) compararam Ni (15% m/m) em quatro suportes diferentes, sendo eles γ -Al₂O₃, SBA-15, KIT-6 e MCM-41 aplicados à reforma a seco do metano, testando suas estabilidades a 700 °C por 20 horas de reação. Em termos de conversão do metano, apresentou o melhor valor aquele proveniente do Ni/SBA-15, com 84% de conversão, seguido pelo Ni/KIT-6, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/MCM-41 com conversões de 77%, 67% e 51%, respectivamente. Os autores atribuíram a atividade do Ni/SBA-15, superior aos outros materiais compostos por sílica, ao seu diâmetro de poros, maior que o dos outros materiais estudados. O melhor rendimento de produtos também foi obtido com o catalisador Ni/SBA-15, com razão H₂/CO = 0,97, muito próxima da estequiometria da reação. Os pesquisadores concluíram também que apenas o catalisador Ni/MCM-41 não se manteve estável durante as 20 horas, apresentando pequena perda de atividade durante a reação (AMIN; TARDIO; BHARGAVA, 2012).

Meili e colaboradores (2006) estudaram a estabilidade do catalisador Ni/SBA-15 (10% m/m) quando aplicado a RSM a 800 °C, por 710 horas. O material mostrou-se bastante estável, com conversão acima de 90% por 600 h. O grupo concluiu que a parede da SBA-15 ajudou a minimizar a sinterização do níquel nesse material, além de apresentar estabilidade térmica (MEILI et al., 2006).

A SBA-15 também tem apresentado resultados relevantes quando aplicada à reforma a vapor do metano. Wan e colaboradores (2007) utilizaram Ni/SBA-15 na RVM. Na temperatura de 800 °C, a conversão de CH₄ e a seletividade a CO se mantiveram em 98,5% e 76%, respectivamente. Ao fazer um teste de estabilidade com a amostra 10%Ni/SBA-15 a 800 °C, a reação iniciou alcançando a conversão de CH₄ igual a 99,6%, seletividade a CO em 76,0% e razão molar H₂/CO de 4,2. Após 740 horas de reação, verificou-se quedas de apenas 0,4% na conversão e 2,6% na seletividade a CO, comprovando a estabilidade do material quando aplicado a reforma a vapor do metano (WAN et al., 2007).

Além das reformas em separado, Huang e colaboradores (2008) utilizaram o Ni/SBA-15 aplicado na reação de reforma a seco combinada com a reforma a vapor do metano. Os autores obtiveram, a 850°C, conversões próximas de 98% para metano e 86% para o CO₂. Ao ser submetido ao teste de estabilidade a essa mesma temperatura, o material resistiu ao tempo de 120 horas, entretanto, observou-se desativação causada pela deposição de carbono sobre os sítios ativos, sem a perda significativa na estrutura porosa do suporte (HUANG et al., 2008).

Sun e colaboradores (2010), utilizaram Ni/SBA-15 (10% m/m) aplicados a TRM. O material apresentou uma bom desempenho catalítico com conversões de CH₄ e CO₂ de 90,8%

e 86,0% respectivamente. Ao ser submetido a testes de estabilidade, a 800 °C por 100 horas, as conversões decresceram em aproximadamente 5%, e não se observou mudança significativa na razão molar dos produtos. Os autores atribuem esses resultados de estabilidade à estrutura porosa SBA-15, a qual evitou a agregação de partículas de níquel impregnadas (SUN et al., 2010).

Observa-se que a SBA-15 tem potencial como suporte, devido aos bons resultados de conversão, elevada área superficial, estabilidade térmica e alta resistência à formação de carbono, quando submetida a reações como RSM, a RVM e a TRM. Todavia, as propriedades da SBA-15 podem ser melhoradas com a adição de promotores.

2.3.2 Os promotores

Os catalisadores a base de níquel são excelentes para as reações de TRM, mas eles podem desativar facilmente devido a formação do coque e/ou sinterização do sítio metálico e/ou do suporte (WANG et al., 2011b). Todavia, suportes com propriedades ácidas podem ajudar o catalisador, melhorando a eficiência na atividade do catalisador. Já os de propriedades básicas aumentam a capacidade de quimissorver CO_2 , onde a adsorção de CO_2 pode levar à oxidação do carbono depositado na superfície do catalisador (GAZI, 2018).

A SBA-15 apresenta características de um bom suporte, como elevada área superficial, resistência mecânica, presença de poros ordenados, entre outros, mas não apresenta acidez. Com isso, uma boa estratégia é introduzir outros componentes, conhecidos como promotores, e modificar a interação entre as partículas metálicas e o suporte (WANG et al., 2011b), o que melhora as propriedades do catalisador e resulta, na maioria das vezes, em um material com maior estabilidade, maior afinidade com os reagentes e melhor seletividade aos produtos desejados.

2.3.2.1 Propriedades do CeO_2

O óxido de cério (CeO_2) apresenta como principal característica, ao ser aplicados em catalisadores, alta mobilidade de oxigênio. Essa propriedade se dá devido a capacidade de oxidação e redução parcial do $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Esses sítios, parcialmente reduzidos, produzem espécies ativas de oxigênio que minimizam a deposição de carbono na superfície do catalisador, melhorando a atividade e a estabilidade nas reações de reforma do metano (WAN et al., 2007).

Quando metais como o níquel são suportados em óxidos parcialmente redutíveis, como o CeO_2 , seu comportamento catalítico é superior ao serem comparados com suportes altamente estáveis, como alumina, sílica ou óxido de magnésio. Além da sua capacidade de armazenar e liberar oxigênio, a céria promove a estabilidade dos catalisadores e alta dispersão do metal ativo, características fundamentais para o seu desempenho superior (SRINIVAS et al., 2003; WALKER et al., 2012; ZHUANG; QIN; CHANG, 1991).

Vita *et al.* (2014) prepararam catalisadores à base de níquel suportados em céria e testaram na TRM, através de uma mistura simulada de biogás. O material sintetizado apresentou atividade catalítica com conversão acima de 98% de metano e 89% de CO_2 , por um período de 150 horas a $800\text{ }^\circ\text{C}$, sem perda de atividade significativa e com baixa formação de carbono, numa taxa de $0,11\text{mg}/\text{mg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$. Foi observado pelos autores que a céria contribuiu para a distribuição uniforme das partículas de níquel metálico na superfície do suporte, o que aumentou a quantidade de sítios ativos, favorecendo a alta conversão e contribuindo na estabilidade do material (VITA et al., 2014).

O óxido de cério, muitas vezes usado como suporte, também pode ser adicionado como promotor melhorando as características dos catalisadores. Ao estudarem o efeito da inserção da céria como promotor da reação de reforma a vapor do metano, sobre o catalisador Ni/SBA-15, Wan e colaboradores (2007) observaram que a presença do H_2 na corrente (proveniente da reação de decomposição do metano) reduzia o CeO_2 , deixando o material rico em vacâncias de oxigênio, minimizando a deposição de carbono na superfície do catalisador (WAN et al., 2007).

Wang e colaboradores (2011) estudaram catalisadores de níquel suportados em Ce-SBA-15 aplicados a RSM. Eles observaram que a incorporação do cério à SBA-15 promoveu a dispersão de nanopartículas de níquel sobre o suporte, assim como facilitou a mobilidade das espécies de oxigênio na superfície do material. O material que continha cério promoveu a formação de partículas metálicas de níquel de menor tamanho comparado ao catalisador sem cério. Os autores atribuíram o menor tamanho de partículas de níquel como o principal motivo de evitar a formação de carbono (WANG et al., 2011b).

Em seus estudos, Solov'ev e colaboradores (2012) verificaram que o catalisador Ni/ Al_2O_3 apresentou 99,8% de conversão de CH_4 durante as reações acopladas de RSM e RVM. Entretanto, quando exposto ao oxigênio, ou seja, na condição de tri-reforma, a conversão de metano não ultrapassou 19%. Segundo eles, o catalisador Ni/ Al_2O_3 mostrou baixa conversão de CH_4 devido à transformação do Ni^0 a óxido de níquel (NiO), pelo O_2 presente na alimentação. Já os catalisadores cujos suportes foram modificados com La_2O_3 e CeO_2 se

mostraram ativos na TRM, apresentando conversões de CH₄ próximas a 99% em temperaturas superiores a 650 °C. Segundo os autores a presença do La₂O₃ e CeO₂ promove a mobilidade do O₂ no suporte, devido à capacidade desses óxidos em acumular O₂. Além disso, o uso dos promotores minimiza a interação entre NiO e o suporte Al₂O₃, facilitando sua redução a Ni⁰ na etapa de ativação catalítica (SOLOV'EV et al., 2012).

2.3.2.2 Propriedades do ZrO₂

Suportes como a zircônia (ZrO₂) tendem a aumentar a interação metal/suporte. Além disso, eles podem promover uma grande dispersão do metal ativo, proporcionando a formação de partículas metálicas pequenas e bem dispersas na superfície do material. Conseqüentemente, melhora a atividade catalítica e estabilidade quando submetida a várias horas de reação. Propriedades como alta resistência mecânica, tenacidade à fratura e dureza e estabilidade a altas temperaturas possibilitam seu uso como suporte em reações com características endotérmicas. Apesar de disso, possuem como desvantagem a baixa área superficial (ANCHIETA; ASSAF; ASSAF, 2019).

Singha e colaboradores (2016) aplicaram Ni-ZrO₂ à reação de TRM. O material sintetizado pelo método hidrotérmico apresentou conversões acima de 98% para metano, dióxido de carbono e água, a uma temperatura de 800 °C, e manteve-se estável em um teste de 100 horas, sem perda significativa na atividade. Segundo os autores, a alta dispersão do níquel, além da forte interação do metal com o suporte, foram indispensáveis para a alta atividade e estabilidade e inibição da formação de carbono sobre o material (SINGHA et al., 2016).

Anchieta e colaboradores (2019) sintetizaram Ni/ZrO₂ e modificaram o suporte com líquidos iônicos a fim de aumentar a área superficial da zircônia e melhorar as propriedades catalíticas do catalisador. Testaram esses materiais na reação de TRM e concluíram que ZrO₂ é um suporte eficaz para ser aplicado a essa reação, pois ele influencia diretamente na dispersão do metal, além de poder ser usado em condições de reforma: presença de vapor de água e altas temperaturas (ANCHIETA; ASSAF; ASSAF, 2019).

A aplicação da zircônia como suporte devido características como concentração de sítios básicos, interação forte entre suporte e material e elevada estabilidade térmica. Entretanto, apresenta desvantagens como área superficial relativamente baixa, alto custo quando comparada a outros suportes, além de perder a sua área durante a reação. Em razão disso, uma boa estratégia para viabilizar o seu uso é aplicá-la como promotor em outros materiais com maior área superficial e mais estáveis em altas temperaturas (WALKER et al., 2012).

Wan e colaboradores (2007) adicionaram ZrO_2 , CeO_2 e $Ce-ZrO_2$ em catalisadores Ni/SBA-15 aplicados à reforma a vapor do metano. Eles observaram que nos catalisadores Ni/ ZrO_2 /SBA-15 houve uma forte interação metal/suporte entre Ni e ZrO_2 , o que fez com que as espécies de Ni fossem bem dispersas, diminuindo o tamanho das partículas de Ni e consequentemente, melhorando a atividade e estabilidade catalítica (WAN et al., 2007).

2.3.2.3 Óxido misto $(CeZr)O_2$

A combinação de ZrO_2 e CeO_2 no mesmo catalisador tem mostrado melhoria das propriedades do material ao formar $(CeZr)O_2$. A presença dos íons de Zr favorece a redução parcial do cério, sendo observado que a presença do Zr^{+} na estrutura contrabalança o aumento de volume associado a mudança de valência do Ce^{4+} para Ce^{3+} . (ZHUANG; QIN; CHANG, 1991). Ou seja, na presença do óxido misto Ce/Zr, aumenta-se a quantidade de vacâncias de oxigênio na superfície do catalisador, o que minimiza a formação de carbono na superfície do catalisador (KRISHNAN et al., 2010; WAN et al., 2007).

Segundo Walker (2012), metais ativos quando depositados em óxidos mistos de Ce/Zr consistentemente apresentam maior atividade em comparação àqueles depositados em suportes de seus óxidos individuais. Ademais, apresentam maior atividade até mesmo se comparado com a alumina, que apresenta capacidade de promover reações de reforma e oxidação parcial do metano (WALKER et al., 2012).

Ao estudarem o catalisador Ni/Ce- ZrO_2 /SBA-15, Wan e colaboradores (2007) observaram uma melhora no armazenamento de oxigênio, quando comparado ao Ni/ CeO_2 /SBA-15. Os autores atribuíram esse fato à maior redutibilidade do cério dentro da rede, visto que foi proporcionada melhora da mobilidade de oxigênio gerada na rede cristalina após introdução do cátion Zr na matriz cristalina do promotor (WAN et al., 2007).

2.3.2.4 Propriedades do MgO

Óxidos básicos, como a magnésia, apresentam a capacidade de gasificar o carbono, ajudando a prevenir sua deposição na superfície do catalisador. A adição de óxidos básicos promove a adsorção preferencial do CO_2 , por ser mais ácido, levando a uma maior conversão desse composto (GAZI, 2018; SONG; PAN, 2004; WALKER et al., 2012)

Gazi (2018) estudou o efeito da impregnação de magnésio no catalisador de Ni suportado em alumina mesoporosa aplicado à RSM. Os autores observaram que a formação da

fase mista NiO-MgO aumenta a interação entre metal e suporte, o que evita a desativação do catalisador por sinterização e minimiza a formação de carbono em sua superfície. Observou-se também que a impregnação do magnésio resultou em aumento da seletividade a CO, mas sem interferir na seletividade a H₂ (GAZI, 2018).

Huang e colaboradores (2008) estudaram Ni/SBA-15, promovido com MgO, aplicado à reforma combinada (RSM + RVM). A adição do magnésio melhorou a dispersão do níquel e aumentou a capacidade de adsorção de CO₂, características que inibiram a formação de carbono. Quando submetido aos testes de estabilidade, a 850 °C, os dois catalisadores apresentaram conversões iniciais acima de 90% para metano e para dióxido de carbono, todavia, o catalisador promovido com MgO manteve-se ativo, sem sofrer perda significativa na conversão, após 620 horas de reação, diferente do não promovido, que desativou em apenas 100 horas (HUANG et al., 2008).

Lai-zhi e colaboradores (2012) compararam os catalisadores Ni-Mg-ZrO₂ e Ni-ZrO₂ aplicados na reação de tri-reforma do carvão mineral e observaram que a adição do magnésio aumentou sua basicidade, além de melhorar a atividade catalítica, chegando a 99% e 65% para metano e dióxido de carbono, respectivamente. Quando submetido a testes de estabilidade por 58 horas não houve perda na atividade catalítica (LAI-ZHI et al., 2012).

Até onde se tem conhecimento, a literatura não reporta estudos da TRM adicionando promotores a catalisadores Ni/SBA-15. Por outro lado, reporta diferentes suportes promovidos com céria, magnésia, zircônia e céria-zircônia obtendo resultados satisfatórios. Quando comparado, os catalisadores com e sem esses promotores, observa-se que a adição desses metais melhora a atividade catalítica, a estabilidade, a seletividade aos produtos e a resistência à formação de coque.

2.3.3 SBA-15 incorporada via síntese direta

Há estudos em que os promotores são incorporados diretamente na estrutura ordenada SBA-15, ou seja, o metal é adicionado no processo de síntese do suporte formando estruturas metal-O-Si (CHEN; JANG; CHENG, 2004; CHEN; LEE; CHENG, 2010; DAI et al., 2007; DEGIRMENCI et al., 2008; LI et al., 2004). Entretanto, há dificuldade em introduzir os íons metálicos na estrutura SBA-15 devido à fácil dissociação das ligações metal-O-Si sob as condições hidrotérmicas fortemente ácidas que são necessárias para sintetizar o SBA-15. Em razão dessa dificuldade, a maioria dos trabalhos focam na adição do metal sobre o suporte, pós

síntese, o que pode levar a uma distribuição irregular das espécies metálicas na superfície da SBA-15 (LI et al., 2004).

Wang e colaboradores (2011) estudaram a SBA-15 incorporada com Ce e Zr aplicado na reação de oxidação do tolueno. Os autores observaram que o material Pd/Zr-Ce-SBA-15 apresentou um tamanho de poro similar ao do Pd/SBA-15, mas um volume de poros menor, o que foi atribuído a canais curtos que beneficiaram a dispersão de PdO, além de favorecer também à difusão molecular dos reagentes, justificando o seu desempenho superior para atividade e seletividade da reação (WANG et al., 2011a). Os autores não compararam o material desenvolvido por síntese direta com o material via síntese tradicional na qual o promotor é impregnado sobre o suporte já pronto. Ademais, até onde se tem conhecimento, não há na literatura relatos de estudos utilizando M-SBA-15 por síntese direta (onde M é o metal promotor da reação) aplicado às reformas do metano.

Nesta tese, foram trabalhados com as duas formas de inserção dos promotores ao suporte: adição do metal sobre o suporte já preparado e calcinado, e também a inserção do promotor na matriz SBA-15. A fim de não ocorrer confusão com a nomenclatura para cada uma das formas de síntese, adotamos no método promotor impregnado à SBA-15 a nomenclatura M/SBA-15, e no promotor incorporado à SBA-15 a nomenclatura M-SBA-15.

Visto todas as questões reportadas acima, este trabalho propõe estudar catalisadores de níquel suportados em SBA-15, melhorando suas propriedades a partir da incorporação ou impregnação de promotores como cério, zircônio e magnésio com propósito de obter catalisadores ativos, seletivos e estáveis quando aplicados à reação de tri-reforma do metano.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO PRINCIPAL

O objetivo principal é a modificação de catalisadores Ni/SBA-15, com inserção dos promotores MgO, CeO₂, ZrO₂ e CeO₂-ZrO₂, (Ni/M/SBA-15, onde M = Ce, Zr, Mg, Ce+Zr). E a síntese de catalisadores com metal incorporado no suporte (Ni/M-SBA-15, onde M = Ce, Zr, Mg, Ce+Zr). Aplicá-los na reação de tri-reforma do metano a fim de obter gás de síntese.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Sintetizar SBA-15 como suporte dos catalisadores a serem aplicados à TRM.
- Adicionar os óxidos MgO, CeO₂, ZrO₂ e CeO₂-ZrO₂ como promotores e Ni como metal ativo do catalisador e aplicar à TRM.
- Sintetizar a estrutura SBA-15 de sílica com os metais Ce, Zr, Mg, Ce+Zr incorporados em sua estrutura, suportar o Ni e aplicar à TRM.
- Avaliar a influência de cada um dos promotores na atividade catalítica e analisar as propriedades químicas e físicas, relacionando-as com a atividade e rendimento na reação de TRM;
- Comparar as estruturas SBA-15 promovida (Ni/M/SBA-15) e SBA-15 com metais incorporados (Ni/M-SBA-15), quando aplicados à TRM.
- Variar o teor de óxido (m/m) dos promotores que apresentarem melhores resultados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTE UTILIZADOS

Para a preparação dos catalisadores, caracterização e testes catalíticos foram utilizados os seguintes reagentes:

• Ortosilicato de tetraetila (TEOS)	Sigma Aldrich
• Polietilenoglicol – polipropilenoglicol – polietilenoglicol (P123®)	Sigma Aldrich
• Nitrato de cério (III) hexahidratado	Sigma Aldrich
• Nitrato de magnésio hexahidratado	Sigma Aldrich
• Cloreto de zircônio (IV) octahidratado	Fluka
• Nitrato de níquel (II) hexahidratado	Fluka
• Ácido clorídrico	Quemis
• Mistura 5% H ₂ /N ₂	White Martins
• Nitrogênio Líquido	Air Liquid
• Dióxido de Carbono	White Martins
• Metano	White Martins
• Hidrogênio	White Martins
• Nitrogênio	White Martins
• Hélio	White Martins
• Ar sintético	White Martins

4.2 NOMENCLATURA DOS CATALISADORES

4.2.1 Catalisador de níquel

É o catalisador onde foi impregnado apenas óxido de níquel sobre a estrutura SBA-15 sintetizada e calcinada, adotando, nesta tese, a seguinte nomenclatura:

- Ni/SBA-15

4.2.2 Catalisadores impregnados

São os catalisadores onde primeiramente foi sintetizada a SBA-15, e, em uma segunda etapa, foi impregnado o óxido de cada metal precursor, seguida de uma adição de óxido de níquel. São eles:

- Ni/Ce/SBA-15
- Ni/CeZr/SBA-15
- Ni/Mg/SBA-15
- Ni/Zr/SBA-15

4.2.3 Catalisadores incorporados

São os catalisadores onde foi realizada a incorporação do óxido do metal promotor na etapa de síntese da SBA-15, e posteriormente adicionado o óxido de níquel. São eles:

- Ni/Ce-SBA-15
- Ni/CeZr-SBA-15
- Ni/Mg-SBA-15
- Ni/Zr-SBA-15

4.2.4 Catalisadores com variação na proporção CeZr

São os catalisadores impregnados, mas com uma mudança na composição da massa de CeO₂ e ZrO₂ adicionados. Esses catalisadores assumem a nomenclatura:

- Ni/Ce_{XX}Zr_{XX}/SBA-15

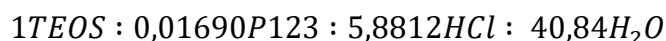
De tal forma que XX é a porcentagem m/m desse metal em sua composição.

Vale ressaltar que para todas as amostras estudadas, sendo elas incorporadas ou impregnadas, os promotores e o metal ativo (Ni) estão em sua forma óxida na estrutura do catalisador. Ou seja, a nomenclatura adotada durante a tese apresenta apenas metal, mas representa a sua forma óxida sobre o suporte.

4.3 SÍNTESE DOS CATALISADORES

4.3.1 Síntese do suporte SBA-15

A sílica mesoporosa SBA-15 foi sintetizada pelo método desenvolvido por Zhao (1998), no qual são utilizados os reagentes na seguinte proporção molar:



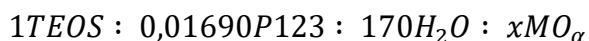
Inicialmente foi preparada uma solução de ácido clorídrico a 2 mol/L. Em um béquer foi pesado o surfactante P123®, e então adicionados seguindo a proporção molar a H₂O e a solução de HCl a 2 mol/L, em agitação constante. O sistema foi mantido a temperatura de 40 °C, controlada por banho de glicerina, durante duas horas. Decorrido o tempo, o TEOS foi adicionado à solução. Essa solução ficou sob agitação constante e temperatura controlada em 40 °C por 24 horas.

Passadas as 24h de reação, o material foi transferido para autoclaves que foram colocadas em estufa à 90 °C por mais 48 horas. Após esse período, o material foi resfriado naturalmente, filtrado, lavado com água ultrapura até atingir pH 7 e seco em estufa a 60 °C, por 24 horas.

O material foi calcinado em mufla por cinco horas, a temperatura de 550 °C e taxa de aquecimento de 1 °C/min.

4.3.2 Síntese do suporte SBA-15 com promotor incorporado

Os suportes mesoporosos SBA-15 com metais incorporados em sua estrutura foram sintetizados a seguinte proporção molar:



onde x equivale ao número de mols necessários para que a proporção entre o óxido metálico promotor e SBA-15 mantenha-se em 10% (m/m), e MO_x equivale ao óxido metálico promotor (MgO, CeO₂, ZrO₂ e CeO₂-ZrO₂).

Em um béquer, foi pesado o P123®, adicionado água e submetido à agitação. A temperatura foi controlada por banho de glicerina à 40 °C durante 2 horas. Após esse tempo, o TEOS foi adicionado à solução juntamente com o nitrato precursor do óxido metálico (Mg, Ce, Zr ou Ce+Zr). O material foi mantido sob agitação por 24 h a temperatura controlada de 40 °C.

Após esse período, o material foi colocado em autoclaves e mantido em estufa à 90 °C por 48 h. Em seguida, o material foi retirado, filtrado e levado a estufa à 60 °C por 24 h, seguido de calcinação por 5 h, a temperatura de 550 °C com taxa de aquecimento de 1 °C/min.

4.3.3 Impregnação dos promotores sobre a SBA-15

Os promotores de reação foram adicionados ao suporte SBA-15 pelo método de impregnação incipiente. Foram calculadas as massas de precursores necessária para formar os óxidos metálicos promotores em uma proporção de 10% (m/m) em relação ao suporte SBA-15.

Pesaram-se os precursores e calculou-se a quantidade exata de água que o material consegue absorver em seus poros, a qual foi adicionada para dissolver os sais por completo. Após a dissolução, a solução foi gotejada sobre o suporte, até completa absorção.

O material foi seco em estufa por 24 h, a 60 °C, e calcinado a 550 °C, sob fluxo de ar de 100 cm³/min por 5 h, com taxa de aquecimento de 1 °C/min.

4.3.4 Impregnação do Ni sobre os suportes promovidos

O níquel foi impregnado pelo método de impregnação incipiente. Foi calculada a quantidade de água necessária para preencher os poros do suporte e a massa de Ni(NO₃)₂ x 6 H₂O necessária para manter uma proporção de 10% (m/m) em relação ao suporte SBA-15 já promovido.

O nitrato de níquel foi pesado, dissolvido na água e essa solução foi gotejada sobre o suporte até a completa absorção. O material foi seco em estufa a 60 °C, por 24 h e calcinado por 5 h sob fluxo de 100 cm³/min de ar sintético a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min e temperatura de 750 °C.

4.4 TÉCNICAS APLICADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.4.1 Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Termodiferencial (DTA)

As análises térmicas permitem determinar propriedades químicas e físicas do material, apresentando um detalhamento de suas transformações físicas e químicas com o

aumento de temperatura, evidenciando a decomposição térmica de vários compostos e as reações de estado sólido (SCHMAL, 2011).

Essas análises foram realizadas com precursores dos suportes com o objetivo de verificar as transformações sofridas pelo material durante o processo de calcinação. Colocou-se a amostra em um cadinho e aumentou-se a temperatura de forma controlada, sob fluxo de ar. Acompanhou-se a perda de massa em uma balança ultrasensível. O equipamento utilizado foi um Simultaneous DTA-TG Apparatus, modelo ATG-DTG 60 H, da Shimadzu. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente até 900 °C, com fluxo de ar sintético de 100 cm³/min. As análises foram feitas no Laboratório de Análises Térmicas do DEQ/UFSCar.

Após a reação, os catalisadores foram submetidos a essa análise para quantificar a massa de carbono formado na superfície do catalisador durante a reação, utilizando as mesmas condições operacionais das análises de ATG.

4.4.2 Difração de Raios X (DRX – método do pó)

A técnica de difração de raios X baseia-se na interferência de ondas espalhadas pelo cristal. Consiste em um feixe de raios X monocromático direcionado sobre a amostra depositada em um suporte. Os raios difratados são detectados e transformados em sinais que são representados em um gráfico de intensidade em função do ângulo de varredura (2θ , conhecido com ângulo de Bragg) (SCHMAL, 2011).

O gráfico obtido é característico de cada amostra, podendo ser considerado uma “impressão digital” da amostra, e pode ser identificado por comparação com padrões registrados em uma base de dados, como o *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) e *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

Essa técnica permite o estudo da estrutura em um nível atômico e em planos de distância reticular, obedecendo à condição de reflexão de Bragg que relaciona os ângulos θ que sofrem interferência construtiva de raios X de comprimento de onda λ com o espaçamento d das camadas de átomos da amostra.

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (12)$$

Nos quais,

θ = ângulo de incidência,

λ = comprimento de onda da radiação,

d = distância entre os planos inter-reticulares.

Essa técnica foi utilizada para a identificação das estruturas formadas e para cálculo do tamanho médio de cristalitos menores que 1 μm . O tamanho médio dos cristalitos foi calculado através da equação de Debye-Scherrer (CULLITY, 1956):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (13)$$

Em que:

D = tamanho médio do cristalito;

K = constante de Scherrer (considerando as partículas na forma de esfera, assume-se valor de 0,9);

λ = comprimento de onda da radiação;

β = largura à meia altura do pico (rad);

θ = ângulo de Bragg (rad)

As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da UFSCar em um equipamento difratômetro Rigaku Multiflex 600 operando nas seguintes condições:

Radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 40kV; 20mA; com filtro de níquel);

Intervalos de varredura: 2θ de $0,85^\circ$ a 2° , 1° a 3° e 10° a 80° ;

Velocidade de varredura: $2\theta^\circ \text{min}^{-1}$.

Passo $0,02 \theta^\circ$.

4.4.3 Redução a Temperatura Programada (TPR)

O método de redução à temperatura programada é empregado para obter informações sobre a redutibilidade de espécies oxidadas e consiste na passagem de um gás redutor, normalmente H_2 diluído em um inerte, pelo catalisador com o aumento da temperatura de forma programada. A taxa de redução é medida de forma contínua pela composição do gás que sai do reator (SCHMAL, 2011).

O perfil de TPR consiste em um ou uma série de picos que representam o processo de redução de um composto particular presente no composto. Esse perfil é obtido registrando o consumo de hidrogênio em função de cada temperatura. Os resultados podem fornecer informações sobre o estado de oxidação, interação entre metal óxido e o suporte, além de indicar

formação de ligas em catalisadores bimetálicos e alguns parâmetros cinéticos (SCHMAL, 2011).

Para as análises de TPR-H₂ foi utilizado o equipamento Micromeritics AutoChem II 29. A amostra foi colocada em um reator tubular em U que foi colocado no forno com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo gasoso de 5% H₂/N₂. O experimento teve início à temperatura ambiente e terminou ao atingir ~900°C. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

4.4.4 Fisissorção de N₂

As análises de fisissorção de nitrogênio são utilizadas para o cálculo da área superficial específica, o volume e o diâmetro dos poros. Além disso, o formato das histereses obtidas pelo método nos dá informações a respeito dos poros do material.

No método empregado, o gás passa sobre a amostra resfriada a temperatura do nitrogênio líquido (-195,8°C), sob pressões de até 2 atm e pressões relativas (P/P_0) inferiores a 0,3. O nitrogênio adsorvido fisicamente em cada pressão produz uma alteração na composição de saída, registrada por um detector de condutividade térmica. Ao aquecer a amostra, pela perda de contato com a célula de amostragem o N₂ é desorvido.

O cálculo da área superficial específica das amostras segue o modelo proposto em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller, conhecido como método BET, que leva em consideração a adsorção de múltiplas camadas de moléculas de nitrogênio na superfície do material (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). O cálculo da área baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido em várias pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido. Além da área superficial, são calculados o volume e diâmetro médio dos poros pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) (SCHMAL, 2011).

Os ensaios foram realizados em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. As amostras passaram por um tratamento térmico durante 2 h à 200 °C e em seguida resfriadas à -195,8 °C. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

Os ensaios para alguns dos suportes estudados foram realizados em um equipamento Quantachrome nova 1000e, no laboratório de Catálise Heterogênea do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da USP, campus São Carlos. Essas amostras passaram por tratamento semelhante às outras, e estão identificadas ao longo da tese.

4.4.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise química por fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes na amostra (qualitativamente e semiquantitativamente) determinando a proporção em que cada elemento se encontra presente na amostra. A técnica baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra.

As análises de FRX foram realizadas em um equipamento Energy Dispersive XRay Spectrometer, modelo Ray Ny EDX-720, da Shimadzu, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar.

4.4.6 Microscopia Eletrônica

A técnica de Microscopia Eletrônica, tanto de Transmissão (MET) quanto de Varredura (MEV), utiliza um feixe de elétrons incidente sobre a amostra, o que resulta em imagens com resoluções espaciais na ordem de centena de milhares de vezes. Essa incidência de elétrons produz diversas interações passíveis de serem coletadas, fazendo com que essas técnicas possam ir muito além da simples obtenção de imagens, mas apresentando um grau de detalhado de caracterizações estruturais, espectroscópicas, composicionais e cristalográficas em diferentes tipos de materiais (SCHMAL, 2011).

4.4.6.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na técnica de MET, o feixe de elétrons interage com uma amostra suficientemente fina à medida que a atravessa. A amostra é disposta entre a fonte de elétrons e um anteparo, onde a imagem ampliada é formada pelo impacto dos elétrons transmitidos e difratados. A imagem gerada é uma projeção bidimensional da amostra.

Essa técnica possibilita observar os poros do material, confirmando a sua natureza, uniformidade, distribuição dos seus tamanhos e formato, além de possibilitar um mapeamento químico da amostra.(SCHMAL, 2011).

O equipamento utilizado foi o FEI TECNAI G²F20 HRTEM equipado com EDS e mapeamento químico. As análises de MET foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar.

4.4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura baseia-se na utilização de um feixe de elétrons de alta energia na amostra. Isso promove a emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico (DUARTE; JUCHEM; PULZ, 2003). Quando o MEV é acoplado a um sistema EDS (Espectroscopia Dispersiva de Raios-X), esse feixe é guiado de modo a varrer a superfície da amostra, explorando ponto a ponto por linhas sucessivas e transmitindo o sinal do detector a uma tela, gerando perfis e mapas químicos. Assim, a técnica de MEV possibilita a obtenção de informações da superfície dos materiais, obtendo imagens de aparência tridimensional (HAYES; CNUTS; ROTS, 2019).

O equipamento utilizado foi o Philips XL-30 FEG (Field Emission Gun) equipado com EDS da Bruker, que permite a realização de um rápido mapeamento de composição química. As análises de MEV foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar.

4.4.7 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A técnica de XPS fornece dados sobre a composição da superfície, a identificação elementar, o estado químico e o número de coordenação dos átomos localizados próximos a superfície da amostra. O princípio básico da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é o efeito fotoelétrico, o qual a energia transportada por um fóton de raios X ($h\nu$) é absorvida pelo átomo alvo, levando-o ao estado excitado, e posteriormente relaxado pela emissão, energia cinética E_k , de um elétron das camadas eletrônicas mais internas com energia de ligação E_b (RIBEIRO et al., 2018). O espectro de XPS é obtido por varredura gerando um gráfico de contagem desses elétrons em função da energia cinética:

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi \quad (14)$$

Nos quais,

h é a constante de Planck,

ν é a frequência da radiação excitante e

φ é a função trabalho do espectrômetro na qual os níveis de Fermi da amostra e o analisador de elétrons estão alinhados.

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foram realizadas usando um espectrômetro ScientaOmicron ESCA + com um analisador hemisférico de alto desempenho (EA 125) ajustado para uma energia de passagem de 30 eV. A energia de excitação utilizada foi fornecida pela radiação monocromática Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). A pressão de operação na câmara de ultra-alto vácuo (UHV) durante a análise foi de cerca de 2×10^{-9} mbar. Passos de energia de 0,5 e 0,05 eV foram usados nas medidas dos espectros *survey* e de alta resolução, respectivamente. Um neutralizador de cargas foi utilizado durante as medidas. As análises de XPS foram realizadas no Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da USP, campus II, São Carlos. Apesar de ter sido utilizado um neutralizador de cargas, devido ao recorrente efeito de carregamento em amostras contendo peneiras moleculares utilizou-se o pico Si 2p em 103,6 eV ao invés do carbono “*adventitious*” como referência interna para a correção da energia de ligação (GAUDIN et al., 2016; HESS; TZOLOVA-MÜLLER; HERBERT, 2007; WANG et al., 2011b).

4.5 ENSAIOS CATALÍTICOS

Os ensaios catalíticos foram realizados em um reator tubular de leito fixo. Sobre um leito de lã de quartzo foram depositados 50 mg do catalisador com granulometria entre 100 e 60 Mesh. As amostras foram reduzidas *in situ* por 1h em um fluxo de 30 mL/min de H₂ a temperatura de 750 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

Após a etapa de redução, as vazões de cada um dos componentes H₂O, CO₂, CH₄ e ar sintético (20% O₂/N₂) foram ajustadas na razão estequiométrica da reação de TRM (3CH₄:1CO₂:1H₂O:0,5O₂), sendo 0,0018 mol/min de CH₄ (44,0 mL/min), 0,0006 mol/min de CO₂ (14,7 mL/min), 0,0003 mol/min de O₂, (36,7 mL/min de ar sintético) e 0,0006 mol/min de H₂O (0,01 mL/min de água líquida). A água foi bombeada para um vaporizador, aquecido à 180°C, e misturada aos demais gases antes de chegar ao reator. A velocidade espacial (GHSV) foi equivalente a 3,96 mol/g_{cat}.h. Os catalisadores foram avaliados à temperatura de 750 °C, por 5 h, com o objetivo de avaliar a atividade de cada catalisador quando submetido à TRM. Além disso, foram feitos testes com os melhores catalisadores a 750°C, 800°C e 850°C com a finalidade de avaliar o comportamento dos catalisadores em diferentes temperaturas.

Os gases na saída do reator foram analisados em um cromatógrafo Varian 3800GP equipado com uma peneira molecular 13X e duas colunas Porapack-N[®], tendo como gases de arraste He e N₂.

As conversões dos reagentes de interesse da tri-reforma foram calculadas obedecendo a equação 13.

$$X_i = \frac{F_{i0} - F_i}{F_{i0}} \cdot 100\% \quad (15)$$

Onde:

- F_{i0} : Fluxo molar de CH_4 ou CO_2 na entrada no reator;
- F_i : Fluxo molar de CH_4 ou CO_2 na saída do reator.

Já a razão entre os produtos H_2/CO foi calculada obedecendo a equação 14.

$$\frac{\text{H}_2}{\text{CO}} = \frac{F_{\text{H}_2}}{F_{\text{CO}}} \quad (16)$$

sendo que F_{H_2} e F_{CO} são os fluxos molares de H_2 e CO , respectivamente, da saída do reator.

Os rendimentos a H_2 e CO foram calculados obedecendo as equações 15 e 16, respectivamente.

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2}}{2F_{\text{CH}_4} + F_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% \quad (17)$$

$$Y_{\text{CO}} = \frac{F_{\text{CO}}}{F_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}_2}} \cdot 100\% \quad (18)$$

onde F_{CH_4} , $F_{\text{H}_2\text{O}}$ e F_{CO_2} são os fluxos molares da entrada de CH_4 , H_2O e CO_2 no reator; e F_{H_2} e F_{CO} os de saída de H_2 e CO do reator, respectivamente.

Para os testes com variação de temperatura, foram realizados os mesmos procedimentos, entretanto, ao fazer a estabilização da reação, foram coletados 3 pontos e aumentou-se a temperatura. Foram feitos testes a 750°C , 800°C e 850°C .

As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise Heterogênea do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da USP, campus São Carlos.

4.5.1 Desativação do catalisador

A desativação do catalisador foi observada em algumas curvas de conversão do metano e do dióxido de carbono através do declínio da conversão em função do tempo. Foi calculado esse decaimento das curvas para cada um dos catalisadores a fim de encontrar a porcentagem de desativação para cada um dos materiais estudados, seguindo a equação (19):

$$D_{cat} = \frac{(Conv_i - Conv_f) * 100}{Conv_i} \quad (19)$$

De modo que,

D_{cat} = Porcentagem de desativação do catalisador (%);

$Conv_i$ = Conversão nos instantes iniciais;

$Conv_f$ = Conversão final.

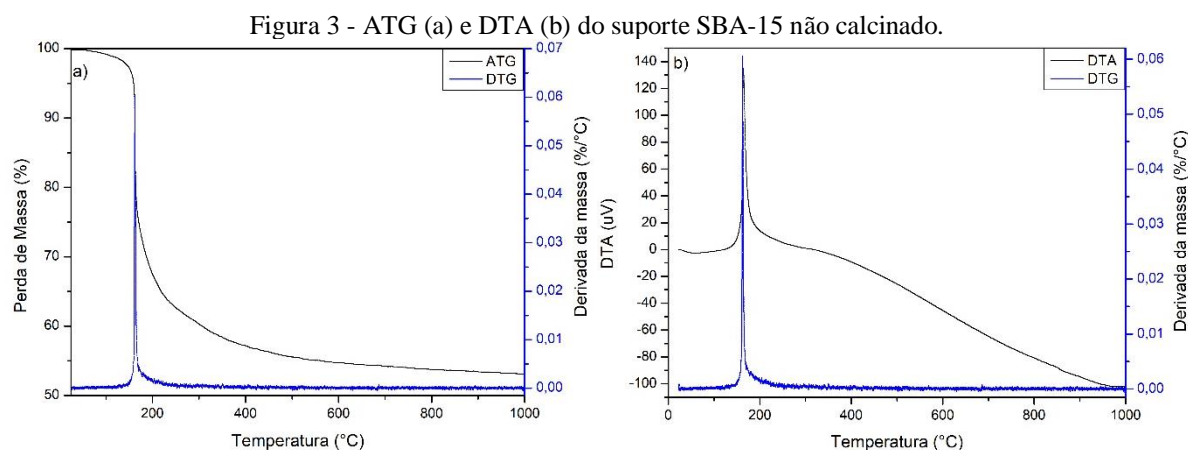
A conversão inicial foi considerada como sendo o primeiro ponto após a estabilização do catalisador dentro da primeira hora de reação. Já a conversão final o último ponto de conversão obtido para cada um dos catalisadores ao final dos 300 min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS REFERENTES À SÍNTESE DOS SUPORTES

5.1.1 Análises térmicas dos suportes

As análises termogravimétricas e termodiferenciais foram realizadas com os precursores dos catalisadores a fim de identificar as temperaturas em que ocorrem transformações físicas e químicas durante a etapa de calcinação. A Figura 3 apresenta as curvas ATG e DTA referentes ao suporte SBA-15 não calcinado.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Observa-se, no diagrama de ATG (Figura 3-a), um evento térmico bem definido, representado por uma perda de massa de aproximadamente 45% em relação à massa inicial a temperatura de 165 °C. Essa perda de massa é característica de uma transformação química, que é exotérmica, confirmada pelo diagrama de DTA (Figura 3b), e representada por um pico bem acentuado, exotérmico, à mesma temperatura. Esse evento está relacionado à decomposição do copolímero P123®, que é removido dos canais da SBA-15, formando os mesoporos.

Figura 4 apresenta as análises termogravimétricas e análises térmica diferenciais dos suportes M/SBA-15. As amostras Ce/SBA-15 e CeZr/SBA-15 apresentaram dois eventos característicos de perda de massa, o primeiro até 100 °C, característico da eliminação de água superficial, e o segundo entre 100 °C e 230 °C, característico da eliminação da água presente na estrutura do suporte juntamente com a desnitrificação da amostra, ou seja, a degradação dos nitratos utilizados como precursor dos promotores nas amostras. Nesses dois eventos, infere-se uma perda de massa de 10% para o Ce/SBA-15 e 14% para CeZr/SBA-15.

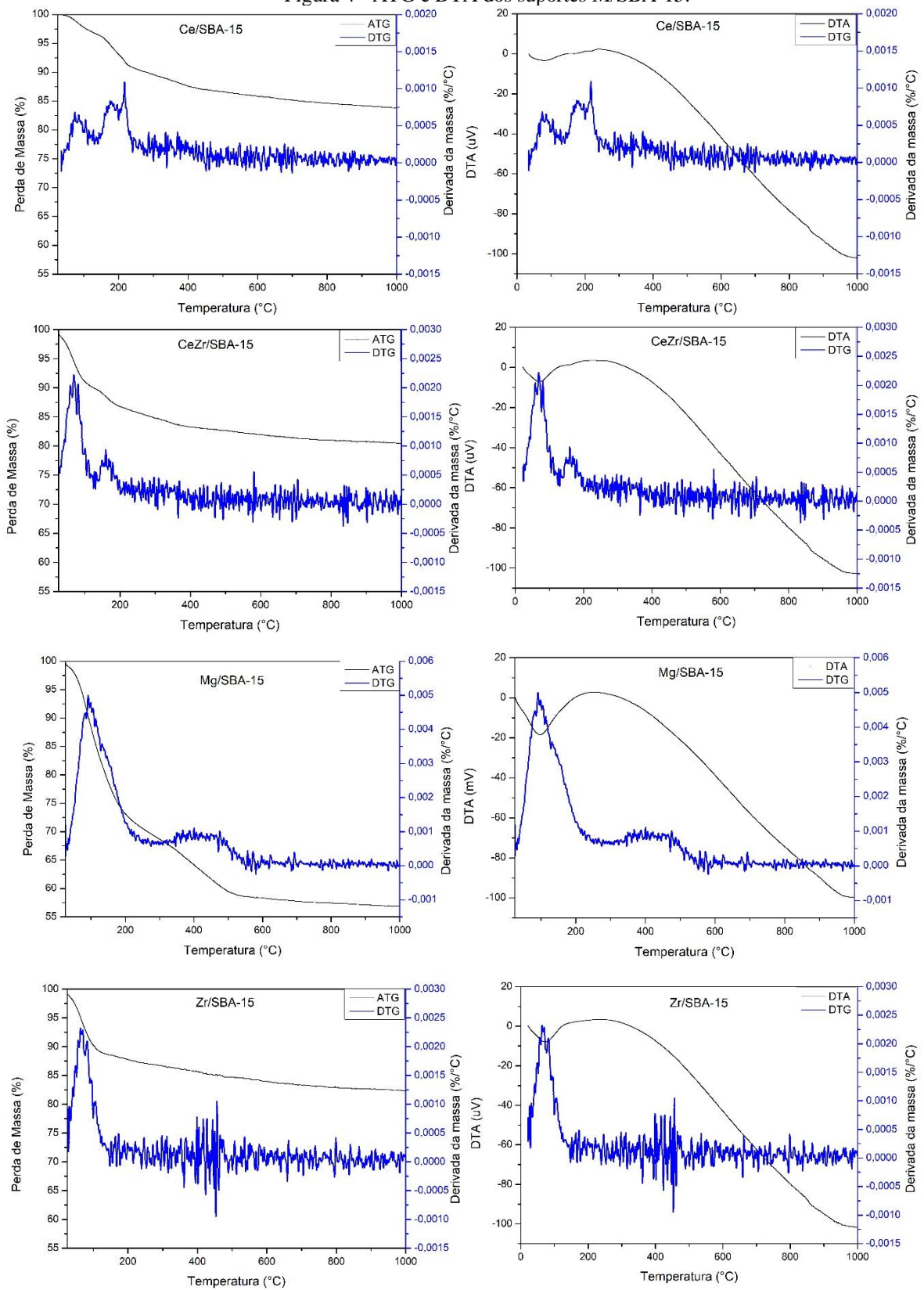
Já no suporte Zr/SBA-15 observa-se a perda de massa equivalente a 12% em um único evento que vai da temperatura ambiente até 140 °C, o que provavelmente está relacionado a perda de água e nitratos juntos.

Após esses eventos, observa-se uma perda de massa branda e progressiva durante toda a análise, ou seja, 1000 °C, finalizando com uma perda de aproximadamente 17% para os três suportes. Evidencia-se que o teor de promotores é muito baixo em relação à massa SBA-15, portanto, a perda de massa por eliminação de água é superior a reação de desnitrificação do suporte, o que torna difícil a detecção de dois eventos distintos.

Entretanto, o suporte Mg/SBA-15 apresentou um perfil de perda de massa diferente dos demais. Constata-se um primeiro evento com a perda de massa de 28% da temperatura ambiente a cerca de 200 °C, e um segundo evento com uma perda de 14% que se inicia a aproximadamente 200 °C e termina a 550 °C. Esses eventos estão relacionados com a eliminação de água superficial, a eliminação da água presente na estrutura e a desnitrificação, essencial para a formação das estruturas óxidas. O fato de ter uma perda de massa superior aos demais, em torno de 42% de sua massa total, pode estar relacionado a propriedade higroscópica que esse material em específico pode ter.

Ao analisar os diagramas de DTA desses suportes, e comparar com os dados obtidos no ATG, observa-se que para os quatro suportes estudados ocorre uma transformação química endotérmica. Esse dado confirma as hipóteses de que o suporte está passando por um processo de desidratação juntamente com a decomposição química, liberando NO₂ e formando os óxidos dos precursores.

Figura 4 - ATG e DTA dos suportes M/SBA-15.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Como essas amostras passaram por um processo de calcinação antes da adição dos metais promotores, todo o resíduo do copolímero P123® foi eliminado durante o processo de calcinação, por isso, nesse grupo de amostras não há indícios de decomposição do surfactante, mas apenas dos materiais que foram suportados.

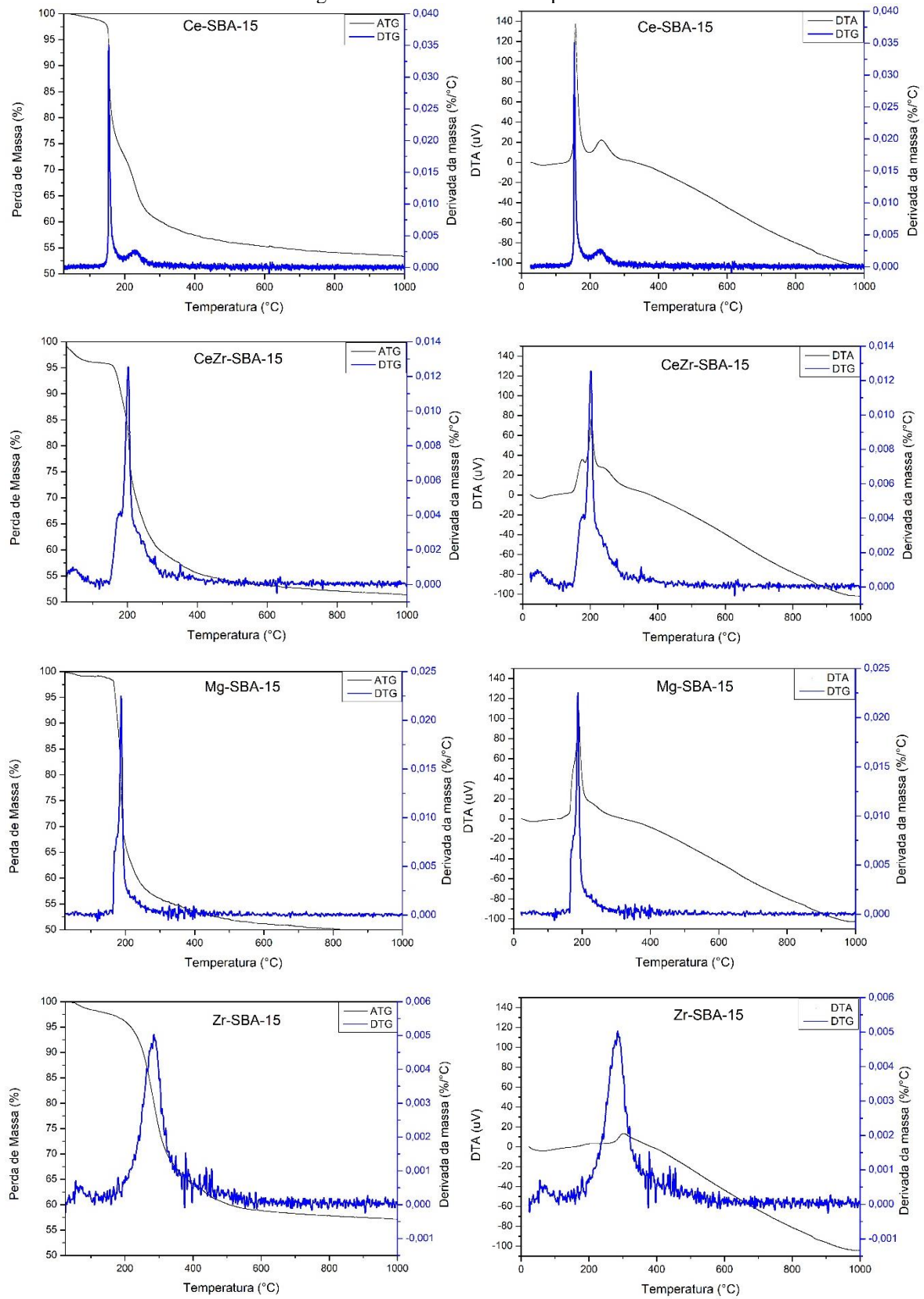
A Figura 5 exibe as análises termogravimétricas e análises térmicas diferenciais dos suportes M-SBA-15. Verifica-se, da temperatura ambiente até 150 °C, uma perda de massa de 2%, 4%, 1,5% e 2% para os suportes Ce-SBA-15, CeZr-SBA-15, Mg-SBA-15 e Zr-SBA-15, respectivamente. Essa perda de massa está relacionada a água superficial presente nas amostras.

Os suportes Mg-SBA-15 e Zr-SBA-15 passaram por um único evento de perda de 46% e 43% em suas massas, respectivamente, entre as temperaturas de 150 °C e 500 °C. Esse evento está relacionado à decomposição do copolímero P123® e dos nitratos dos promotores, que ocorrem em uma mesma faixa de temperatura, não podendo separar os eventos.

Já os suportes Ce-SBA-15 e CeZr-SBA-15, ao atingir 150 °C, passaram por uma perda de massa dividida em dois eventos, sendo a primeira de 30% e 12%, respectivamente, que ocorreu até a temperatura de 200 °C, e a segunda de 12% e 40%, respectivamente, que ocorreu entre 200 °C e 500 °C. Esses dois eventos estão relacionados à decomposição do copolímero P123®, presente nesse suporte, e à decomposição dos nitratos. Apesar de apresentar 2 etapas distintas, depreende-se que as duas etapas estão relacionadas à decomposição de ambos, o que deve ocorrer na mesma faixa de temperatura, não se podendo inferir que cada etapa corresponde a cada um dos eventos.

Pode-se inferir que a presença do cério na estrutura está relacionada com a decomposição em duas etapas, uma vez que os dois suportes que continham cério apresentaram esse comportamento, e os que tinham apenas magnésio e zircônio exibiram apenas uma etapa de perda de massa. Essa interferência na decomposição do polímero está relacionada à interação entre o metal e o P123®, de tal forma que o Mg e o Zr apresentam maior interação que o Ce, uma vez que apresentam uma perda de massa a temperaturas mais altas. Comportamentos semelhantes de interação metal/surfactante foi observado por Chen, Jang e Cheng (2004) (CHEN; JANG; CHENG, 2004).

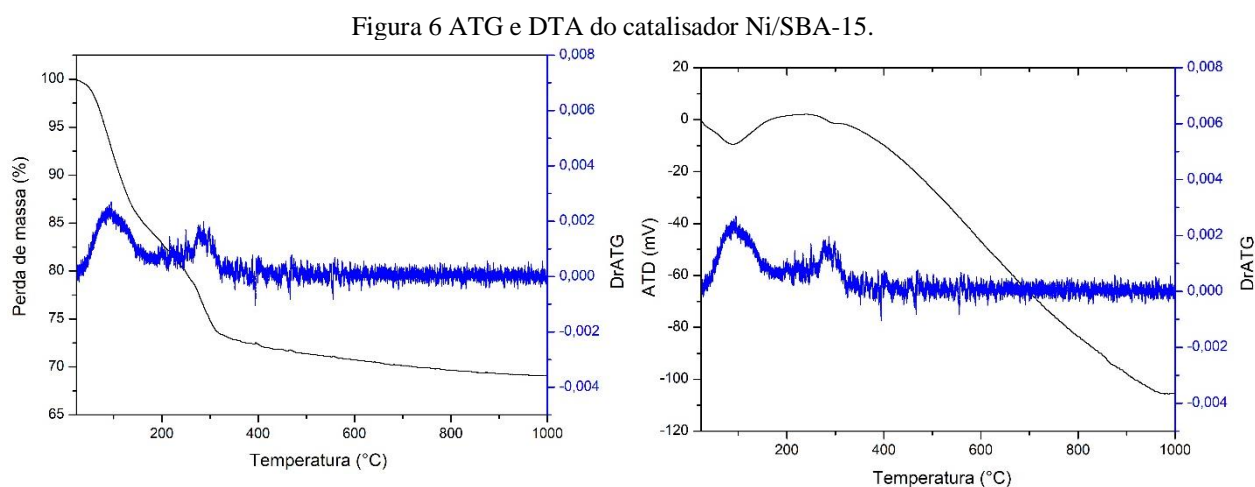
Figura 5 - ATG e DTA dos suportes M-SBA-15.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Ao comparar dados obtidos pelos diagramas de ATG com os dados de DTA, verifica-se a ocorrência de transformações químicas de natureza exotérmica relacionado à decomposição do surfactante P123®. Como a perda de massa de água foi muito baixa, em torno de 2% da massa total, houve um comprometimento na detecção de variação de temperatura no processo de eliminação da água, não aparecendo nos diagramas de DTA dos suportes Ce-SBA-15 e Mg-SBA-15.

As análises de ATG e DTA do catalisador Ni/SBA-15 são apresentadas na Figura 6. Verifica-se que a perda de massa ocorre em dois eventos. O primeiro, endotérmico, ocorre entre a temperatura ambiente e 180 °C, no qual foi observado a perda massa de aproximadamente 15% em relação a massa inicial. Esse evento refere-se à desidratação do material. O segundo, vai de 200 °C a 350 °C e é observado uma perda de massa de aproximadamente 10%. Trata-se de uma reação endotérmica e está relacionada à desnitrificação da amostra, ou seja, a degradação do nitrato de níquel, utilizado como precursor de níquel nos catalisadores.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Visto que não há mudanças significativas de perda de massa e nem ocorrem transformações químicas acima de 500 °C, foram escolhidos 550 °C para a calcinação dos suportes com os promotores impregnados e 750 °C para os materiais com o níquel impregnado, visto que a reação ocorrerá em temperatura acima dessa temperatura.

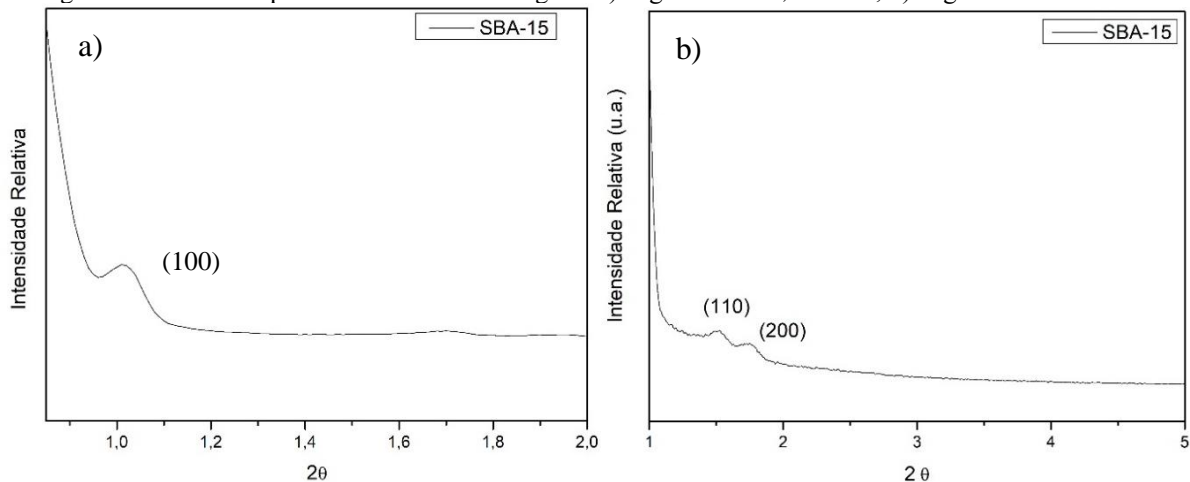
5.1.2 Difração de raio X dos suportes

Os difratogramas de baixo ângulo do suporte SBA-15 são apresentados na

Figura 7. Eles foram interpretados utilizando a base de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Observam-se na

Figura 7a a presença de um pico de alta intensidade em 2θ igual a 1° indexado como (100), e na Figura 7b a existência de 2 picos de menor intensidade em $2\theta = 1,51^\circ$ e $1,75^\circ$, indexados como (110) e (200), respectivamente. Essas reflexões são características para estrutura reta porosa, com poros hexagonais $P6mm$ (DAI et al., 2007; DAI; LU; CHANG, 2016; KRISHNAN et al., 2010), ou seja, confirmam a formação da estrutura SBA-15.

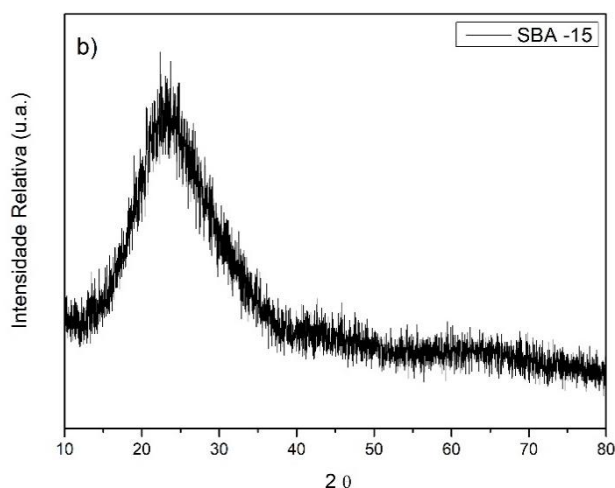
Figura 7 - DRX do suporte SBA-15 a baixo ângulo: a) ângulo 2θ de $0,85^\circ$ a 2° ; b) ângulo de 2θ de 1° a 5° .



Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 8 apresenta a difração em 2θ entre os ângulos 10° e 80° do suporte SBA-15, onde é observado a presença de um halo amorfo entre 15° e 30° atribuído a formação de SiO_2 . Quando se fala em SBA-15, trata-se de um material cristalino, mas de SiO_2 amorfo formando uma estrutura porosa e altamente ordenada. Assim, foi confirmada a formação da estrutura SBA-15, uma vez que, em baixo ângulo (Figura 7), foi constatada a formação de estrutura reta porosa com poros hexagonais, e em alto ângulo (Figura 8) a comprovação de tratar-se de uma estrutura amorfa. Tudo isso também foi confirmado pelo PDF-2 JCPDS n°. 29-0085, referente à formação da estrutura SBA-15 (OMOREGBE et al., 2016).

Figura 8 DRX do suporte SBA-15 a alto ângulo.

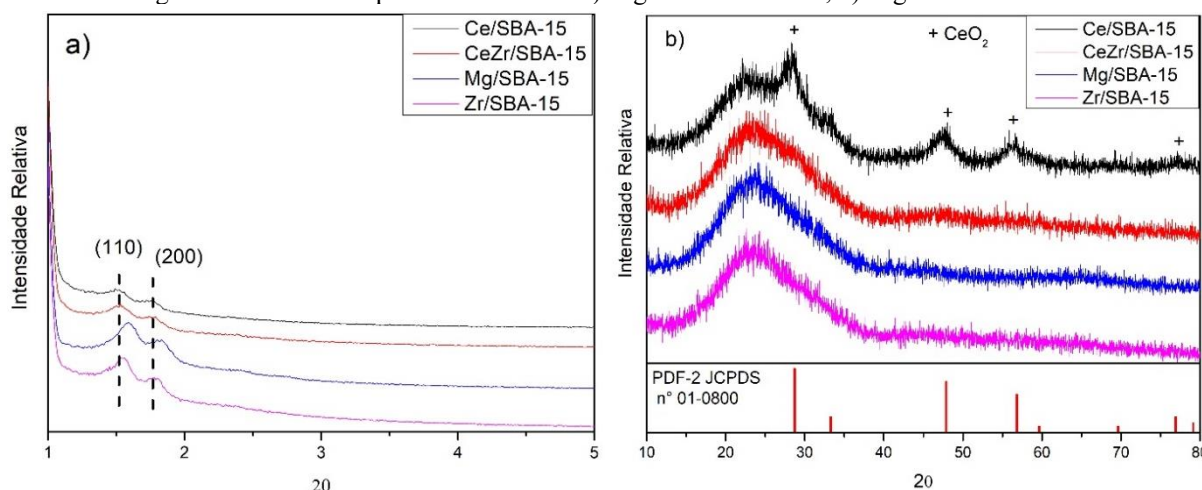


Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 9 apresenta os difratogramas dos suportes impregnados. Analisando os difratogramas de baixo ângulo (Figura 9a), observa-se a existência dos picos (110) e (200) característicos da estrutura SBA-15 (PDF JCPDS n°. 29-0085). A presença desses picos indica que a estrutura SBA-15 não se degradou durante o processo de impregnação do promotor. Pode-se observar também que os suportes em que se inseriu cério apresentaram intensidade, relativa, inferiores nesses picos, quando comparados aos suportes com Mg e Zr.

Ao fazer uma análise a respeito do deslocamento de ângulo dos picos (110) e (200) nessas amostras, pode-se observar que os suportes nos quais foram adicionados cério não apresentaram deslocamento significativo do ângulo referente ao pico, de tal forma que para Ce/SBA-15 e CeZr/SBA-15 os picos (110) e (200) permaneceram em 2θ igual $1,51^\circ$ e $1,75^\circ$, respectivamente. Já os picos nos suportes com adição de Mg e Zr deslocaram-se para ângulos maiores, adquirindo os valores para os picos (110) e (200) de 2θ igual $1,59^\circ$ e $1,83^\circ$, respectivamente, para a amostra Mg/SBA-15 e 2θ igual $1,55^\circ$ e $1,80^\circ$, respectivamente, para a amostra Zr/SBA-15. Esse deslocamento está associado à diminuição da ordenação da estrutura mesoporosa, ou seja, o suporte Mg/SBA-15 é o mais desordenado, seguido do Zr/SBA-15, enquanto os Ce/SBA-15 e CeZr/SBA-15 mantiveram seus poros ordenados.

Figura 9 - DRX dos suportes M/SBA-15: a) ângulo 2θ de 1° a 5° ; b) ângulo de 2θ de 10° a 80° .

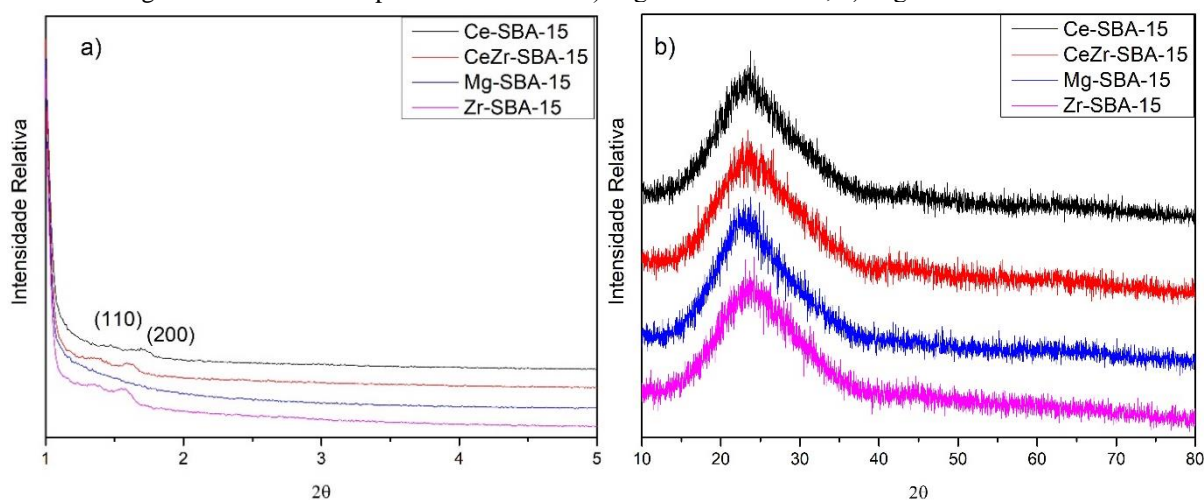


Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 9b mostra os difratogramas dos mesmos suportes em alto ângulo. Em todos os suportes, observa-se a presença do halo amorfo entre os ângulos 2θ 15° e 30° . Não é observada variação significativa de intensidade e deslocamento de pico para nenhuma das amostras estudadas. O suporte Ce/SBA-15 apresentou picos em $2\theta = 28,7^\circ$, $47,87^\circ$, $56,83^\circ$ e $76,87^\circ$, característicos de formação de óxido de cério, confirmados pelo PDF-2 JCPDS n°. 01-0800. A formação desses picos pode estar relacionada à geração de aglomerados de Ce na superfície do suporte, ou seja, esse promotor pode não estar bem disperso na superfície do suporte. Todavia, os outros materiais não apresentaram nenhum pico adicional característico de formação de óxidos, o que sugere a formação de óxidos mais bem dispersos sobre toda a superfície da SBA-15, ou a possível perda desses metais no processo de impregnação.

Os difratogramas das amostras incorporadas são apresentados na Figura 10. As análises de baixo ângulo (Figura 10a) mostram a formação dos picos (110) e (200) para as amostras Ce-SBA-15, CeZr-SBA-15, Zr-SBA-15. Quando comparadas as intensidades dos picos das amostras M/SBA-15 com as das amostras M-SBA-15, observa-se que o material impregnado apresentou uma intensidade relativa maior que o mesmo material incorporado. Isso aponta que a síntese com o promotor incorporado resulta em estrutura com menor grau de ordenação quando comparada ao processo de sintetizar a SBA-15 e posteriormente impregnar o metal.

Figura 10 - DRX dos suportes M-SBA-15: a) ângulo 2θ de 1° a 5° ; b) ângulo de 2θ de 10° a 80° .



Fonte: Arquivo pessoal.

A amostra Mg-SBA-15 não exibiu os picos (110) e (200), o que sugere a não formação de poros hexagonais ordenados, ou seja, a estrutura SBA-15 não foi formada ao incorporar Mg no processo de síntese. Isso está relacionado ao fato de que para formar a estrutura SBA-15 é necessário que a solução seja fortemente ácida (pH em torno de 1) (CHEN; JANG; CHENG, 2004). Como o magnésio apresenta características básicas, e a metodologia escolhida neste trabalho para a síntese desses materiais não conta com a adição de HCl, como na síntese realizada por Dai e colaboradores (2007), essa amostra não apresentou a ordenação necessária para ser considerada SBA-15 (DAI et al., 2007).

A Figura 10b apresenta os difratogramas dos suportes incorporados em alto ângulo. Verifica-se a presença do halo amorfo em todas as amostras referente a formação do SiO_2 . Entretanto, não se percebe a formação de pico adicional característico de formação dos óxidos dos promotores. Isso sugere que esses óxidos estão muito bem dispersos sobre toda a superfície do suporte e/ou ocorre possível perda desses metais durante a síntese.

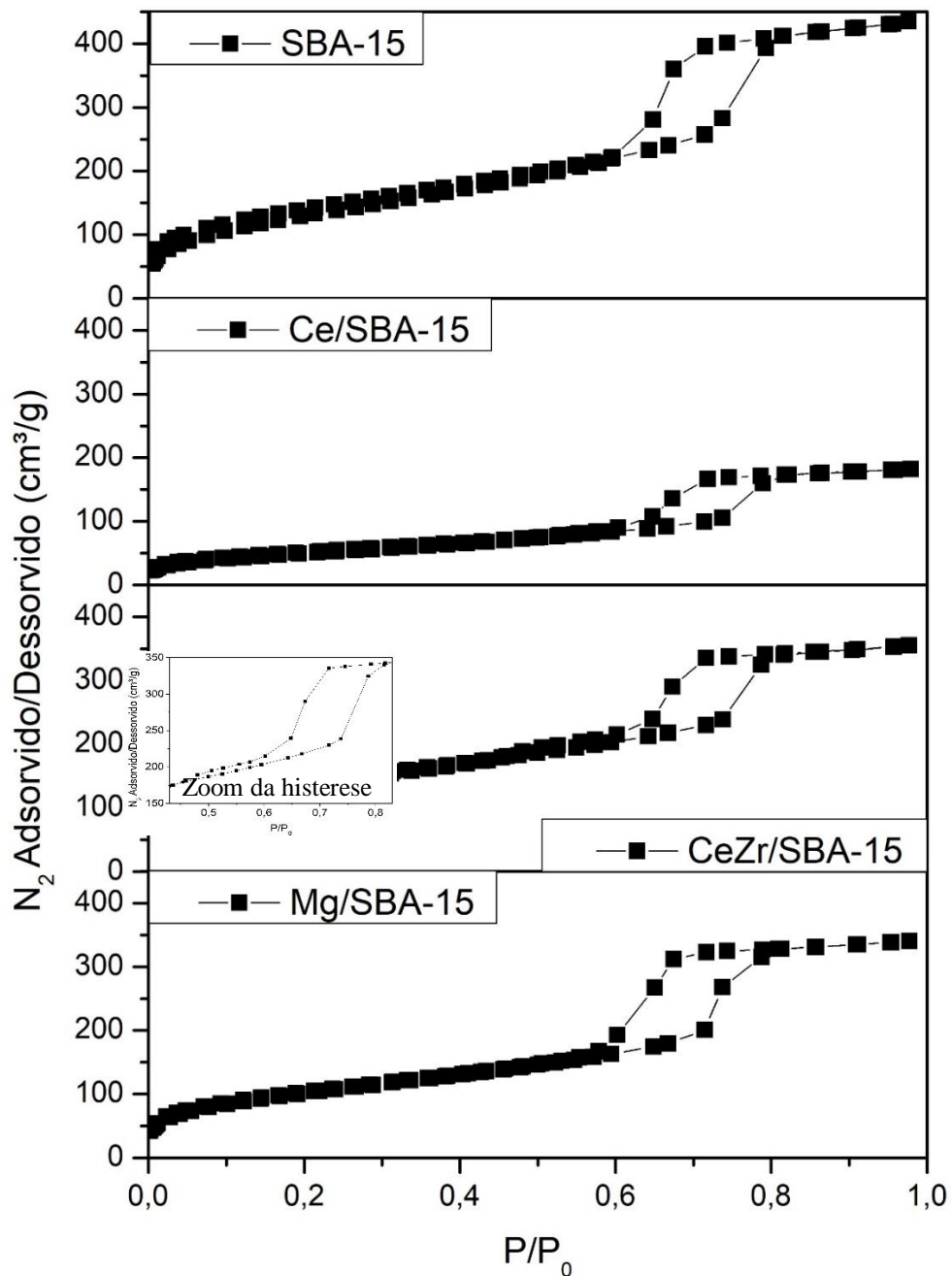
5.1.3 Propriedades texturais dos suportes

5.1.3.1 Isotermas de N_2 dos suportes

As estruturas mesoporosas possuem como características isotermas de adsorção do tipo IV, as quais possuem três regiões bem distintas: a primeira aparece em baixas pressões relativas e corresponde à adsorção de N_2 na monocamada e multicamadas; a segunda corresponde a condensação capilar, característico de materiais mesoporosos; e a terceira é

atribuída à adsorção das multimodas na superfície externa do material (ZHAO et al., 1998). Além disso, suas histereses podem ser classificadas em tipo H1 e H2. O tipo H1 representa um adsorvente com uma estreita distribuição de poros relativamente uniforme e o tipo H2 está associado a uma estrutura na qual distribuição e tamanho dos poros não estão bem definidos, podendo representar poros com distribuição heterogênea das larguras de entrada dos poros (AKBARI; ALAVI; REZAEI, 2017; ROUQUEROL et al., 2014).

Figura 11 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos suportes impregnados realizadas no equipamento Quantachrome nova 1000e.

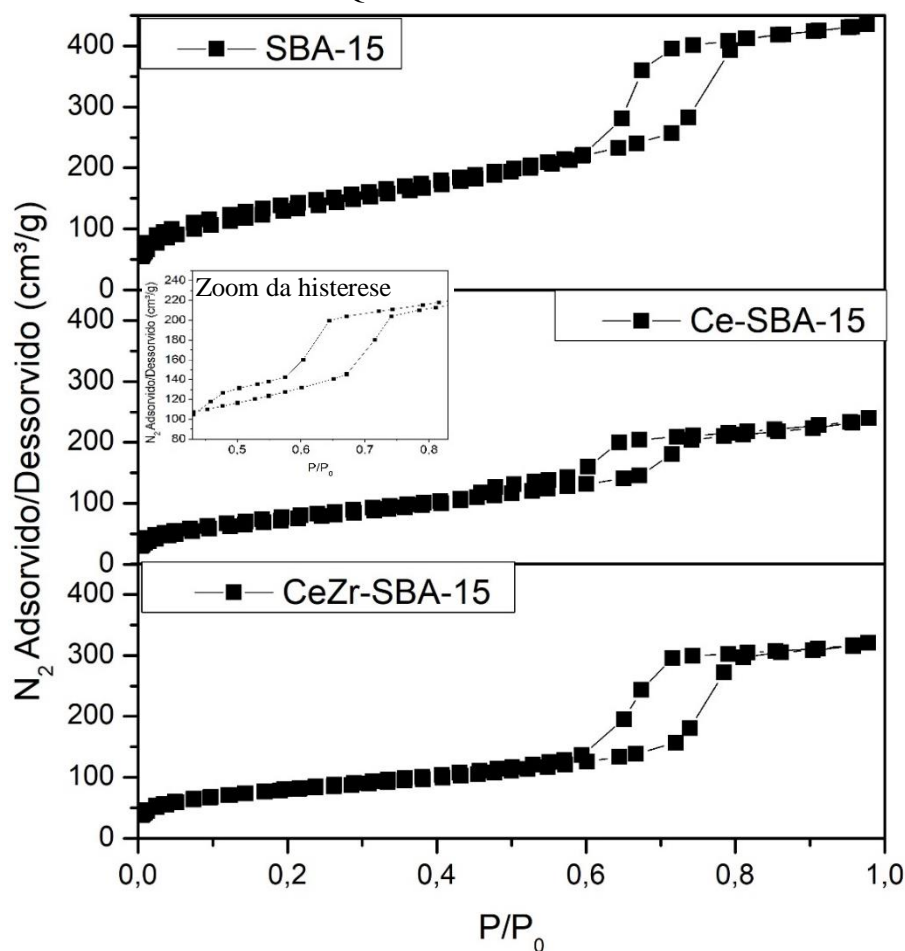


Fonte: Arquivo pessoal

As Figura 11 e Figura 12 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos suportes impregnados e incorporados, realizados pelos equipamentos Quantachrome nova 1000e (USP – São Carlos).

Estas isotermas mostram uma isoterma do tipo IV, ciclo de histerese do tipo H1 e etapa de condensação capilar a pressão relativa acima de 0,6. Estas propriedades são características para materiais mesoporosos (ALBARAZI; BEAUNIER; DA COSTA, 2013; ROUQUEROL et al., 2014).

Figura 12 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos suportes incorporados realizadas no equipamento Quantachrome nova 1000e.

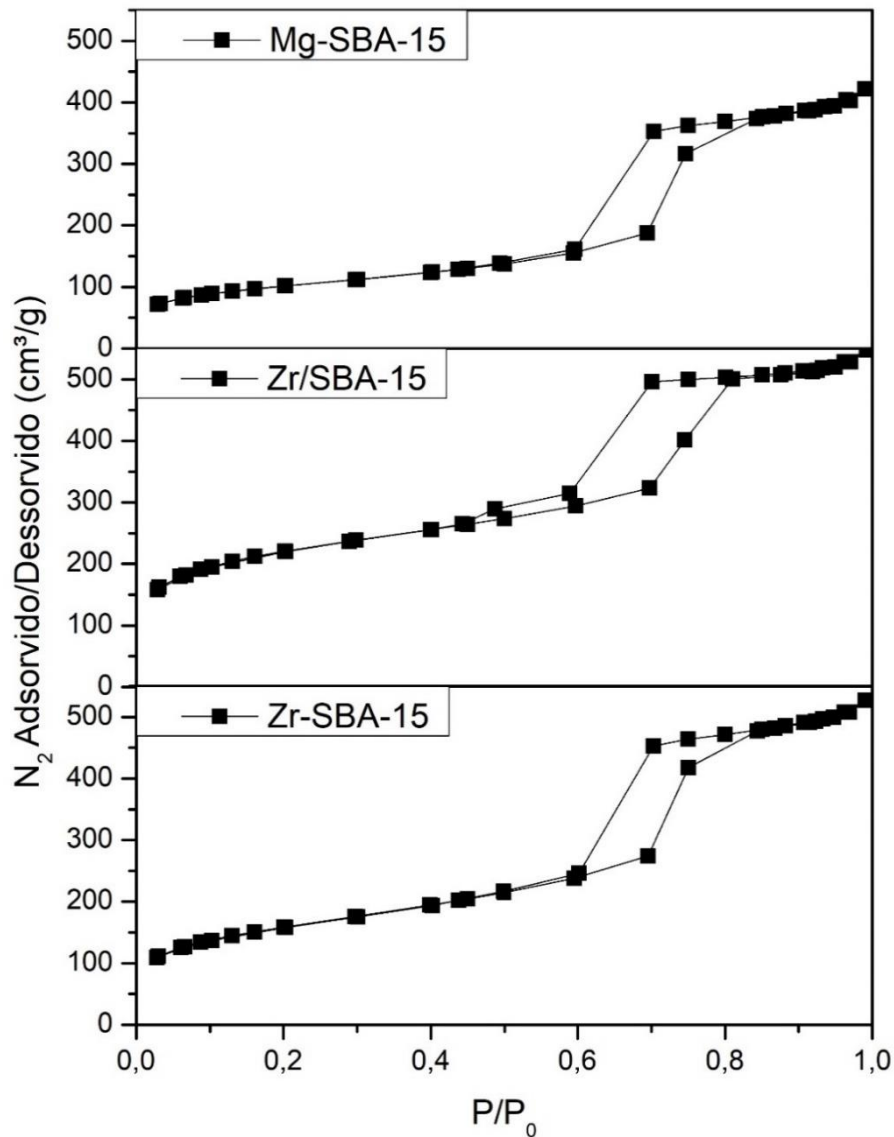


Fonte: Arquivo pessoal

Os suportes SBA-15 carregados com espécies de metal produziram loops de histerese que são marcadamente menores do que aqueles da SBA-15, o que era esperado, visto que foram depositados os promotores na estrutura, e confirmado pela comparação com a literatura (CHEN; LEE; CHENG, 2010; KRISHNAN et al., 2010), com destaque para os loops

dos suportes de Ce, tanto impregnado quanto incorporado, que têm os menores loops. Isso indica uma diminuição na área superficial específica e volume de poro dos suportes promovidos.

Figura 13 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos suportes obtidas no equipamento Micromeritics ASAP 2020.



Fonte: Arquivo pessoal

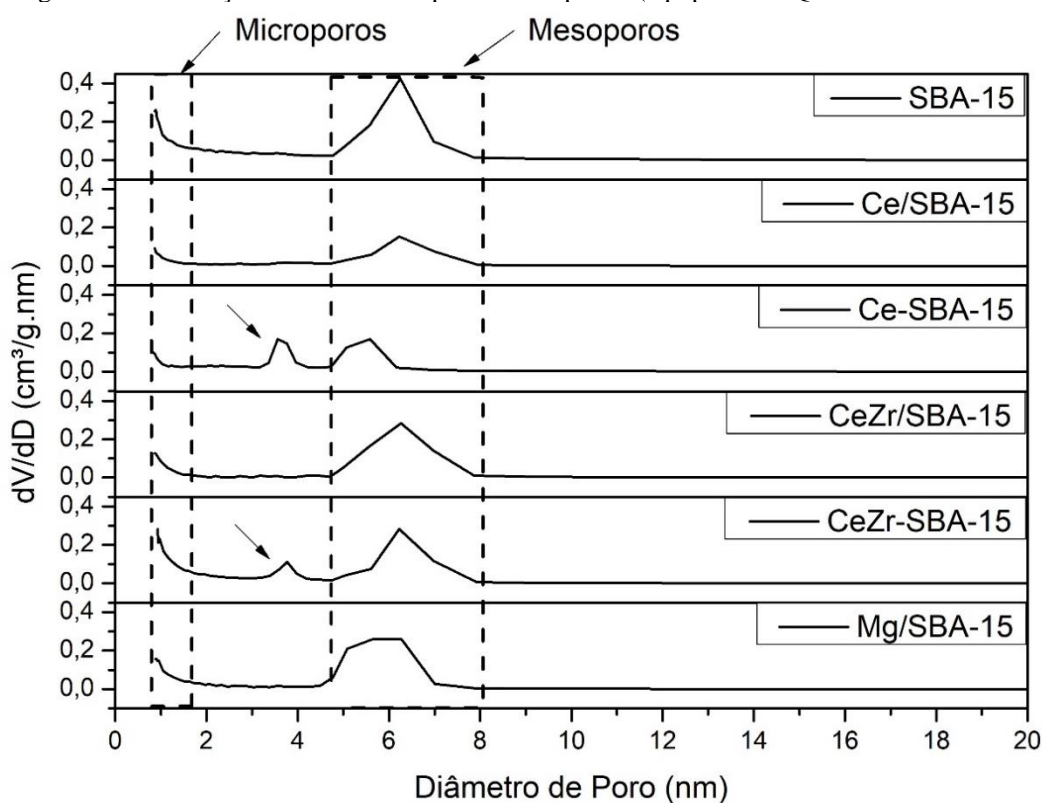
A Figura 13 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção dos suportes obtidas no equipamento Micromeritics ASAP 2020 (UFSCar – São Carlos). Esses suportes também apresentam isoterma do tipo IV, ciclo de histerese do tipo H1 e etapa de condensação capilar a pressão relativa acima de 0,6, confirmando a formação da estrutura mesoporosa com certo grau de ordenação.

Observa-se o esvaziamento distinto dos poros em duas etapas de evaporação capilar nos suportes Ce-SBA-15 (Figura 12) e Zr/SBA-15 (Figura 13) e de forma sutil no suporte CeZr/SBA-15 (Figura 11). Essas deformações são devidas à formação de camadas agrupadas dos promotores na superfície interna dos poros, causando bloqueio parcial (ALBARAZI; BEAUNIER; DA COSTA, 2013), o que é indicativo de uma distribuição heterogênea das larguras de entrada dos poros (ROUQUEROL et al., 2014).

5.1.3.2 Distribuição do volume dos poros dos suportes

A Figura 14 apresenta a distribuição do volume de poros dos suportes. Observa-se que, em todos os suportes estudados, existem microporos característicos da estrutura SBA-15, com diâmetro de poros entre 0,8 nm e 1,5 nm. Além disso, o volume de microporos observado nas amostras que contenham apenas cério são menores que nos demais suportes e isso pode estar relacionado com o raio atômico do cério que é maior do que o dos outros promotores (SHANNON, 1976). O suporte CeZr-SBA-15 apresenta um maior volume de microporos, apesar de conter cério em sua composição. Conforme discutido nas seções 5.2.1 (DRX) e 5.2.4 (EDS), existe uma inserção muito pequena de cério nesse suporte, o que justifica o fato de possuir mais microporos que os demais que contenham o mesmo elemento.

Figura 14 Distribuição do diâmetro de poros dos suportes (equipamento Quantachrome nova 1000e).



Fonte: Arquivo pessoal

A distribuição de tamanho de poros resultante mostra que para os suportes, cujos promotores foram impregnados, a maioria dos mesoporos está centrada em um diâmetro de 6 nm. Ao comparar o suporte SBA-15 com os materiais impregnados, verifica-se que a distribuição dos tamanhos dos poros para os suportes impregnados é mais alargada. Ademais, para o suporte Mg/SBA-15 a distribuição é deslocada para valores mais baixos. Esse deslocamento está relacionado à diminuição do arranjo ordenado dos mesoporos, após a deposição das espécies metálicas (CHEN; JANG; CHENG, 2004; WAN et al., 2007).

Já para os suportes cujos promotores foram incorporados, percebe-se a formação de duas faixas de diâmetro de poros nos quais os mesoporos estão distribuídos. A primeira entre 3,2 nm e 4,3 nm (indicados pelas setas), em ambas amostras, e a segunda entre 4,7 e 6,2 nm na amostra Ce-SBA-15 e 4,5 nm e 8 nm em CeZr-SBA-15. Uma possível explicação é que a inserção do promotor na síntese da SBA-15 induz à formação de poros de menores diâmetros, formando duas faixas de diâmetro de poros distintas. Além disso, esse resultado corrobora os dados obtidos por DRX que indicam que esses materiais possuem uma ordenação menor que os impregnados (CHEN; JANG; CHENG, 2004).

5.1.3.3 Determinação de áreas específicas dos suportes

As Tabela 2 e Tabela 3 apresentam as propriedades texturais dos suportes, calculadas com os dados obtidos nos equipamentos Quantachrome nova 1000e e Micromeritics ASAP 2020, respectivamente. Os volumes e diâmetros de poros foram estimados pela método BJH de dessorção, visto que esse descreve melhor os mesoporos da SBA-15 (SCHMAL, 2011).

Constata-se que o suporte SBA-15 possui área superficial, volume de poros e diâmetro dos poros estimados em 501,6 m²/g, 0,77 cm³/g e 6,27 nm, respectivamente, dispondo da maior área superficial e volume de poros dentre os suportes analisados pelo equipamento Quantachrome nova 1000e. Krishnan e colaboradores (2010) sugerem que a diminuição da área superficial e do volume dos poros dos suportes promovidos ocorre devido ao aumento da deposição de partículas sobre a SBA-15 (KRISHNAN et al., 2010).

Os suportes, impregnado e incorporado, com cério têm as menores áreas superficiais e volume de poros, apontando 185 m²/g e 0,31 cm³/g, respectivamente, para o suporte Ce/SBA-15 e 287 m²/g e 0,42 cm³/g para o suporte Ce-SBA-15. Esse resultado provavelmente está relacionado ao raio atômico do Ce que é maior que o dos outros promotores utilizados, ocupando um maior volume dos mesoporos do suporte.

Tabela 2 - Propriedades texturais dos suportes calculadas pelo equipamento Quantachrome nova 1000e.

	S_{BET} (m²/g)	V_t (cm³/g)	D_p (nm)
SBA-15	501	0,77	6,2
Ce/SBA-15	185	0,31	6,2
Ce-SBA-15	287	0,42	3,5
CeZr/SBA-15	278	0,54	6,2
CeZr-SBA-15	485	0,58	6,2
Mg/SBA-15	369	0,59	5,6

Fonte: Arquivo pessoal

Conforme esperado, para todos os suportes estudados, constata-se que o suporte impregnado apresenta menor área superficial, se comparado ao suporte com incorporação do mesmo promotor (KRISHNAN et al., 2010). Enquanto a incorporação do promotor acontece na estrutura do suporte, na impregnação o óxido é depositado sobre o suporte, o que pode bloquear a entrada de alguns poros.

Tabela 3 - Propriedades texturais dos suportes calculadas pelo equipamento Micromeritics ASAP 2020.

	S_{BET} (m ² /g)	V_t (cm ³ /g)	D_p (nm)
Mg-SBA-15	467	0,53	6,2
Zr/SBA-15	568	0,79	5,5
Zr-SBA-15	767	0,79	4,9

Fonte: Arquivo pessoal

5.1.4 Considerações a respeito da preparação dos suportes

Com base nos resultados apresentados, infere-se que todos os suportes formaram uma estrutura mesoporosa, conforme a proposta inicial do trabalho. Entretanto, conforme verificado através das análises de DRX, as amostras em que os metais foram incorporados na estrutura SBA-15 apresentaram menor grau de ordenação. Isso foi ainda mais evidenciado na amostra Mg-SBA-15, a qual não apresentou os picos característicos (110) e (200) de uma estrutura reta porosa, com poros hexagonais P6mm, indicando a não formação da estrutura SBA-15.

Apesar dessa diminuição na ordenação dos poros com a adição dos promotores, através das análises texturais dos suportes, foi observada a formação dos mesoporos em todas as amostras. Além disso, também foram observados elevadas áreas superficiais e volume de poros em todos os suportes, além de diâmetro de poros semelhante em todos os suportes.

Os resultados de ATD e ATG mostraram os comportamentos dos suportes no processo de calcinação, tanto para a formação dos óxidos dos promotores quanto do óxido de níquel. A partir desses dados, optou-se por utilizar a temperatura de 550°C de calcinação para preparação dos suportes, visto que a partir dessa temperatura não há mudanças químicas ou físicas no material. Ademais, foi escolhida a temperatura de 750°C para calcinar os precursores dos catalisadores, visto que a reação química foi estudada a essa temperatura.

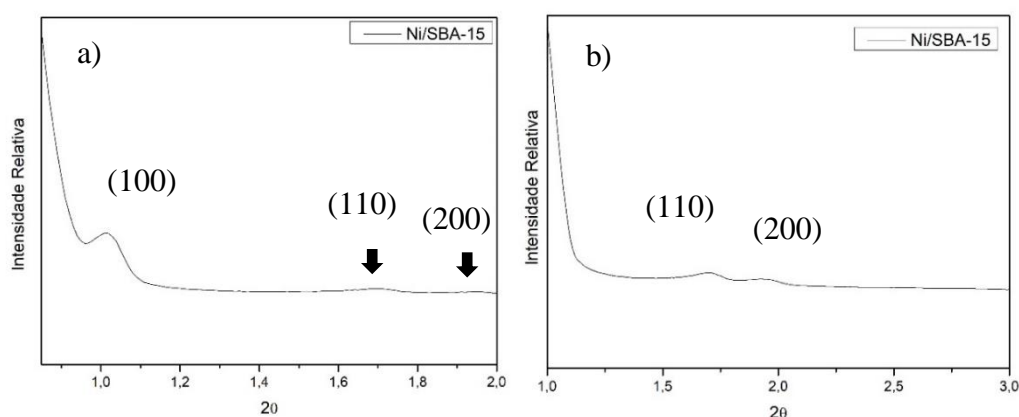
5.2 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

5.2.1 Difração de raio X dos precursores

A técnica de difração de raio X foi utilizada para confirmar a formação da estrutura dos materiais sintetizados. Os difratogramas de baixo ângulo da amostra Ni/SBA-15 são apresentados na Figura 15. Observa-se, na Figura 15a, a presença do pico indexado (100) em

2θ igual a 1° ; já na Figura 15b observa-se a presença dos picos (110) e (200) em 2θ igual a $1,7^\circ$ e 2° , respectivamente. Essas reflexões são características de materiais ordenados que possuem, como aspectos principais, uma estrutura reta com a existência de poros hexagonais $P6mm$ (DAI et al., 2007; DAI; LU; CHANG, 2016; KRISHNAN et al., 2010). Em razão disso, a presença da estrutura mesoporosa SBA-15 foi confirmada, atestando que ela se manteve intacta no processo de impregnação do níquel.

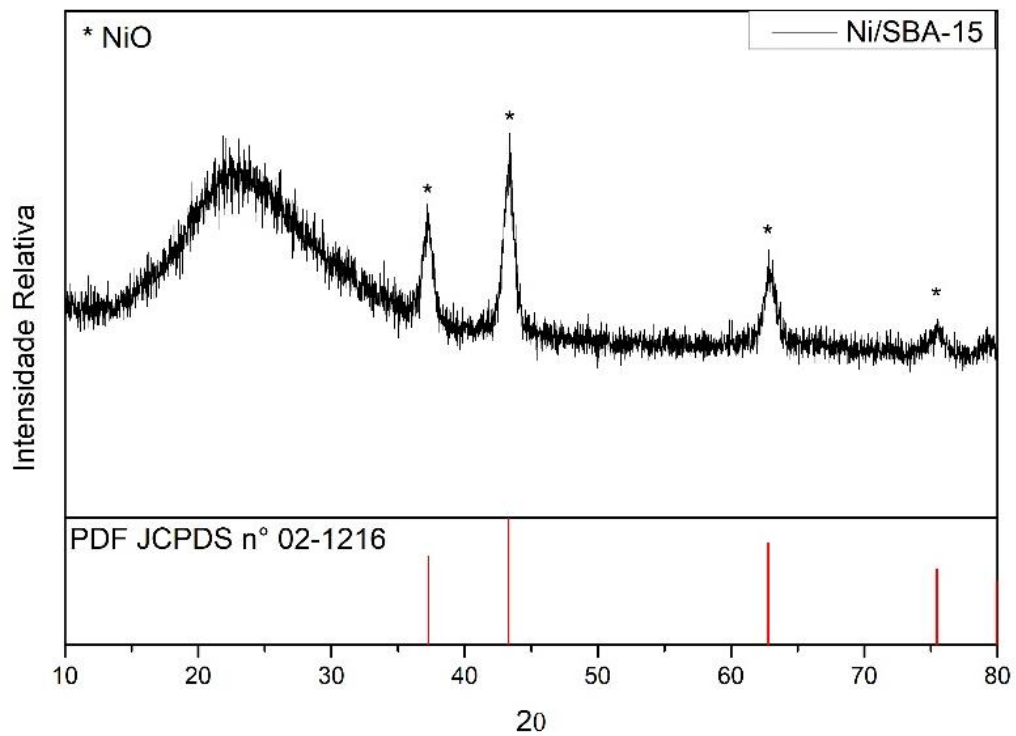
Figura 15 - DRX do catalisador Ni/SBA-15 em baixo ângulo: a) ângulo 2θ de $0,85^\circ$ a 2° ; b) ângulo de 2θ de 1° a 3° .



Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 16 apresenta o difratograma da amostra Ni/SBA-15, com ângulos 2θ entre 10° e 80° . É evidente a presença de um halo amorfo entre os ângulos 2θ 15° e 30° , que é característico da estrutura SBA-15, além de ser confirmada pelo PDF-2 JCPDS n° 29-0085 (OMOREGBE et al., 2016). Além disso, observa-se a existência de picos característicos apenas do NiO, confirmados pelo PDF-2 JCPDS n° 02-1216, comprovando a presença desse metal.

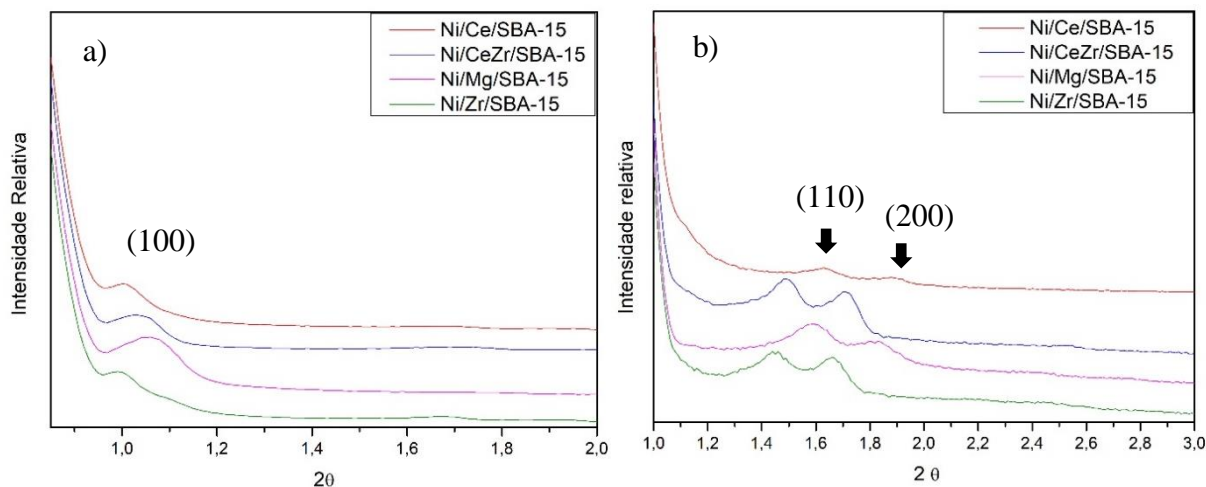
Figura 16 - DRX do catalisador Ni/SBA-15 em alto ângulo.



Fonte: Arquivo pessoal

A Figura 17 apresenta os difratogramas a baixo ângulo dos catalisadores Ni/M/SBA-15, no qual M é o metal promotor impregnado sobre o suporte SBA-15. Analisando os difratogramas de baixo ângulo em 2θ entre $0,85^\circ$ e 2° (Figura 17a), observa-se a existência do pico (100) em todos os catalisadores. Já ao explorar os difratogramas de baixo ângulo em 2θ entre 1° e 3° , é observado que os picos (110) e (200), característicos da estrutura mesoporosa SBA-15 (PDF-2 JCPDS n° 29-0085), estão presentes em todos os catalisadores. Entretanto, é perceptível que no catalisador Ni/Ce/SBA-15, esses picos são menos intensos, se comparados aos outros materiais, o que indica que ocorreu redução na ordenação da estrutura SBA-15 no processo de impregnação do cério.

Figura 17 - DRX dos catalisadores Ni/M/SBA-15 em baixo ângulo: a) ângulo 2θ de $0,85^\circ$ a 2° ; b) ângulo de 2θ de 1° a 3° .



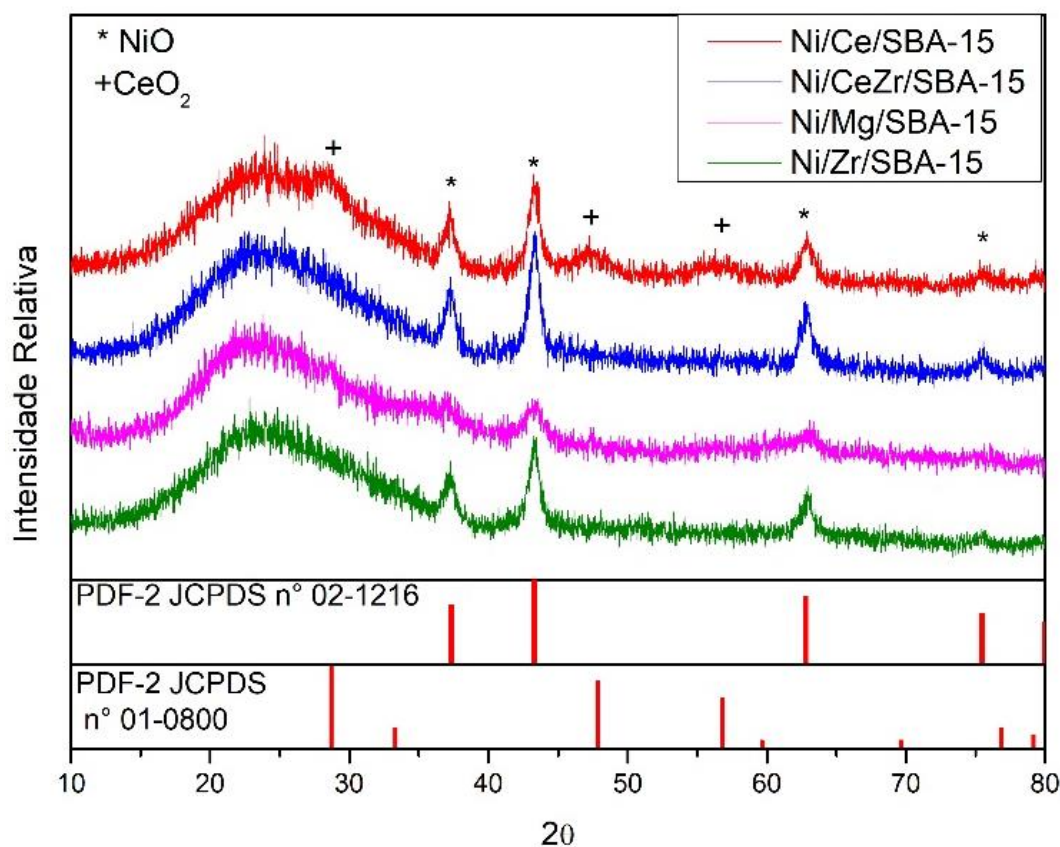
Fonte: Arquivo pessoal.

Além da alteração na intensidade dos picos com a adição diferentes promotores, é observado também um deslocamento dos três picos (100), (110) e (200) para maiores ângulos (2θ). Huang e colaboradores (2008) afirmam que esse deslocamento está associado à diminuição da ordenação das estruturas mesoporosa da SBA-15 (HUANG et al., 2008). Ao comparar o deslocamento dos picos com a intensidade, percebe-se que os picos com maiores deslocamentos também apresentam menores intensidades relativas, apontando o decréscimo da ordenação. Dessa maneira, a sequência do grau de ordenação dos precursores é: Ni/CeZr/SBA-15 > Ni/Zr/SBA-15 > Ni/Mg/SBA-15 > Ni/Ce/SBA-15.

Ao comparar o deslocamento dos picos característicos da formação da estrutura ordenada dos suportes impregnados e dos catalisadores, observa-se que ao adicionar o níquel, todos os materiais tiveram um deslocamento de pico para 2θ em valores mais altos e uma diminuição na intensidade desses picos. Visto isso, pode-se inferir que os processos de impregnação de material sobre o suporte degradam a estrutura. Apesar disso, os materiais permaneceram com uma estrutura mesoporosa, confirmada pela análise de fisissorção de nitrogênio, todavia perderam parcialmente a ordenação dos poros bidimensional 2D hexagonal, característico da SBA-15. Isso provavelmente está associado aos inúmeros processos de calcinação, onde a estrutura é exposta a temperaturas de até 750°C .

A Figura 18 apresenta os difratogramas dos catalisadores Ni/M/SBA-15 em alto ângulo. Foi constatada a presença do halo amorfo entre os ângulos 2θ entre 15° e 30° , característico do SiO_2 .

Figura 18 - DRX dos catalisadores Ni/M/SBA-15 em alto ângulo.



Fonte: Arquivo pessoal.

Os picos s em $2\theta = 37,3^\circ, 43,3^\circ, 62,8^\circ, 75,4^\circ$ e $79,6^\circ$ são devidos à formação do NiO, confirmados pelo PDF-2 JCPDS n°02-1216, e aparecem em todos os catalisadores. Entretanto, verifica-se que no catalisador Ni/Mg/SBA-15 esses picos apresentam intensidade relativa menor. Isso significa que os cristalitos formados de NiO são menores que nos outros catalisadores, o que sugere uma maior dispersão do níquel ou a perda de níquel metálico no processo de impregnação, o que será verificado com mais detalhe nas seções 5.2.3 (FRX) e 5.2.4 (EDS).

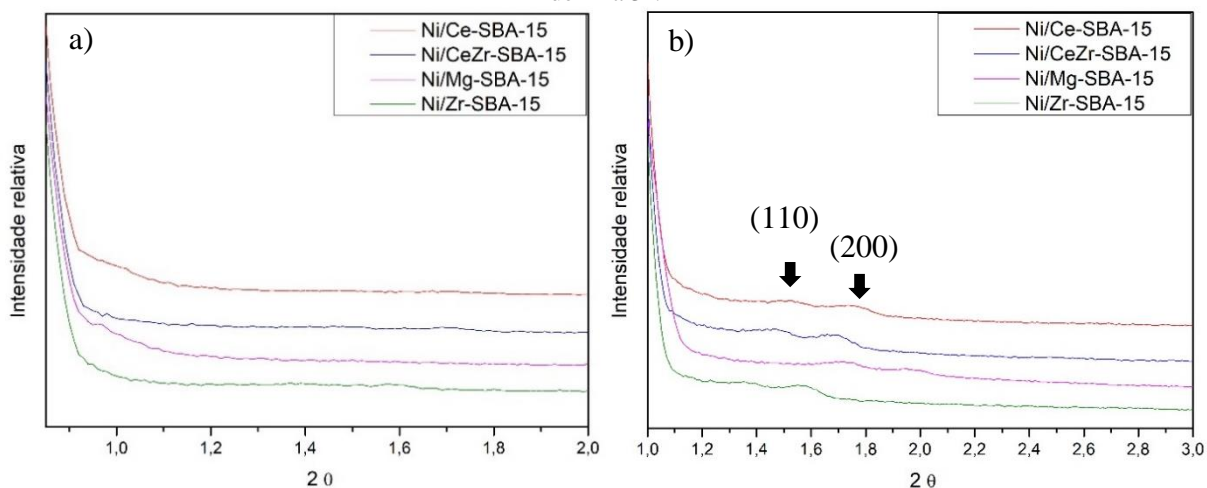
Além dos picos característicos do NiO, o difratograma do catalisador Ni/Ce/SBA-15 também apresentou picos em $2\theta = 28,7^\circ, 47,8^\circ$ e $56,7^\circ$, correspondentes ao óxido de cério, comprovado pelo PDF-2 JCPDS n°. 01-0800. A presença desses picos pode estar relacionada à formação de aglomerados de óxido de cério na superfície do suporte, ou seja, esse promotor pode não ter se dispersado bem sobre o suporte.

Os outros materiais não apresentaram picos referentes aos óxidos promotores. Krishnan e colaboradores (2010) relatam a formação de ZrO_2 amorfo durante o processo de impregnação da zircônia sobre a estrutura SBA-15 e a formação de CeO_2 nanocristalino no processo de impregnação de cério (KRISHNAN et al., 2010). Assim, é possível que os outros

óxidos possam estar presentes no material, mas como estrutura amorfa. Além disso, a podem estar bem dispersos e em pequena quantidade, ficando abaixo do limite de detecção do aparelho.

Verifica-se que as intensidades relativas dos picos de todos os catalisadores são próximas, exceto a do Ni/Mg/SBA-15. Segundo Song e Pan (2004), a interação entre o NiO e o suporte está relacionado ao tamanho médio do cristalito, e conseqüentemente, à largura e meia altura do pico (SONG; PAN, 2004). Visto isso, pode-se pressupor que o Ni/Mg/SBA-15 apresenta interação com o óxido de níquel maior que os demais, que, provavelmente, apresentam interações similares entre óxido/suporte.

Figura 19 - DRX dos catalisadores Ni/M-SBA-15 em baixo ângulo: a) ângulo 2θ de $0,85^\circ$ a 2° ; b) ângulo de 2θ de 1° a 3° .



Fonte: Arquivo pessoal.

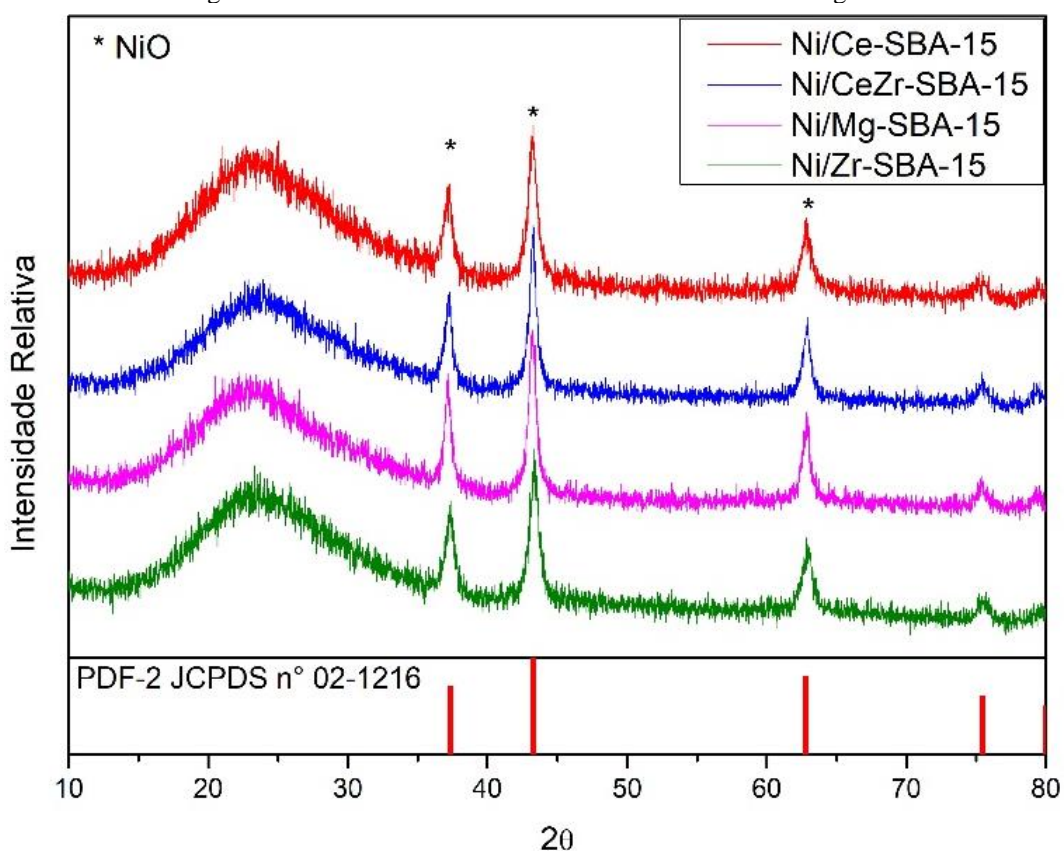
Os difratogramas em baixo ângulo dos catalisadores Ni/M-SBA-15, no qual M é o metal promotor inserido ao suporte SBA-15, são apresentados na Figura 19 e 19b, na região 2θ entre $0,85^\circ$ e 2° e entre 1° e 3° , respectivamente. Ao examinar os difratogramas em 2θ de $0,85^\circ$ a 2° (Figura 19a), observa-se que o pico (100) característico da estrutura ordenada hexagonal não está presente em nenhum dos catalisadores, o que sugere que a inserção do promotor durante a síntese levou à não formação da estrutura SBA-15. Esse dado é confirmado pelos difratogramas em 2θ de $0,85^\circ$ a 2° (Figura 19b), nos quais os picos (110) e (200), característicos da estrutura mesoporosa SBA-15, aparecem com uma baixa intensidade, quase imperceptíveis.

Segundo Li e colaboradores (2004), existe uma dificuldade em adicionar íons metálicos na estrutura SBA-15 devido à dissociação das ligações metal-O-Si quando submetidas as condições hidrotérmicas e fortemente ácidas, as quais são necessárias para sintetizar a sílica mesoporosa SBA-15 (LI et al., 2004). Sendo assim, é possível constatar que

as condições escolhidas para síntese de material utilizados nesse trabalho foram adequadas para a síntese da estrutura SBA-15 com a inserção de promotores em seu arranjo ordenado.

A Figura 20 apresenta os difratogramas dos catalisadores Ni/M-SBA-15 em alto ângulo. Todos os materiais não apresentaram picos que indicam a presença da fase óxida dos promotores. Isso pode ter acontecido por dois motivos: i) os óxidos ficaram muito bem dispersos sobre toda a superfície da SBA-15; ii) os óxidos não foram inseridos de forma eficaz na estrutura, de tal forma que podem estar presentes em proporções bem inferiores à desejada. Nessa figura, observa-se apenas a presença dos picos característicos $2\theta = 37,3^\circ$, $43,3^\circ$, $62,8^\circ$, $75,4^\circ$ e $79,6^\circ$ que podem ser atribuídos a NiO, confirmado pelo PDF-2 JCPDS n°02-1216. Além disso, verifica-se que nos quatro suportes apresentados, o óxido de níquel apresenta os picos com intensidades próximas, o que indica a formação de cristалitos de tamanhos próximos e uma possível dispersão uniforme do níquel sobre os quatro suportes.

Figura 20 - DRX dos catalisadores Ni/M-SBA-15 em alto ângulo.



Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se também que não há mudança significativa nas posições angulares referentes ao NiO, nem para os catalisadores impregnados, nem para os incorporados, indicando que o níquel foi depositado e disperso sobre o material.

5.2.1.1 Tamanho médio do cristalito

Os tamanhos dos cristalitos de NiO foram calculados utilizando a equação de Scherrer (equação 13) e são apresentados na Tabela 4. Pode-se inferir que o NiO presente em Ni/Mg/SBA-15 apresenta tamanho muito menor que os outros, em média de 1 nm. Visto que o tamanho médio dos cristalitos está relacionado à dispersão, quanto menor seu valor, maior a dispersão (CHONG; TEH; SETIABUDI, 2019; SCHMAL, 2011) e maior a interação com o suporte (SONG; PAN, 2004). Dessa maneira, os resultados observados na Tabela 4 sugerem que a amostra Ni/Mg/SBA-15 apresenta dispersão de níquel e interação com o suporte superiores aos outros catalisadores. Os demais catalisadores apresentaram tamanhos médios de cristalito semelhantes, variando de 8 nm a 12nm, seguindo a tendência: Ni/CeZr-SBA-15 > Ni/Mg-SBA-15 > Ni/Zr-SBA-15 = Ni/Ce-SBA-15 = Ni/Zr/SBA-15 = Ni/CeZr/SBA-15 = Ni/Ce/SBA-15 > Ni/SBA-15.

Tabela 4 - Tamanho médio do cristalito de NiO.

Amostra	Tamanho médio (nm)
Ni/SBA-15	8
Ni/Ce/SBA-15	9
Ni/Ce-SBA-15	9
Ni/CeZr/SBA-15	9
Ni/CeZr-SBA-15	12
Ni/Mg/SBA-15	1
Ni/Mg-SBA-15	11
Ni/Zr/SBA-15	9
Ni/Zr-SBA-15	9

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.2 Propriedades texturais dos precursores

As Figura 21 e Figura 22 apresentam as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ referentes aos precursores impregnados e incorporados, respectivamente. Todos os materiais apresentaram isotermas do Tipo IV, relativa a materiais mesoporosos (SCHMAL, 2011), típica da estrutura mesoporosa ordenada com canal cilíndrico como a SBA-15 (OEMAR et al., 2016). As isotermas de adsorção do tipo IV possuem como característica uma região a baixas pressões

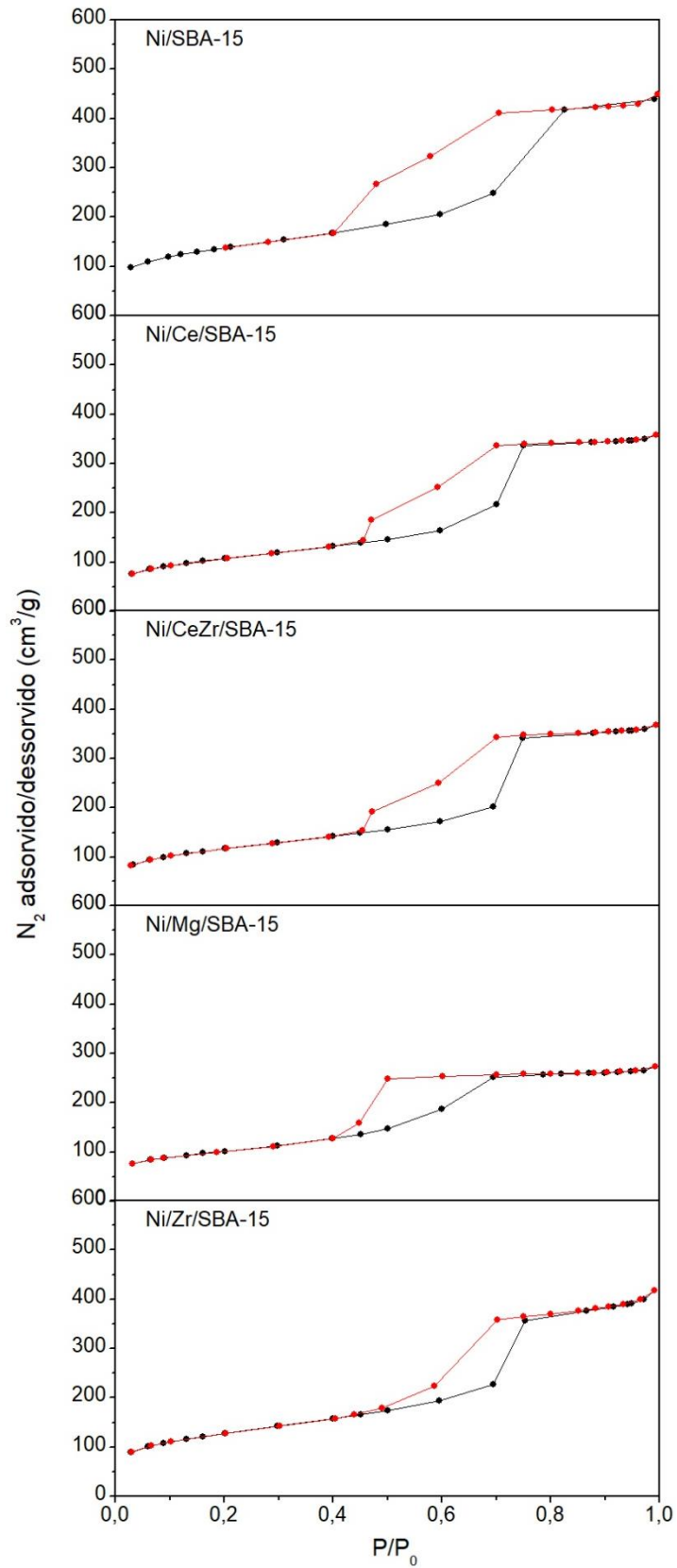
relativas e corresponde à adsorção de N₂ em monocamada e multicamadas; outra região corresponde a condensação capilar, característica de materiais mesoporosos; e uma última atribuída à adsorção em multicamadas na superfície externa do material (ZHAO et al., 1998).

A adsorção em pressão relativa abaixo de 0,05 indica microporosidade, entretanto, ao aumentar a quantidade de material suportado sobre a SBA-15 há diminuição na microporosidade (ROUQUEROL et al., 2014). Isso pode ser observado nas isotermas dos materiais impregnados (Figura 21) e incorporados (Figura 22), visto que o volume de N₂ adsorvido na amostra Ni/SBA-15, no ponto de menor pressão relativa obtida na análise ($P/P_0 = 0,3$), é 96,9 cm³/g_{cat}. Esse volume foi maior que o medido nas demais amostras, que possuem além do níquel, os promotores. Dessa maneira, esse resultado sugere que a amostra Ni/SBA-15 possui uma quantidade de microporos maior do que as demais, o que era esperado, uma vez que possui menos espécies depositadas na superfície, o que acaba bloqueando parte desses microporos.

Observa-se nas isotermas dos catalisadores impregnados (Figura 21) que o catalisador Ni/SBA-15 adsorve um volume maior de N₂, ou seja, possui um maior volume de poros se comparado aos demais. Isso é devido a esse catalisador passar por uma única etapa de impregnação, enquanto os demais passam por duas etapas. Portanto, quanto mais etapas de impregnação maiores serão as obstruções dos poros, conseqüentemente, menor o volume de poros.

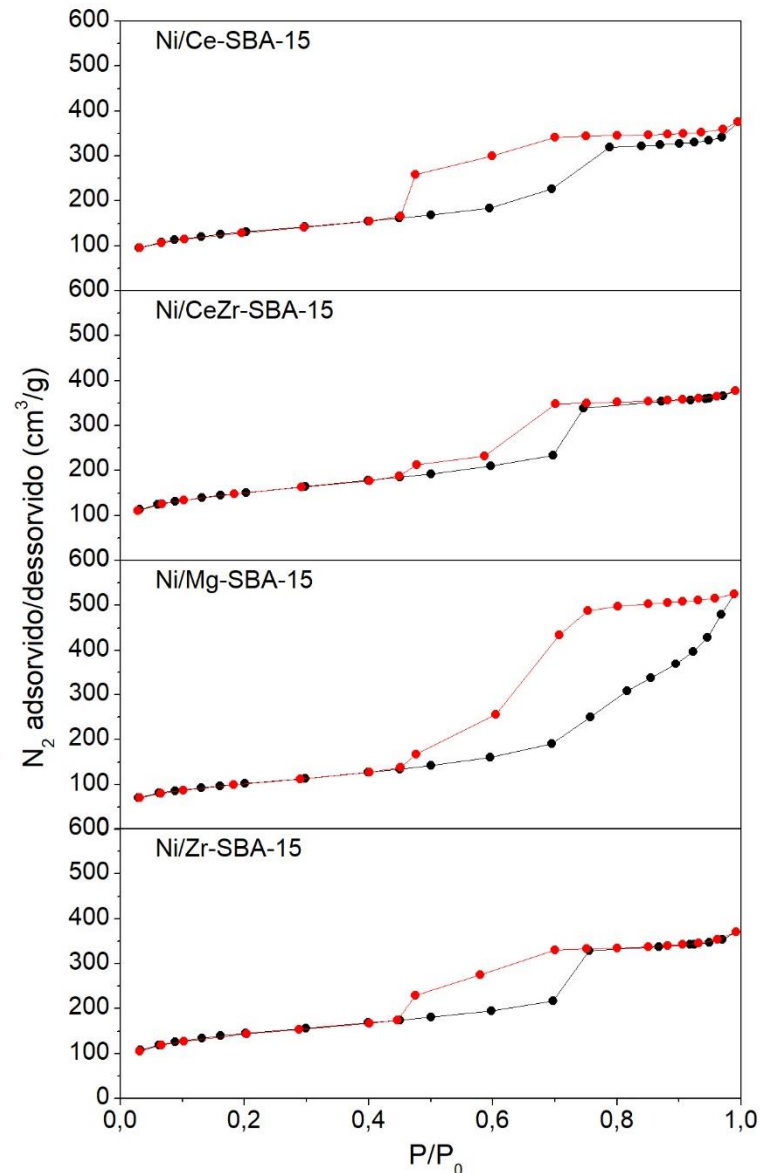
As estruturas mesoporosas possuem como característica as histereses do tipo H1 e H2. O tipo H1 corresponde a um adsorvente com uma distribuição de poros estreita e relativamente uniforme e o tipo H2 está associado a uma estrutura na qual a distribuição e tamanho dos poros não estão bem definidos, podendo representar poros com distribuição heterogênea das dimensões de entrada dos poros (AKBARI; ALAVI; REZAEI, 2017; ROUQUEROL et al., 2014).

Os catalisadores Ni/SBA-15, Ni/Ce/SBA-15, Ni/CeZr/SBA-15 e Ni/Zr/SBA-15 exibiram histerese do tipo H2, que corresponde a sólidos contendo aglomerados de partículas formando poros em forma de fenda com um tamanho ou forma não uniforme (AKBARI; ALAVI; REZAEI, 2017). O esvaziamento dos poros, para esses catalisadores, ocorre em uma ampla faixa de pressões relativas ($0,4 < P/P_0 < 0,7$), o que é indicativo de uma distribuição heterogênea das larguras de entrada dos poros.

Figura 21 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos catalisadores impregnados.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 22 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos catalisadores incorporados.



Fonte: Arquivo pessoal.

O catalisador Ni/Mg/SBA-15 exibiu uma etapa de condensação capilar menos acentuada que os demais. Além disso, apresentou um grande *loop* de histerese do tipo H1 na etapa de esvaziamento dos poros, a qual ocorreu a uma P/P_0 menor. Isso sugere uma entrada muito pequenas dos poros (ROUQUEROL et al., 2014). O cálculo do diâmetro de poros confirmou o observado na histerese: esse catalisador possui o diâmetro de poros menor que os dos outros catalisadores impregnados. Ademais, o esvaziamento dos poros ocorre em uma pequena faixa de pressões relativas ($0,4 < P/P_0 < 0,5$), indicando uma distribuição mais homogênea das larguras de entrada dos poros.

Nas análises de DRX, foi observada a diminuição do grau de ordenação da estrutura SBA-15, após os processos de impregnação. Através das análises de fisissorção, foi possível corroborar esse resultado, visto que a adição de óxidos na superfície da SBA-15 modificou o formato e tamanho da entrada dos poros dos catalisadores impregnados, entretanto, sem um bloqueio significativo dos mesoporos da estrutura.

As isotermas dos catalisadores incorporados (Figura 22) exibiram uma etapa de condensação capilar pouco acentuada na adsorção, se comparados aos catalisadores impregnados e às isotermas da SBA-15 da literatura (ALBARAZI; BEAUNIER; DA COSTA, 2013; KRISHNAN et al., 2010; LU et al., 2015; WANG et al., 2011a; ZHAO et al., 1998). Além disso, apresentam histerese de dessorção do tipo H2 característico de poros desordenados. Ao comparar esses dados com os obtidos pelas análises de DRX a baixo ângulo, infere-se a formação de estruturas mesoporosas com baixa ordenação, entretanto, como discutido na análise de DRX, é possível que, para os materiais incorporados, tenha ocorrido a formação da estrutura SBA-15 com baixa ordenação.

Tabela 5 - Propriedades texturais dos catalisadores.

	S_{BET} (m ² /g)	V_t (cm ³ /g)	D_p (nm)
Ni/SBA-15	490	0,70	5,7
Ni/Ce/SBA-15	385	0,55	5,7
Ni/Ce-SBA-15	464	0,58	5,0
Ni/CeZr/SBA-15	418	0,57	5,4
Ni/CeZr-SBA-15	536	0,58	4,4
Ni/Mg/SBA-15	360	0,42	4,7
Ni/MgSBA-15	366	0,81	8,9
Ni/Zr/SBA-15	457	0,65	5,7
Ni/ZrSBA-15	514	0,57	4,4

Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 5 apresenta as propriedades texturais dos catalisadores. Conforme esperado, os catalisadores onde o metal foi inserido durante a síntese apresentaram área superficial específica maior, se comparados com o mesmo catalisador com o metal impregnado, pois, no processo de impregnação, o promotor é depositado na superfície do suporte, enquanto no processo de incorporação ele já está na estrutura mesoporosa. Além disso, os catalisadores que contenham zircônio apresentaram maiores áreas específicas, seguido do material que

contém cério e os menores valores para área específica foram observados no material que contém magnésio.

Ao analisar os dados obtidos para volume e diâmetro de poros, observa-se que as amostras apresentaram resultados muito semelhantes, com exceção da amostra Ni/Mg-SBA-15 que apresentou valores pouco maiores que os outros catalisadores. Ademais, todas as amostras podem ser definidas como mesoporosas, uma vez que esta faixa de poros é caracterizada por partículas com diâmetro de poros, variando entre 2nm e 50nm (SCHMAL, 2011).

Ao analisar em conjunto os dados de DRX e propriedades texturais deste trabalho, verifica-se que o material Ni/Mg-SBA-15 tem uma ordenação muito baixa, mas manteve os mesoporos. Na análise de DRX, não aparecem as reflexões características de formação de poros de estrutura reta de poros hexagonais. A área superficial é baixa (366 m²/g) e o volume e diâmetro de poros são iguais a 0,81 cm³/g e 8,86 nm, respectivamente.

5.2.3 Fluorescência de Raio X

Análises de fluorescência de Raio X (FRX) foram feitas para determinar a proporção de cada elemento químico presente na amostra. A Tabela 6 apresenta a composição percentual de cada catalisador, quantificada pela técnica FRX.

Tabela 6 - Composição do material (% m/m), determinada por FRX.

	Ni	Ce	Zr	Mg
Ni/SBA-15	13	-	-	-
Ni/Ce/SBA-15	12	9	-	-
Ni/Ce-SBA-15	13	0,5	-	-
Ni/CeZr/SBA-15	14	4	4	-
Ni/CeZr-SBA-15	12	0,3	3	-
Ni/Mg/SBA-15	12	-	-	5
Ni/Mg-SBA-15	12	-	-	0,6
Ni/Zr/SBA-15	14	-	8	-
Ni/Zr-SBA-15	13	-	8	-

Fonte: Arquivo Pessoal.

Os valores apresentados na Tabela 6 utilizam como base o cálculo de 10% m/m de níquel em relação ao suporte já promovido. Quanto aos promotores, também foi calculado para

conter 10% m/m sobre a SBA-15, sendo que, para o material que contém Ce e Zr, foi calculado para conter o equivalente a 5% m/m de cada um dos metais sobre o suporte.

Observa-se, na Tabela 6, que a massa de níquel distribuída na superfície do catalisador varia entre 12% e 14% m/m para todos os catalisadores estudados. Com isso, infere-se que a técnica de impregnação funcionou bem para o níquel, mantendo um parâmetro constante para todas as amostras estudadas.

De modo geral, constata-se que os catalisadores cujos promotores foram impregnados apresentaram um resultado de massa coerentes entre os dados teóricos (calculados para a síntese) e os reais (obtidos via FRX). Esses dados comprovam a eficiência do método de impregnação tanto dos promotores quanto do níquel, visto que o método de impregnação incipiente foi o escolhido para ambos os casos. Entretanto, esse método não foi eficiente para a impregnação do magnésio, visto que foi encontrado apenas 5% m/m no catalisador Ni/Mg/SBA-15, ou seja, apenas 50% da massa desejada.

O precursor incorporado Ni/Zr-SBA-15 também apresentou a massa de zircônio real bem próxima da teórica. Isso era esperado, pois, segundo Chen, Lee e Cheng (2010), a presença do precursor Zr gera uma acidez suficiente para catalisar a hidrólise do TEOS e, com isso, é possível formar a estrutura SBA-15 contendo Zr com razão de até 10% m/m, sintetizada sem a adição de ácidos minerais (CHEN; LEE; CHENG, 2010).

Já os demais precursores, cujos promotores foram incorporados no processo de síntese, nota-se que, de modo geral, exibiram uma massa real abaixo da massa teórica proposta para este trabalho. Provavelmente os precursores dos óxidos de CeO_2 e MgO mantiveram-se na solução e, após a filtração do material, ficaram retidos no solvente. Para Ni/Ce-SBA-15, Dai e colaboradores (2007) indicam alta solubilidade dos precursores de cério, o que impede a sua incorporação nas paredes da sílica (DAI et al., 2007). Já para o Ni/Mg-SBA-15, o resultado observado pode estar relacionado à basicidade do material, uma vez que a acidez é necessária para a formação da estrutura, e conseqüente inserção do Mg (DAI et al., 2007).

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado a Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

Através das análises de EDS, obteve-se uma avaliação semi-quantitativa dos elementos presentes nas amostras analisadas. As Tabelas 7 e 8 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresentam as porcentagens mássicas dos elementos presentes nas amostras sintetizadas em pontos diferentes da amostra e a média desses pontos, respectivamente.

De modo geral, as amostras contendo cério e/ou zircônio apresentaram porcentagens de níquel bem diferentes uns dos outros, dependendo do ponto analisado da amostra. Por consequência, tem-se o primeiro indício de que a disposição dos sítios de níquel nessas amostras não está distribuída uniformemente. Da mesma maneira, essas amostras também possuem concentrações bem distintas de cério e/ou zircônio dependendo do ponto analisado e, por sua vez, também têm maior quantidade de sítios básicos em algumas porções dos catalisadores e, em outras, quantidades bem menores.

Todavia, as amostras contendo magnésio e a amostra Ni/ZrSBA-15 não apresentam disparidade significativa tanto de níquel quanto de magnésio ou zircônio, com a ressalva que nestas três amostras foram realizadas apenas duas medições em pontos distintos sendo que nas outras amostras foram realizadas três medições.

A Tabela 9 apresenta os dados obtidos pela técnica de FRX e EDS a fim de uma comparação dos dados obtidos. Na análise de EDS são feitas medições em pontos específicos da amostra, enquanto que na análise de FRX toda a amostra é analisada.

Através da comparação das técnicas podemos observar que, de modo geral, os dados apresentam-se coerentes, mantendo diferenças pequenas entre uma técnica e outra. As amostras Ni/CeZr/SBA-15 e Ni/CeZr-SBA-15 apresentam porcentagens mássicas de Zr bem superiores à teórica na técnica de EDS, mas resultados coerentes na técnica de FRX. Esse dado remete à formação de aglomerados de Zr heterogêneos na superfície do catalisador.

Ao comparar a porcentagem mássica de níquel obtida por ambas as técnicas, percebe-se que, para alguns catalisadores os valores são similares e em outros estas estão discrepantes. Essa diferença, provavelmente, está relacionada à formação de aglomerados de níquel em alguns pontos da amostra nos catalisadores Ni/CeZr/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15, Ni/Mg-SBA-15 e Ni/Zr/SBA-15, e uma distribuição mais uniforme de níquel na superfície do suporte para os demais catalisadores.

Tabela 7 - Porcentagem mássica dos elementos presentes, obtida através da análise de MEV-EDS
 Fonte: Arquivo Pessoal.

Composição (% m/m)						
	Ni	Ce	Zr	Mg	Si	O
Ni/SBA-15	11,2	-	-	-	38	50,8
	8,8	-	-	-	36,6	54,6
	10,6	-	-	-	37,6	51,9
Ni/Ce/SBA-15	18	6,6	-	-	29	46,4
	17,1	16,6	-	-	23,9	42,4
	8,9	9,2	-	-	29,8	52,1
Ni/Ce-SBA-15	17,4	0,5	-	-	35,9	46,2
	8,5	0,4	-	-	38,1	53
	7,6	0,3	-	-	33,2	59
Ni/CeZr/SBA-15	5,1	3,6	9,7	-	34,2	47,5
	5,8	2,1	12,5	-	28,9	50,8
	7,6	8,4	9,4	-	28,3	46,4
Ni/CeZr-SBA-15	6,7	0,3	11,8	-	30,7	50,5
	13,3	0,2	7,2	-	38,3	40,9
	11,2	0,3	7,7	-	36	44,8
Ni/Mg/SBA-15	7	-	-	8,6	34	50,4
	6,8	-	-	9,1	31,7	52,5
Ni/Mg-SBA-15	7,8	-	-	0,4	40,6	51,3
	7,3	-	-	0,3	40,3	52
Ni/Zr/SBA-15	4	-	7,3	-	29,4	59,3
	7,5	-	14,3	-	22	56,2
	11,2	-	11,5	-	25,6	51,7
Ni/Zr-SBA-15	11	-	10,3	-	33,3	45,5
	10,9	-	11,3	-	31,9	45,9

Tabela 8 - Porcentagem média mássica dos elementos presentes obtida através da análise de MEV-EDS

	Composição média (% m/m)					
	Ni	Ce	Zr	Mg	Si	O
Ni/SBA-15	10	-	-	-	37	53
Ni/Ce/SBA-15	15	11	-	-	28	47
Ni/Ce-SBA-15	11	0,4	-	-	36	53
Ni/CeZr/SBA-15	6	5	11	-	31	48
Ni/CeZr-SBA-15	10	0,3	9	-	35	45
Ni/Mg/SBA-15	7	-	-	9	31	52
Ni/Mg-SBA-15	8	-	-	0,4	41	52
Ni/Zr/SBA-15	8	-	11	-	26	56
Ni/Zr-SBA-15	11	-	11	-	33	46

Fonte: Arquivo Pessoal.

Além do mais, a análise de DRX da amostra Ni/Mg/SBA-15 mostrou intensidades dos picos de difração referentes ao NiO inferiores aos das demais amostras, sugerindo melhor dispersão, com a formação de cristalitos de níquel menores, ou a perda de níquel no processo de impregnação. A comparação com teores níquel obtidos por FRX e EDS indicam que não houve perda no processo de síntese, mas provavelmente formação de cristalitos pequenos e bem distribuídos.

As Figura 23 a Figura 31 apresentam os mapeamentos realizados através da técnica de MEV-EDS para todos os catalisadores sintetizados. Pode-se observar que os precursores Ni/SBA-15 e Ni/CeZr/SBA-15, Figura 23 e Figura 26, respectivamente, exibiram os uma melhor distribuição tanto ao NiO quanto ao promotor, (CeZr)O₂, não observando nenhuma região de aglomeração nas imagens.

Nos precursores impregnados Ni/Ce/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 e Ni/Zr/SBA-15, Figura 24, Figura 28 e Figura 30, respectivamente, apresentam regiões de aglomeração, indicadas por setas, tanto de promotores quanto de níquel. Entretanto, quando os precursores são incorporados, como Ni/Ce-SBA-15, Ni/CeZr-SBA-15, Ni/Mg-SBA-15 e Ni/Zr-SBA-15, Figura 25, Figura 27, Figura 29 e Figura 31, respectivamente, não há formação de aglomerado dos promotores, apenas do níquel depositado em sua superfície. Isso ocorre uma vez que, no método de impregnação, os promotores se depositam sobre a SBA-15, o que faz com que as espécies se distribuam irregularmente na superfície e nos poros, enquanto no método de

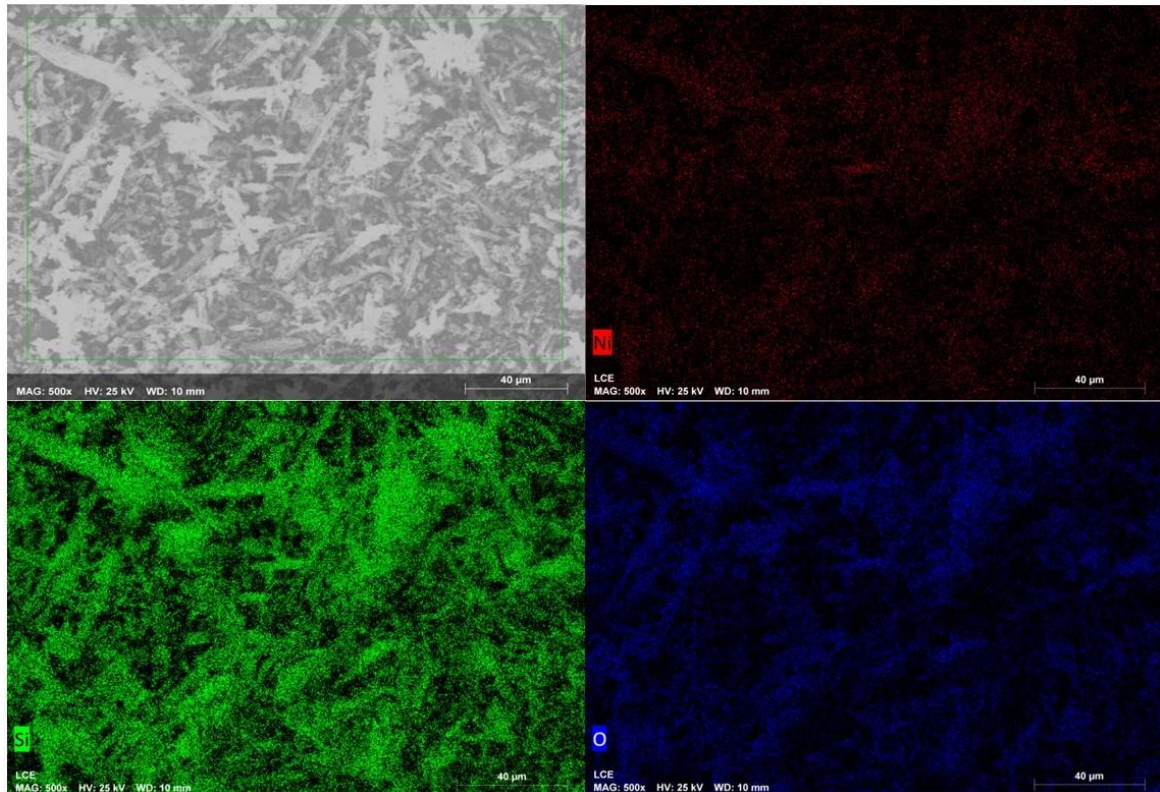
incorporação, apesar de uma menor inserção do promotor, ele fica mais distribuído, por ter sua formação distribuída em meio a sílica (DAI et al., 2007).

Tabela 9 Porcentagens mássicas dos elementos obtidos pelas análises de FRX e EDS.

Amostras	FRX				EDS			
	Ni	Ce	Zr	Mg	Ni	Ce	Zr	Mg
Ni/SBA-15	13	-	-	-	10	-	-	-
Ni/Ce/SBA-15	12	9	-	-	15	11	-	-
Ni/Ce-SBA-15	13	0,5	-	-	11	0,4	-	-
Ni/CeZr/SBA-15	14	4	4	-	6	5	11	-
Ni/CeZr-SBA-15	12	0,3	3	-	10	0,3	9	-
Ni/Mg/SBA-15	14	-	-	2	7	-	-	9
Ni/Mg-SBA-15	12	-	-	0,6	8	-	-	0,4
Ni/Zr/SBA-15	14	-	8	-	8	-	11	-
Ni/Zr-SBA-15	13	-	8	-	11	-	11	-

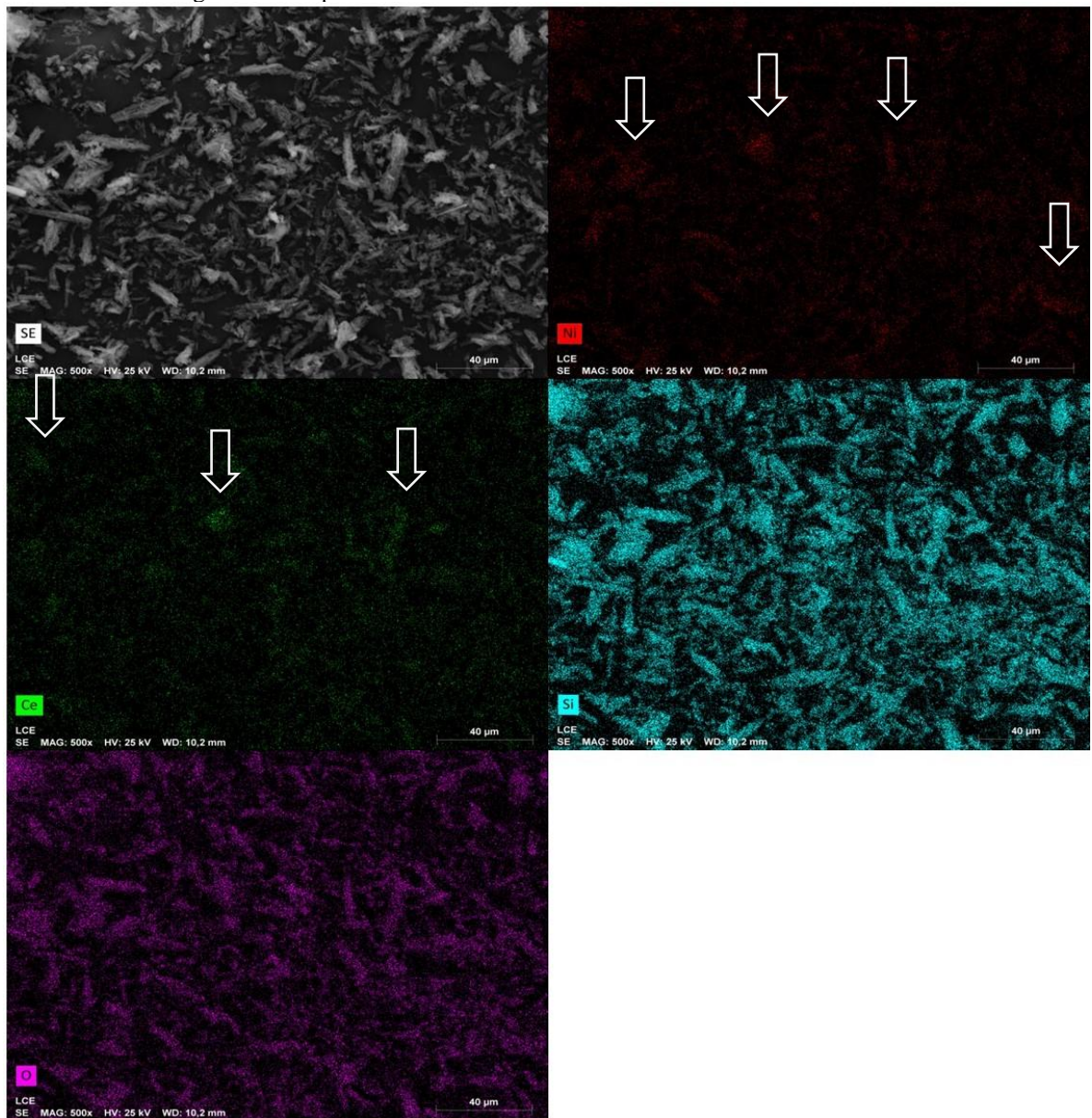
Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 23 - Mapeamento da amostra Ni/SBA-15 realizada em MEV.



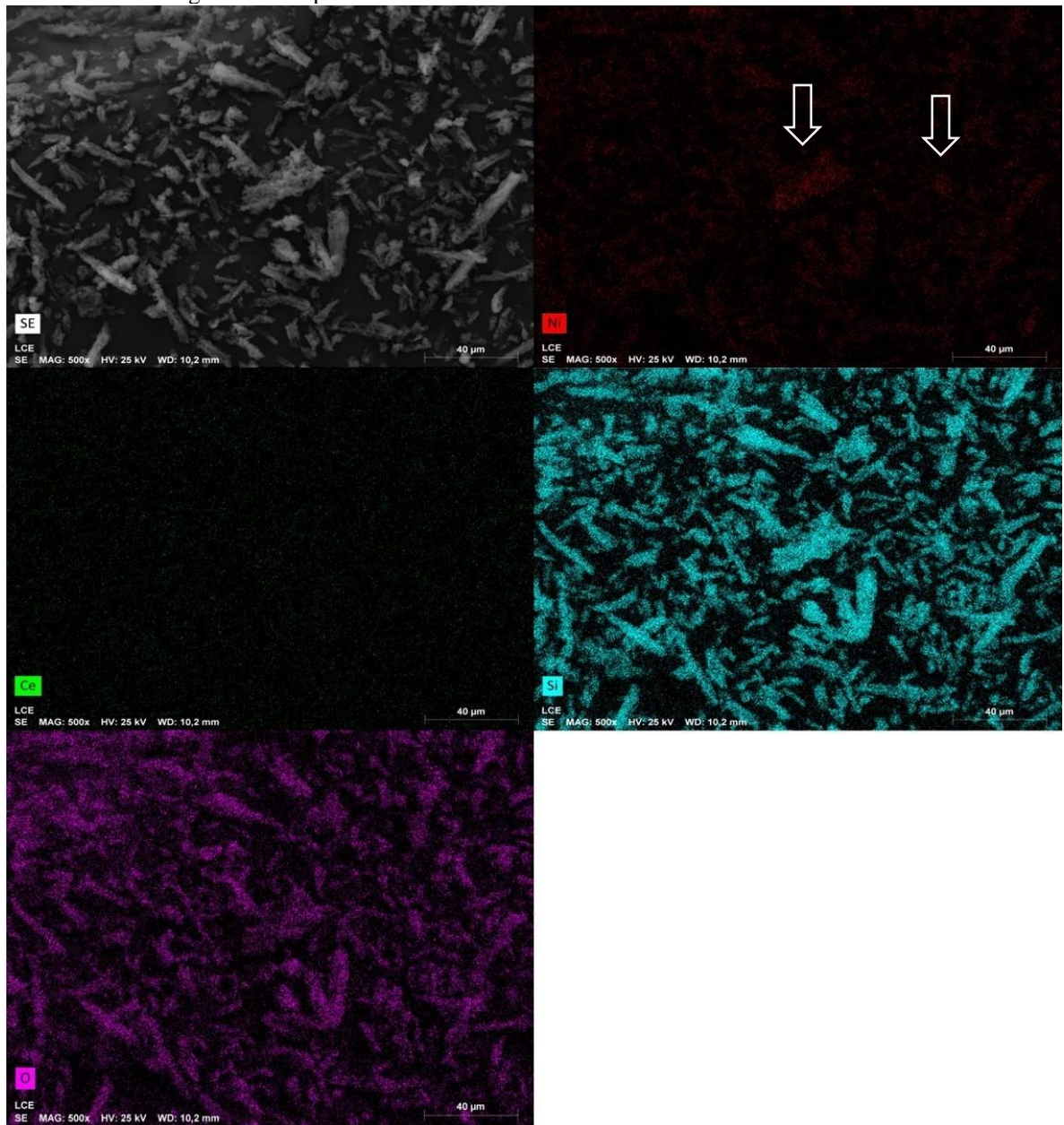
Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 24 - Mapeamento da amostra Ni/Ce/SBA-15 realizada em MEV.



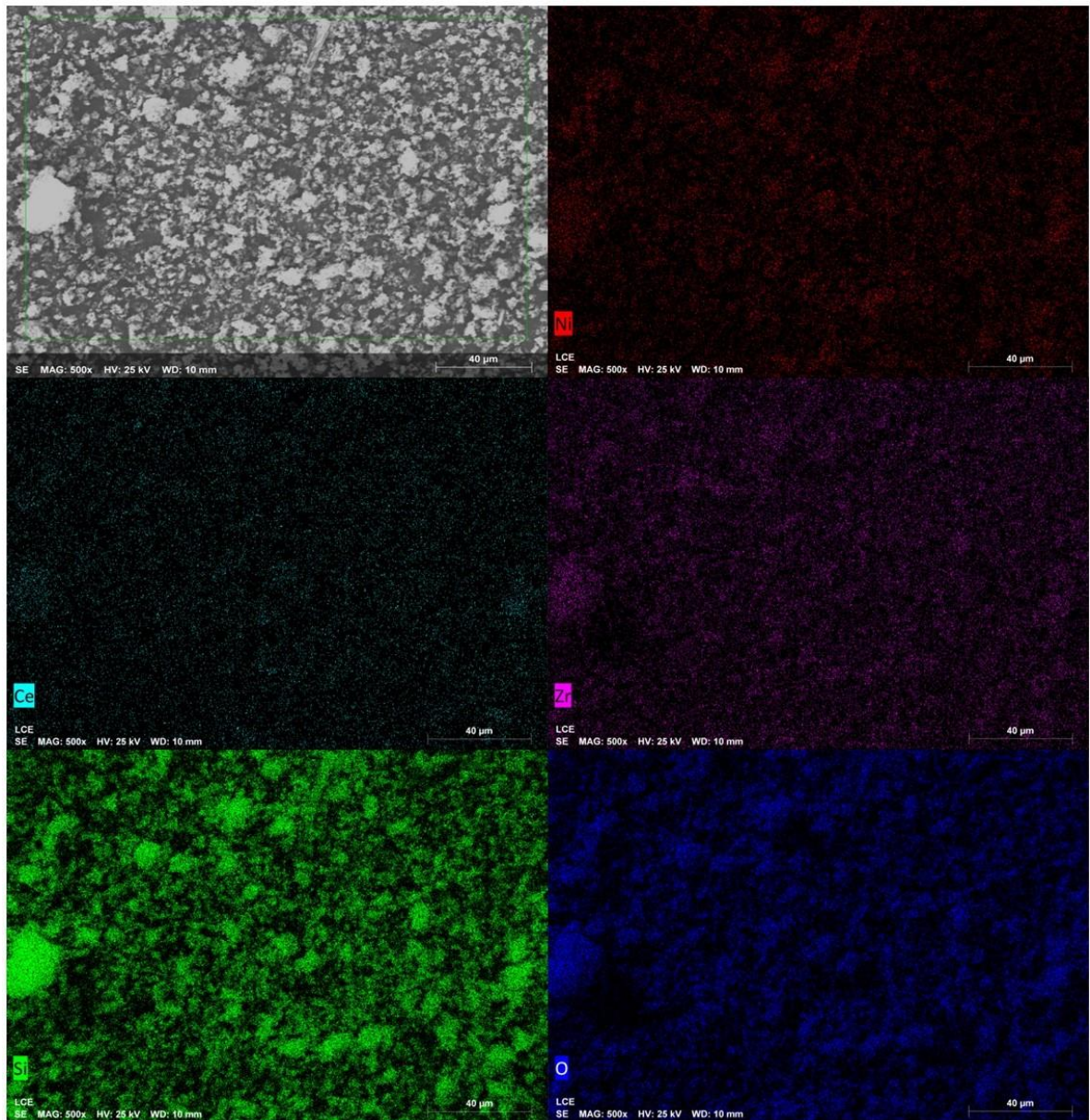
Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 25 - Mapeamento da amostra Ni/Ce-SBA-15 realizada em MEV.



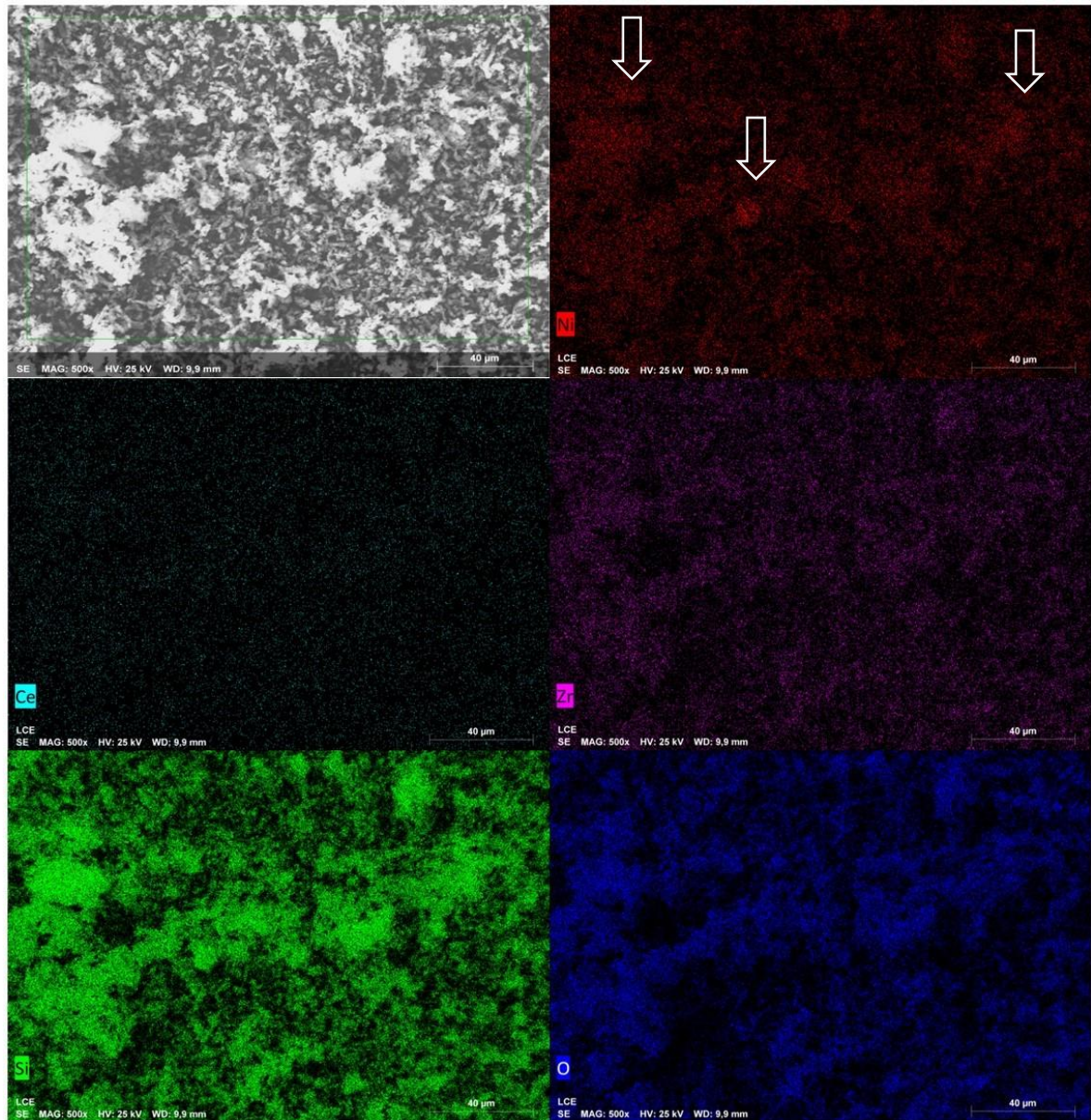
Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 26 - Mapeamento da amostra Ni/CeZr/SBA-15 realizada em MEV.



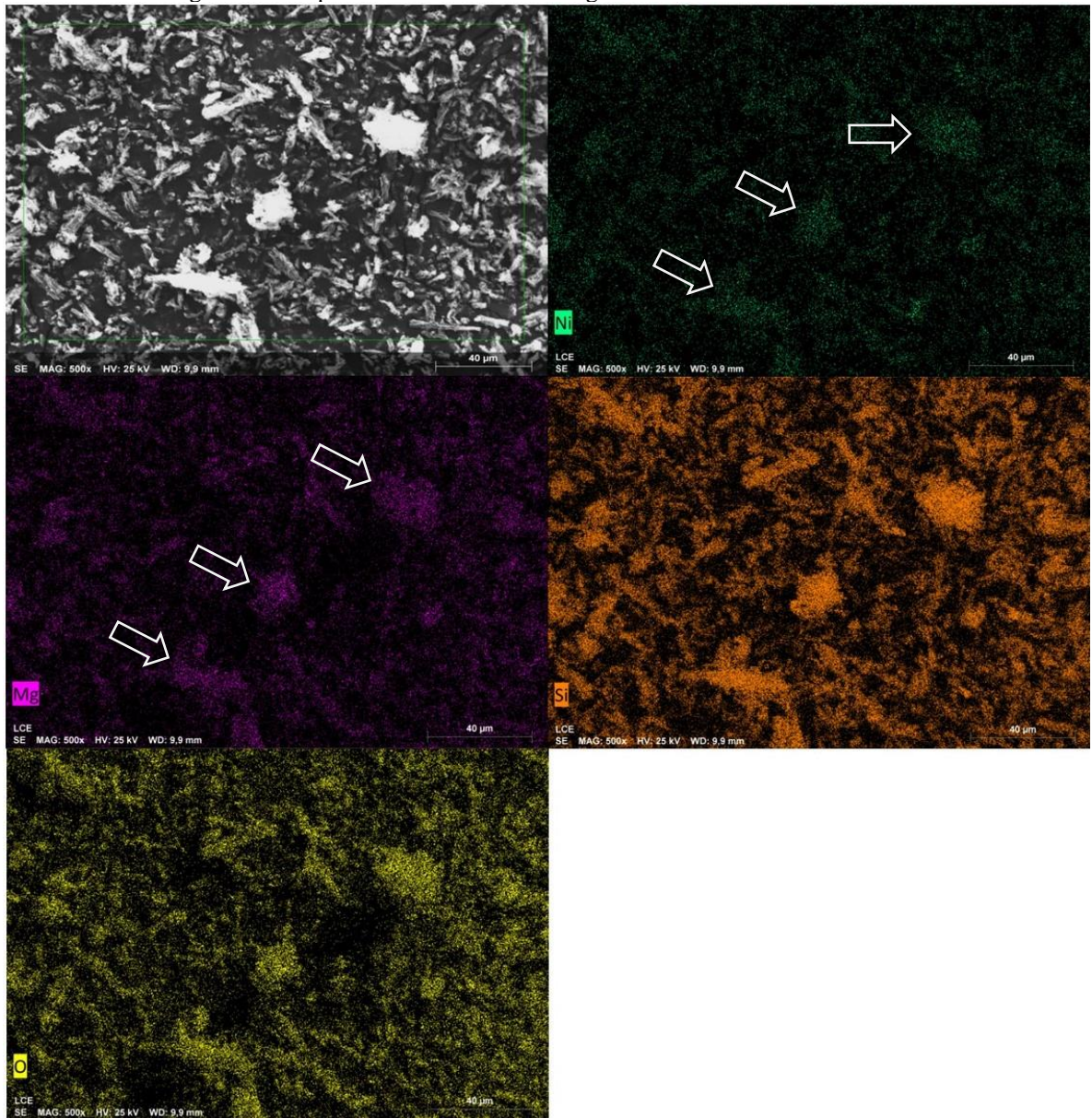
Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 27 - Mapeamento da amostra Ni/CeZr-SBA-15 realizada em MEV.



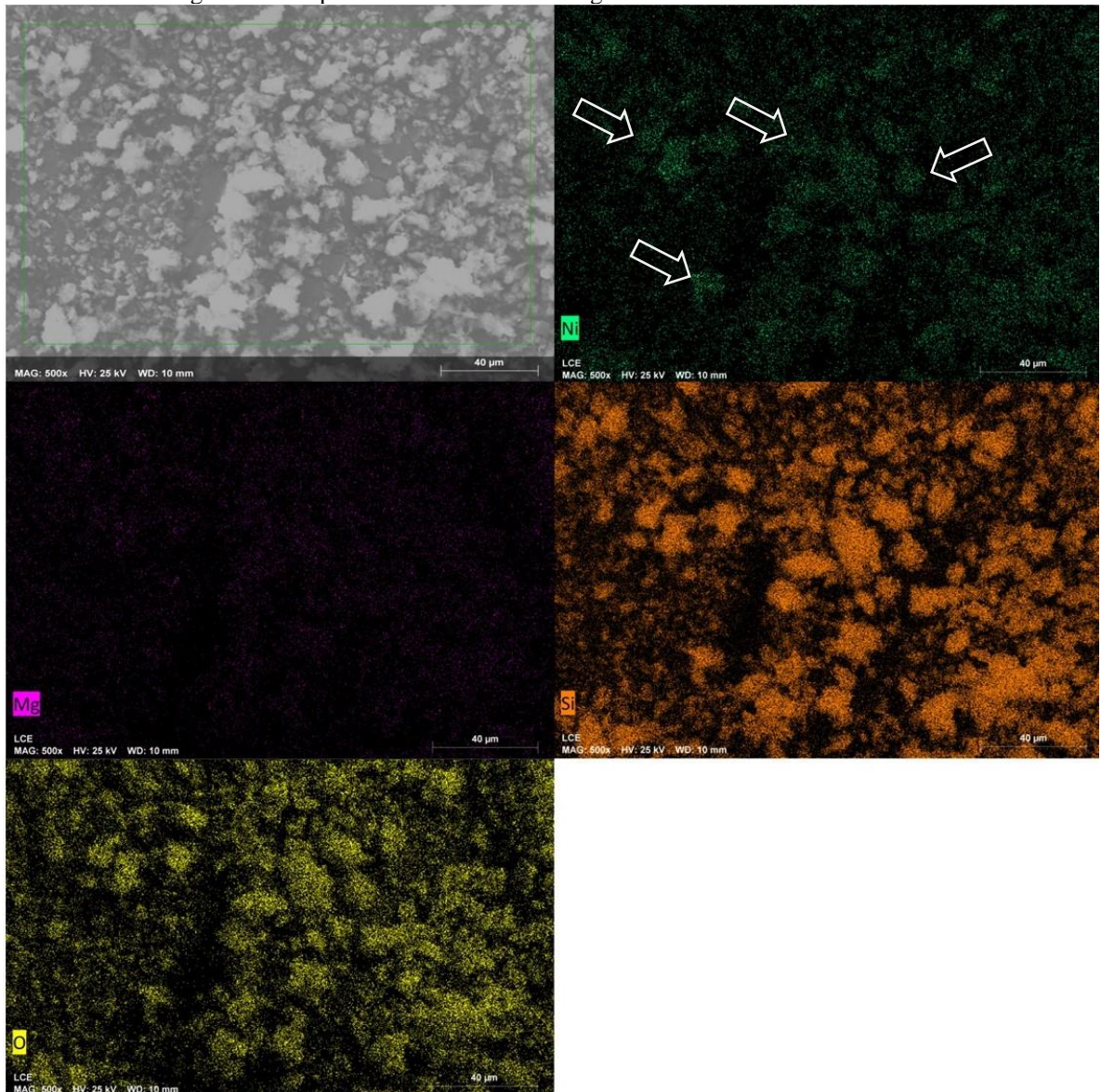
Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 28 - Mapeamento da amostra Ni/Mg/SBA-15 realizada em MEV.



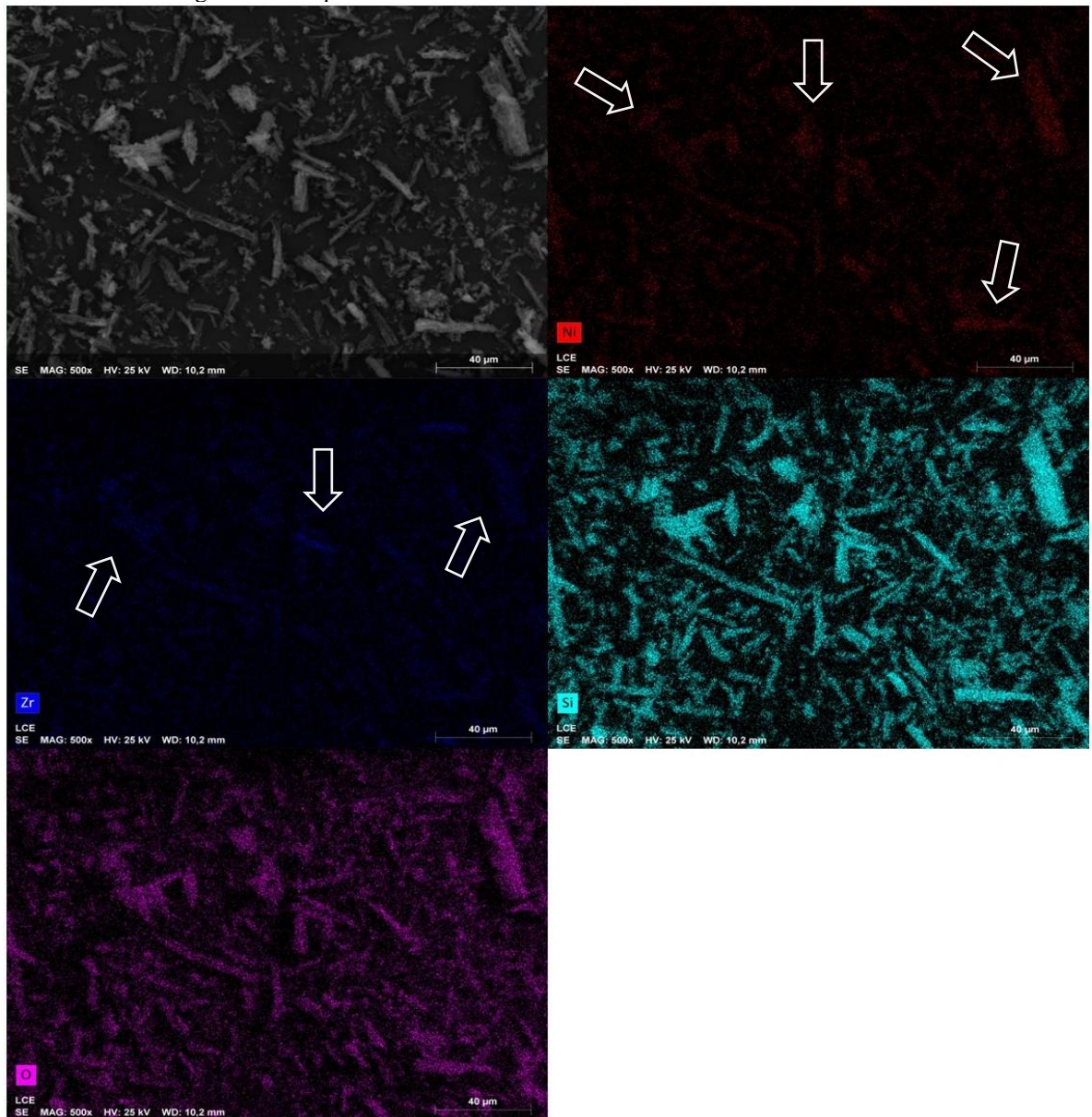
Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 29 - Mapeamento da amostra Ni/Mg-SBA-15 realizada em MEV.



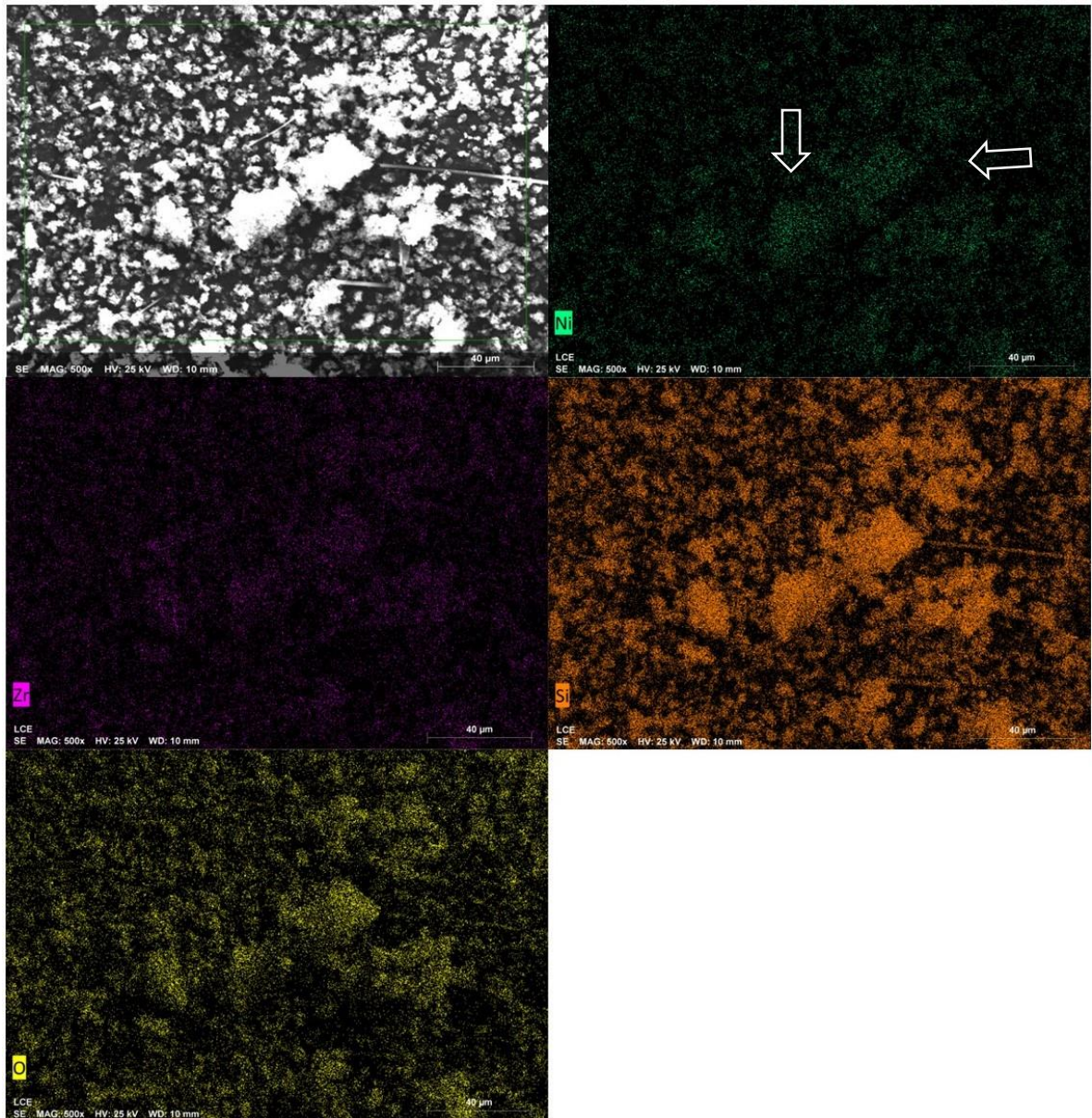
Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 30 - Mapeamento da amostra Ni/Zr/SBA-15 realizada em MEV.



Fonte: Arquivo Pessoal.

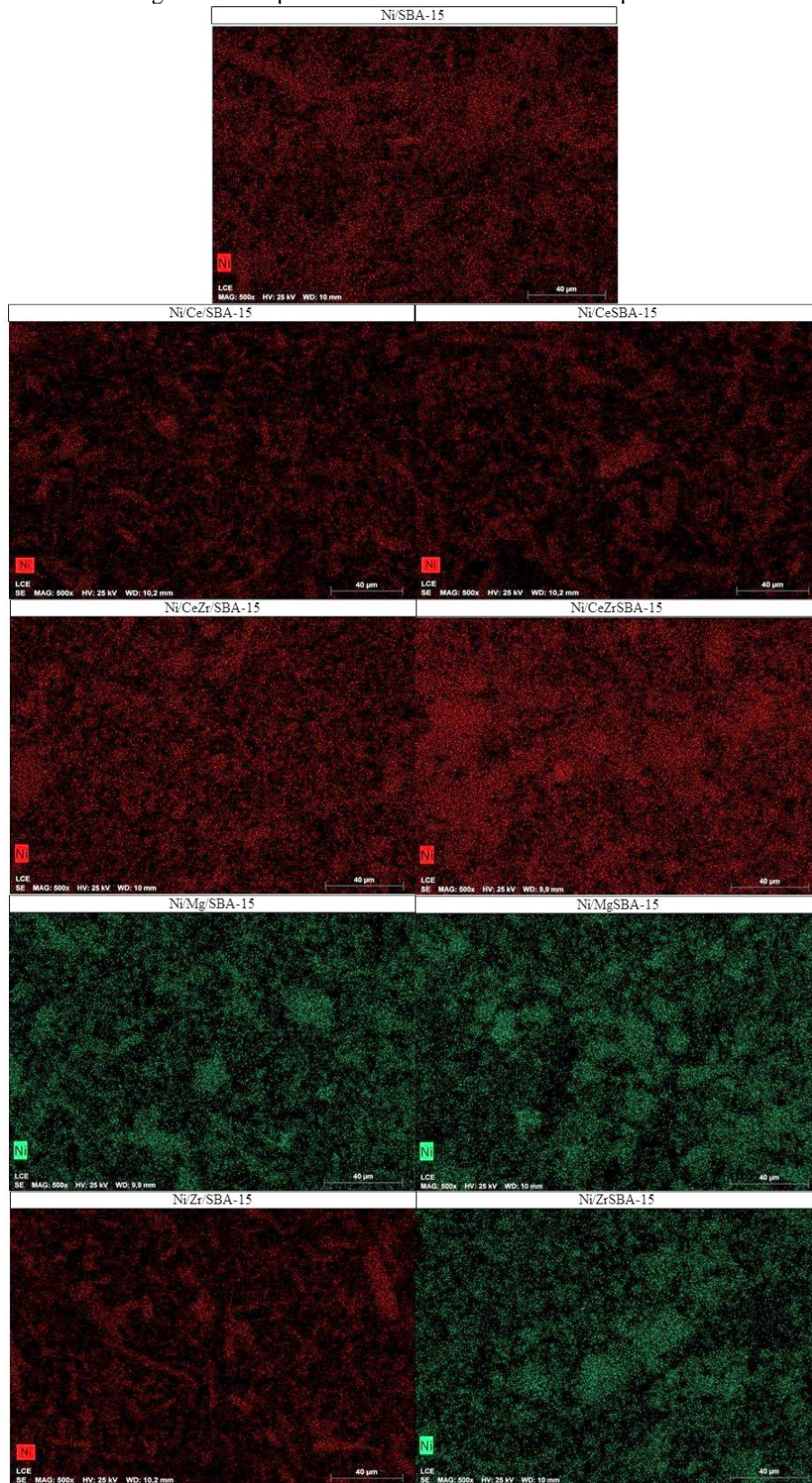
Figura 31 - Mapeamento da amostra Ni/Zr-SBA-15 realizada em MEV.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 32 apresenta o mapeamento do elemento níquel para cada um dos catalisadores. Observa-se que os catalisadores incorporados apresentaram uma formação de aglomerados de níquel maior, enquanto os impregnados apresentaram uma melhor distribuição na superfície do suporte.

Figura 32 - Mapeamento em MEV do elemento níquel.



Fonte: Arquivo Pessoal.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A SBA-15 é uma estrutura altamente ordenada que apresenta poros bidimensionais 2D hexagonal, mesoporos espessos e microporos além de possuir espessura uniforme de suas paredes de sílicas são uniformes (ZHAO et al., 1998). A Figura 33 apresenta as micrografias das amostras impregnadas obtidas pelo microscópio de transmissão.

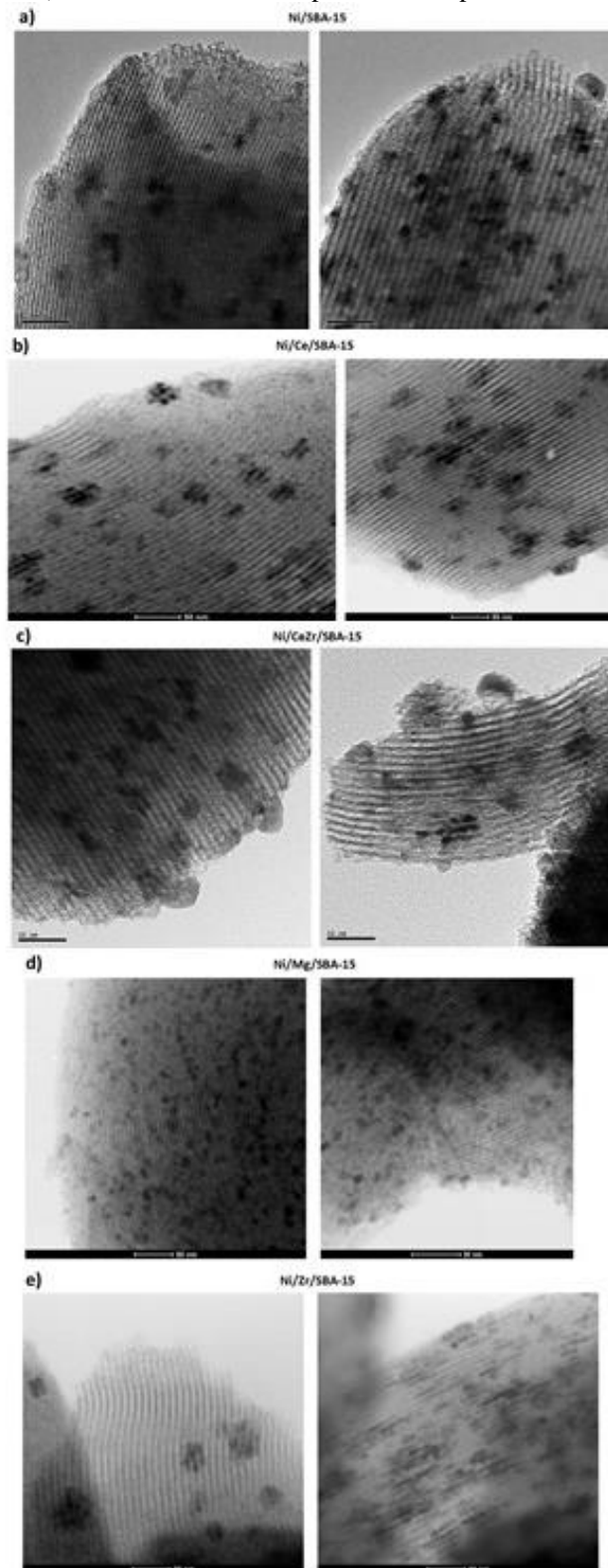
As imagens das amostras impregnadas confirmam a organização do arranjo dos poros e descreve uma rede contendo poros retos e cilíndricos, confirmados pela formação de linhas paralelas equidistantes quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, como é descrito na literatura (PARK et al., 2004; TAHERIAN et al., 2017; WANG et al., 2012; ZHAO et al., 1998). Essas imagens confirmam os dados obtidos por DRX que apresentam os picos característicos de ordenação de estrutura reta com a existência de poros hexagonais P6mm a baixo ângulo.

Nota-se a formação das partículas de níquel de tamanho regular e distribuídas pelos poros, porém, a amostra Ni/Mg/SBA-15, Figura 33d, apresenta os cristais de NiO menores, quando comparados às outras amostras, confirmando o tamanho médio do cristalito calculado pela equação de Scherrer. Além disso, é observado também que para essa amostra, as linhas paralelas equidistantes, características da SBA-15, estão mais próximas umas das outras, confirmando o menor diâmetro de poros que foi calculado utilizando o método BJH durante a análise de fisissorção de nitrogênio.

A Figura 34 apresenta as micrografias das amostras incorporadas, obtidas pela análise de microscopia de transmissão. Pode-se notar que as amostras nas quais os promotores foram incorporados à estrutura SBA-15 apresentaram com menor evidência as linhas paralelas equidistantes, aparecendo menos acentuadas que nas amostras impregnadas e seguindo a seguinte ordem em grau de ordenação: Ni/Zr/SBA-15 > Ni/CeZr-SBA-15 > Ni/Ce-SBA-15 > Ni/Mg-SBA-15.

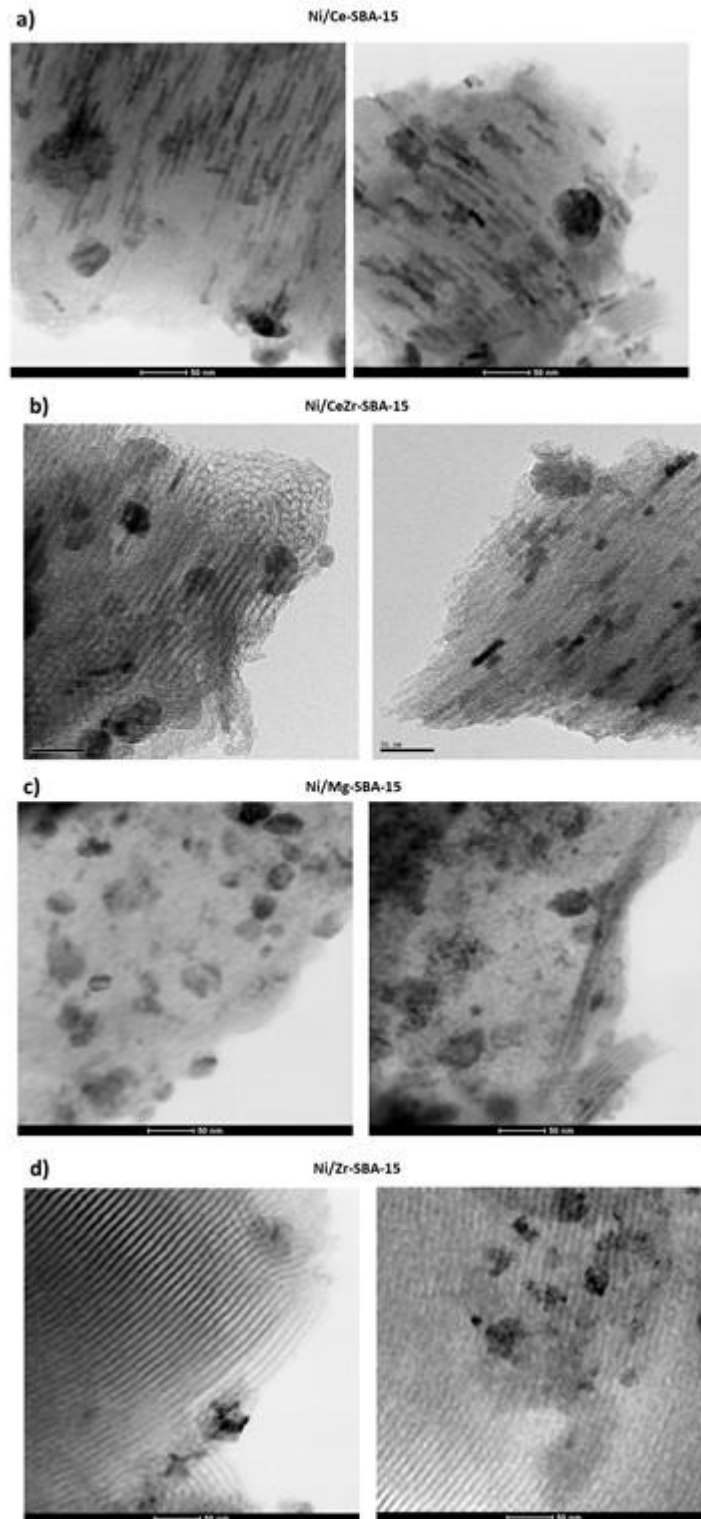
Já havia sido observado nas análises de DRX que essas amostras incorporadas apresentaram ordenação menor que as impregnadas, visto que os picos de ordenação de estrutura reta não apareceram nos difratogramas. A MET confirma o grau de ordenação menor para as amostras incorporadas. Apesar de não apresentarem tão evidentes as linhas paralelas equidistantes, é possível observar a presença de poros em todas as amostras, confirmando a formação dos mesoporos em todos os precursores estudados, verificado também nas análises de fisissorção de N₂.

Figura 33 – Micrografias das amostras impregnadas: a) Ni/SBA-15, b) Ni/Ce/SBA-15, c) Ni/CeZr/SBA-15, d) Ni/Mg/SBA-15 e e) Ni/Zr/SBA-15, obtidas pelo microscópio eletrônico de transmissão.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 34 – Micrografias das amostras incorporadas: a) Ni/Ce-SBA-15, b) Ni/CeZr-SBA-15, c) Ni/Mg-SBA-15 e d) Ni/Zr-SBA-15, obtidas pelo microscópio eletrônico de transmissão.



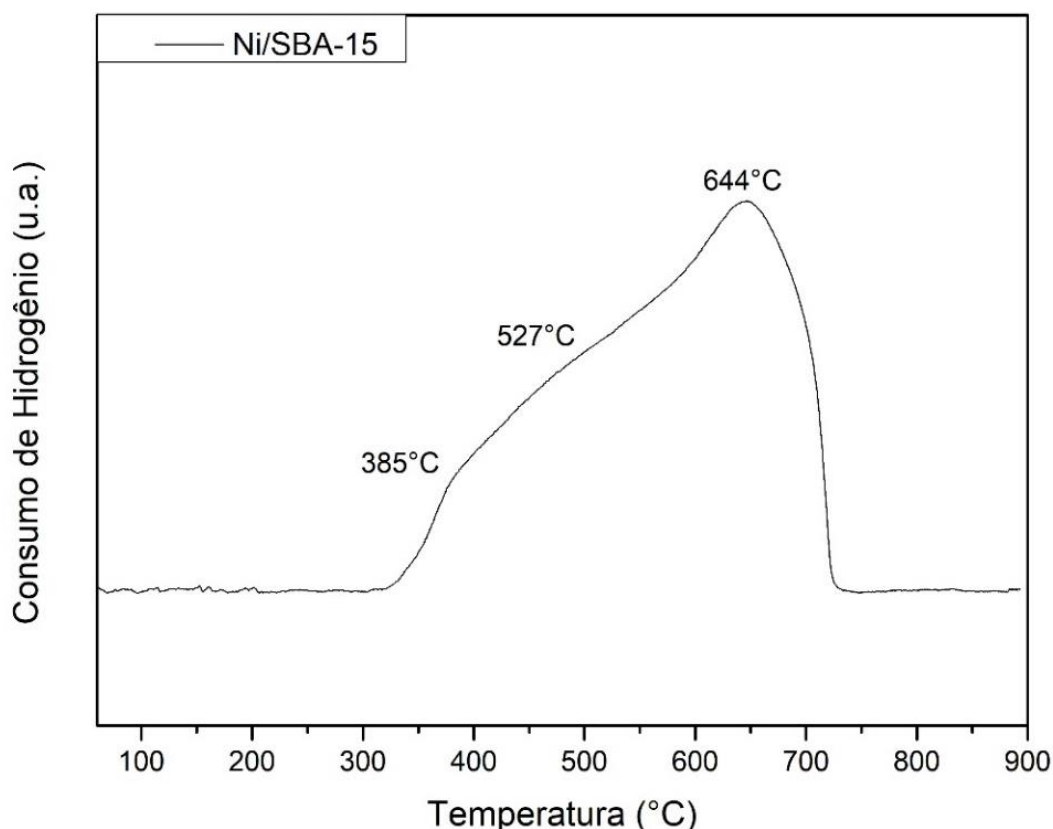
Fonte: Arquivo Pessoal.

5.2.6 Redução a Temperatura Programada

A análise de redução a temperatura programada permite investigar a redução em função da temperatura, identificar estados de oxidação, em especial do Ni, e analisar a interação entre as espécies óxidos de níquel e os diferentes suportes.

O perfil de redução do NiO *bulk* é caracterizado por um pico único entre 400 a 650 °C (LARIBI; BACHARI; TOUATI, 2016; RODRIGUEZ-GOMEZ; CABALLERO, 2017), visto que a redução das espécies Ni²⁺ a Ni⁰ não passa por óxidos intermediários. Todavia, nenhum dos perfis de redução dos materiais desse trabalho tiveram um pico único durante a redução. Dessa maneira, os diversos picos de redução em diferentes temperaturas estão diretamente relacionados a diferentes interações entre o NiO e os suportes (WAN et al., 2007).

Figura 35 - Perfil de redução à temperatura programada do catalisador Ni/SBA-15.



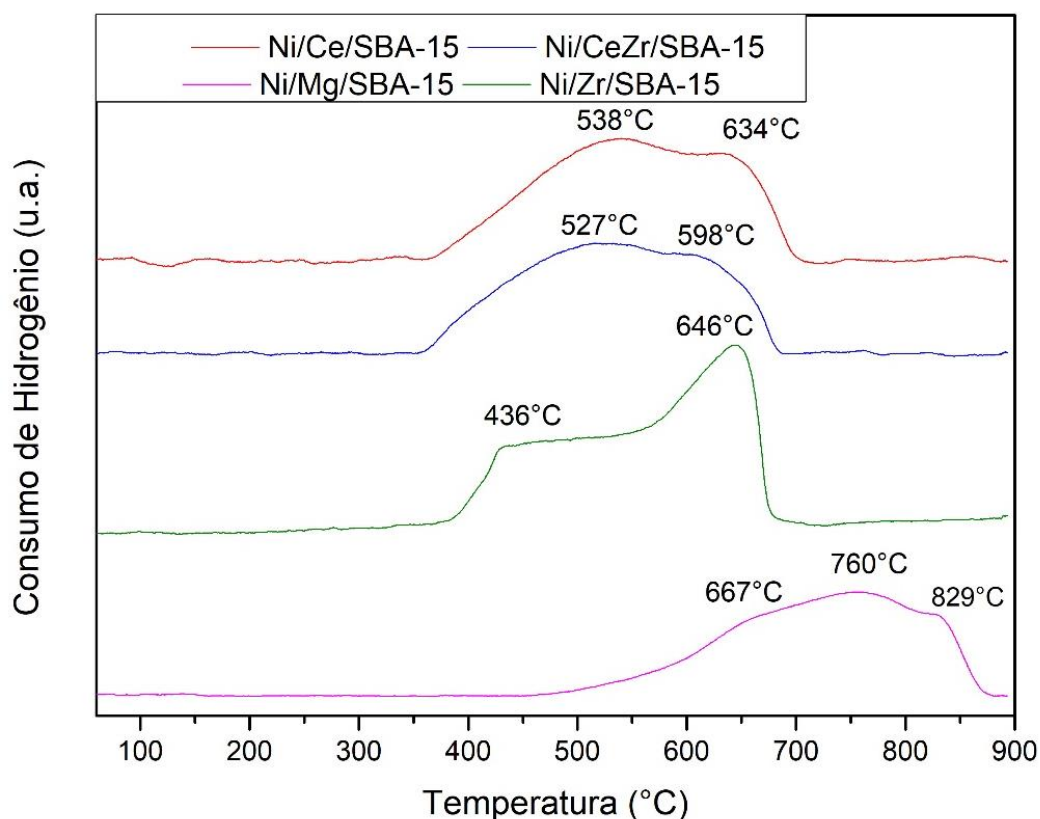
Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 35 apresenta o perfil de redução da amostra Ni/SBA-15. Verifica-se a formação de três diferentes estágios de redução. O primeiro, a uma temperatura mais baixa (300°C – 400°C), referente à redução de espécies de NiO livres interagindo fracamente com o suporte. O segundo, na faixa entre 400°C - 550°C, são referentes às espécies de NiO que

interagem moderadamente com o suporte. E o terceiro, a temperaturas mais altas (550°C – 700°C), corresponde a espécies de NiO que interagem fortemente com o suporte (CHONG; TEH; SETIABUDI, 2019; LI et al., 2015). Isso mostra que esse catalisador apresenta uma porção maior da espécie NiO interagindo com o suporte. Segundo Li e colaboradores (2015) a dispersão do metal ativo no suporte é fortemente influenciada pela interação metal-suporte, o que se confirma pelas imagens obtidas pelo MEV-EDS que mostra uma alta dispersão do metal ativo nesse material, que provavelmente é devido a interação metal/suporte, que pode influenciar na estabilidade e a atividade desse catalisador (LI et al., 2015).

A Figura 36 apresenta os perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores impregnados. Nota-se que a redução do NiO, nessas amostras, começa por volta de 350°C e termina em aproximadamente em 700°C, com exceção da amostra Ni/Mg/SBA-15 que tem a redução iniciada acima de 550°C e finalizada em 829°C.

Figura 36 - Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores impregnados.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Nota-se que os picos de redução do catalisador Ni/Ce/SBA-15 estão em 538°C e 634°C, os do Ni/CeZr/SBA-15 em 527°C e 598°C, os do Ni/Mg/SBA-15 em 667°C, 760°C e 829°C e os do Ni/Zr/SBA-15 em 436°C e 646°C. Observa-se que o MgO proporciona uma

interação entre o níquel e o suporte muito maior que os outros promotores, o que provavelmente aumenta a estabilidade térmica desse catalisador.

Percebe-se que o Ni/Zr/SBA-15 apresenta um consumo maior de H₂ a temperatura de 646°C, e o catalisador Ni/Ce/SBA-15 apresenta um pico de consumo de H₂ maior em 538°C. Ademais, a amostra com CeZr apresenta um comportamento de redução mais próximo do catalisador promovido apenas por cério do que com zircônio. Em seu trabalho Wang e colaboradores (2012) perceberam que ao aumentar a massa de Ce sobre a SBA-15, diminuía-se a temperatura dos picos de redução do níquel. Os autores atribuíram esse comportamento a maior mobilidade e atividade das espécies de oxigênio e a formação das vacâncias de oxigênio no material, com o aumento da proporção Ce/Si. Ademais, concluíram que o aumento da quantidade de Ce promoveu a mobilidade e atividade das espécies de oxigênio superficiais devido à propriedade redox do Ce e à formação de vacâncias de oxigênio, contribuindo para a redução das espécies de níquel (WANG et al., 2011b). Em vista disso, pode-se relacionar as vacâncias de oxigênio formadas com a adição de cério com a maior facilidade de redução das espécies de níquel nos materiais promovidos com Ce e/ou CeZr.

Segundo Lin e colaboradores (2002), Sun e colaboradores (2008) e Wang e colaboradores (2012) os picos de consumo de hidrogênio estão relacionados com a redução da espécie Ni²⁺ e com a mobilidade de oxigênio dos óxidos parcialmente redutíveis, de tal forma que parte do consumo de hidrogênio equivale a redução do NiO e parte do CeO₂ (LIN et al., 2002; SUN et al., 2008; WANG et al., 2011b). O CeO₂ *bulk* normalmente se reduz em temperaturas acima de 800 °C (LIU et al., 2014). Entretanto, quando o cério tem um forte interação com o níquel, sua temperatura de redução cai para valores mais baixos e por isso é esperado que o seu pico de redução esteja sobreposto aos do níquel (WAN et al., 2007).

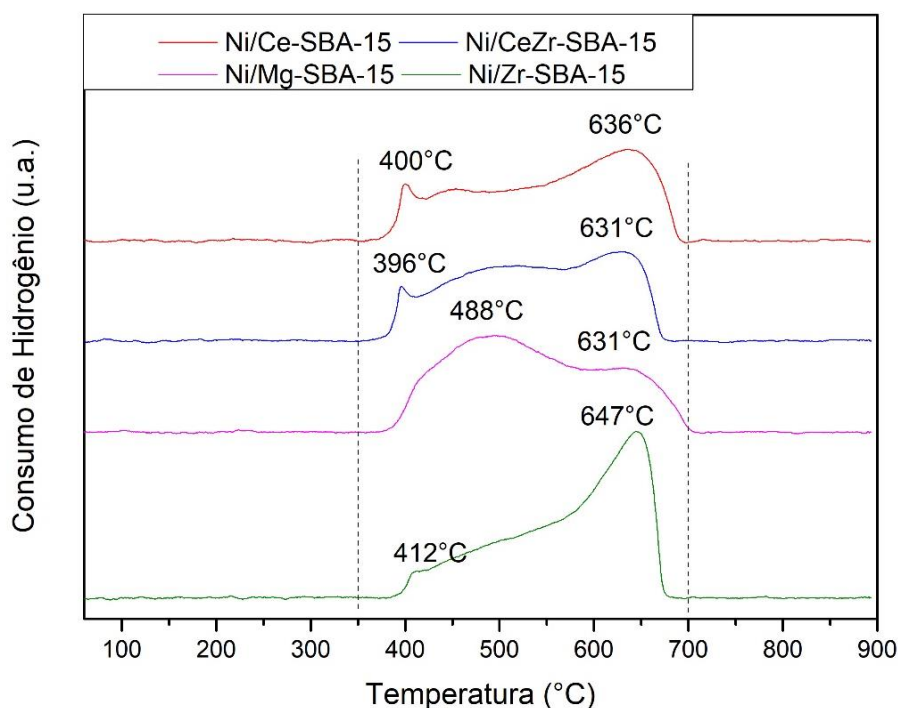
Os picos de redução do MgO são normalmente encontrados em temperaturas acima de 700°C (HUANG et al., 2008). Entretanto, ao associar o MgO a um catalisador contendo NiO, os picos de redução do níquel deslocam para temperaturas bem mais altas pois passam a ter uma interação muito mais forte com o suporte. Além disso, o NiO e o MgO também podem formar soluções sólidas, podendo aumentar a estabilidade dos óxidos e, conseqüentemente, aumentar a temperatura necessária para redução desses materiais (HUANG et al., 2008; LI et al., 2015; XU et al., 2005).

Li e colaboradores (2015) sugerem que a interação mais forte entre as espécies de NiO e o suporte Mg/SBA-15 pode ser associado à formação da liga Si-O-Mg. Os autores propõem também que a formação dessa liga poderia afetar a força e quantidade dos sítios ácidos e básicos, podendo aumentar a interação entre as espécies ativas com o suporte (LI et al.,

2015). Visto que o catalisador Ni/Mg/SBA-15 apresenta os picos referentes a redução do NiO acima de 550°C, constata-se que óxido de níquel está fortemente interagido com o suporte, e provavelmente há a formação de uma liga entre NiO e o suporte. Segundo Song e Pan (2004) a interação forte entre NiO e suporte faz com que o tamanho médio das partículas de NiO sejam menores (SONG; PAN, 2004), portanto, isso explica o fato de Ni/Mg/SBA-15 apresentar o menor tamanho médio de partículas dentre os catalisadores estudados.

Os perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores incorporados são apresentados na Figura 37. Verifica-se que os picos de redução do precursor Ni/Ce-SBA-15 estão em 400°C e 636°C, os do Ni/CeZr-SBA-15 em 396°C e 631°C, os do Ni/Mg/SBA-15 em 488°C, e 631°C e os do Ni/Zr/SBA-15 em 412°C e 647°C. É observado que todos os precursores se reduziram na mesma faixa de temperatura, que é a mesma dos precursores impregnados. Diferentemente do observado nos materiais impregnados, dentre os incorporados o precursor contendo magnésio em sua composição também se reduz na mesma faixa que os demais.

Figura 37 - Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores incorporados.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Percebe-se que os catalisadores Ni/Ce-SBA-15 e Ni/CeZr-SBA-15 apresentaram um pico de consumo de hidrogênio em ~400 °C e um consumo maior em ~630 °C, que podem ser relacionados, respectivamente, à redução do NiO com baixa e alta interações com o suporte.

Os dois materiais apresentam perfis de redução muito semelhantes, conforme observado também nos materiais impregnados. Ao relacionar com os dados obtidos com FRX, verifica-se que a inserção de Ce na estrutura para os dois catalisadores são muito próximas, sendo 0,5% em massa de Ce para o Ni/Ce-SBA-15 e 0,3% em massa de Ce e 3% em massa de Zr para o Ni/CeZr-SBA-15. Visto isso, provavelmente, o CeO₂, mesmo em baixo teor, tem uma influência maior no perfil de redução do níquel do que o ZrO₂.

O perfil de redução do Ni/Zr-SBA-15 apresentou um pequeno pico de consumo de hidrogênio em 412°C e um maior em 647°C, ambos referente à redução do níquel. Ao comparar com o catalisador impregnado Ni/Zr/SBA-15, nota-se um consumo maior de hidrogênio em baixas temperaturas para o material cujo promotor foi impregnado, contra um consumo maior de hidrogênio em ~650°C para o material cujo promotor foi incorporado no suporte. Logo infere-se que o Zr-SBA-15 tem uma maior quantidade de NiO interagindo moderadamente com o suporte.

Já o catalisador Ni/Mg-SBA-15 apresentou um pico de consumo de hidrogênio maior em 488°C, referente à redução do níquel de fraca interação com o suporte e em 631°C um pico menor, referente ao níquel de mais forte interação com o suporte. Comparando com o Ni/Mg/SBA-15, observa-se que a interação do níquel com o suporte impregnado é bem mais forte comparado ao suporte incorporado.

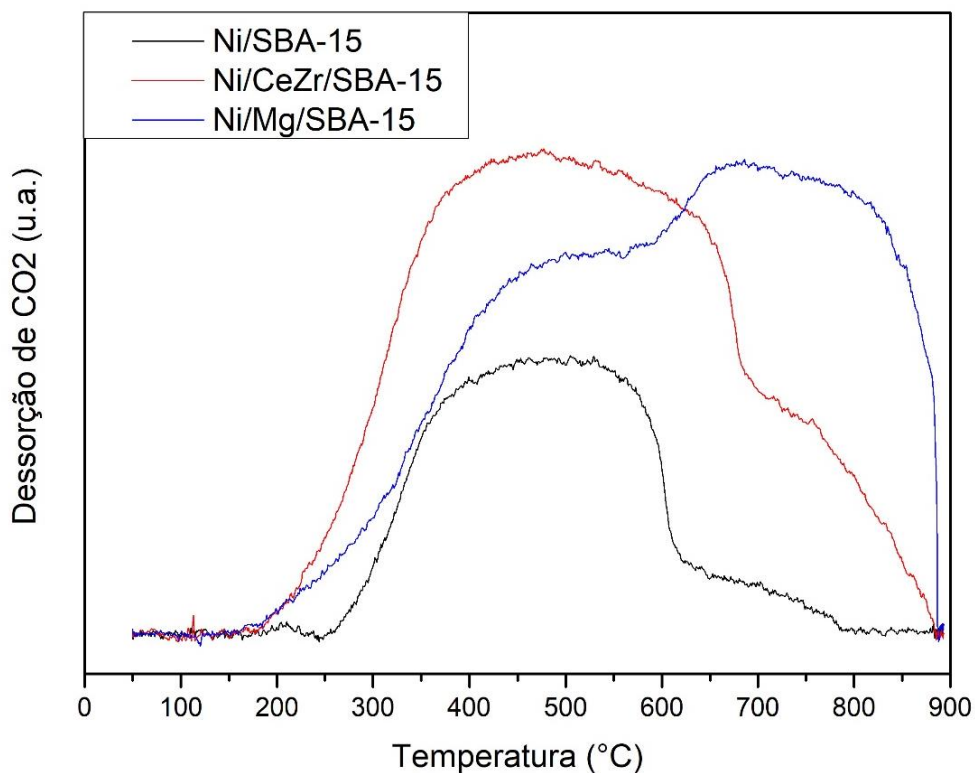
5.2.7 Dessorção de CO₂ a Temperatura Programada

Após alguns testes preliminares de reação, foi observado que os catalisadores Ni/SBA-15, Ni/CeZr/SBA-15 e Ni/Mg/SBA-15 apresentaram os melhores resultados de conversão de reagentes e melhor seletividade aos produtos, portanto, algumas análises de caracterização foram focadas nesses materiais a fim de compreender melhor suas propriedades. Sendo assim, os perfis de TPD-CO₂ dos catalisadores que produziram os melhores resultados foram obtidos e estão apresentados na Figura 38.

A literatura reporta que os picos de dessorção referentes aos sítios básicos fracos são observados abaixo de 200°C, moderados entre 200°C e 400°C, os fortes entre 400°C e 650°C e os muito fortes acima de 600°C (AL-FATESH et al., 2018; OMOREGBE et al., 2016). Verifica-se que a dessorção para esses catalisadores começaram a partir de 200°C e que os Ni/SBA-15 e Ni/CeZr/SBA-15 possuem sítios básicos predominantemente moderados e fortes. Entretanto, os picos de dessorção para o Ni/Mg/SBA-15 apareceram em temperaturas mais altas, apresentando sítios moderados e fortes, além de apresentar sítios básicos muito fortes,

com dessorção acima de 650°C. Contudo, nota-se que em ambos os catalisadores a adição dos promotores favoreceu a formação de sítios básicos.

Figura 38 - Perfis de dessorção de CO₂ a temperatura programada dos melhores catalisadores.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A Tabela 10 expõe a quantidade de sítios básicos, calculados para cada amostra a partir das deconvoluções das curvas de TPD – CO₂, e a distribuição percentual desses sítios.

A adição dos CeO₂ e ZrO₂ favoreceu a formação de um maior número de sítios básicos, porém manteve-se a proporção entre os sítios moderados, fortes e muito fortes quando comparado ao catalisador sem adição de promotores. Já quando se adicionou o MgO, percebe-se uma diminuição nos sítios moderados e aumento nos sítios fortes. A basicidade dos catalisadores testados segue a seguinte tendência: Ni/Mg/SBA-15 > Ni/CeZr/SBA-15 > Ni/SBA-15.

Tabela 10 - Características básicas dos catalisadores.

Catalisador	Sítios básicos	Sítios moderados	Sítios fortes	Sítios muito fortes
	mmol/g _{cat}	%	%	%
Ni/SBA-15	0,25	41,5	54,4	4,1
Ni/CeZr/SBA-15	0,65	38,5	56,0	5,5
Ni/Mg/SBA-15	0,71	48,8	38,4	12,8

Fonte: Arquivo Pessoal.

Chong, Teh e Setiabudi (2019) observaram que ao adicionar o ZrO_2 como promotor ao catalisador Ni/SBA-15 os sítios básicos totais aumentaram, deslocando os picos de dessorção para temperatura mais altas, conseqüentemente, encontraram maior número de sítios básicos fortes. Já com o uso de CeO_2 como promotor, observaram uma menor capacidade de promover a formação de sítios básicos fortes, mas houve favorecimento da formação de sítios moderados (CHONG; TEH; SETIABUDI, 2019).

Van e colaboradores (2020) também relataram a diminuição da quantidade de sítios fortes e moderados no material Ni/SBA-15 com a adição de CeO_2 , havendo predominância de sítios fracos. Isso é explicado pela adsorção de CO_2 na superfície do Ce, que tem a capacidade de se oxidar e reduzir parcialmente (Ce^{4+}/Ce^{3+}) e alta mobilidade de oxigênio, o que favorece a formação de espécies de carbonato (CO_3^{2-}) (VAN et al., 2020).

Por conseguinte, a mistura de ZrO_2 e CeO_2 favorece a formação de sítios moderados, visto que a presença do óxido de cério inibe a formação de sítios básicos fortes, ao contrário do que seria esperado se houvesse apenas óxido de zircônio.

Zhang e colaboradores sintetizaram Ni/xMg-SBA-15 ($x = 0, 2, 5, 8$ e 15) e observaram que o suporte SBA-15 apresentou sítios predominantemente fracos quando $x = 0$. Entretanto, com a adição de Mg sobre o suporte, os picos aumentaram suas intensidades e deslocaram-se para temperaturas mais altas, favorecendo a presença de sítios moderados. Ao aumentar a massa de magnésio, aumentou-se gradativamente a área do pico em temperaturas mais altas, confirmando que a presença do magnésio aumenta a basicidade do suporte (ZHANG et al., 2013).

A adição de promotores básicos sobre o suporte aumenta a basicidade do catalisador. O aumento moderado de basicidade é interessante para a TRM, pois a maior afinidade, pode aumentar a adsorção do CO_2 e afetar a estabilidade do catalisador e a conversão de dióxido de carbono durante a reação. Isso ocorre pois o aumento da basicidade favorece a

adsorção e dessorção desse gás, suprimindo o acúmulo de coque na superfície do catalisador, retardando a sua desativação. Entretanto, a basicidade excessiva do catalisador pode ser prejudicial à atividade catalítica, visto que os sítios muito fortes podem prender a molécula de CO₂ impedindo-a de gaseificar o carbono depositado na superfície do material, e por consequência, desativar o catalisador (DEBEK et al., 2017). Além disso, esse efeito pode ser agravado com a ocorrência da equação de Boudouard, intensificando a deposição de carbono na superfície do catalisador (CHONG; TEH; SETIABUDI, 2019). Dessa maneira, o catalisador Ni/CeZr/SBA-15 tende a ser o mais favorável dos catalisadores estudados a ser aplicado a reações com CO₂, devido à sua basicidade moderada.

5.2.8 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

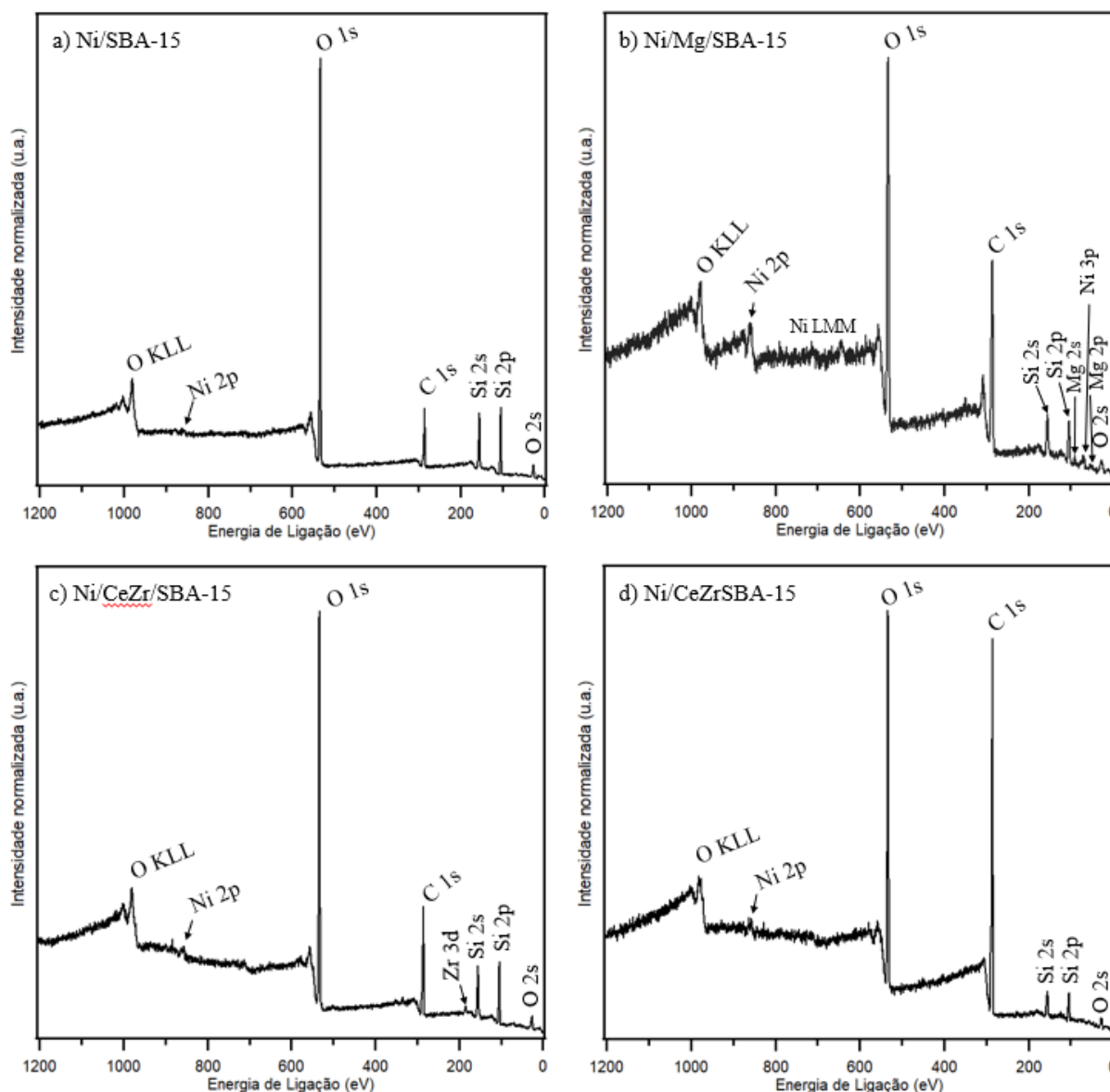
Testes preliminares de reação mostraram que os catalisadores Ni/SBA-15, Ni/CeZr/SBA-15 e Ni/Mg/SBA-15 foram os melhores para conversão dos reagentes e seletividade aos produtos. Por isso, esses três materiais foram escolhidos para a análises de XPS. Além deles, foi escolhido o Ni/CeZr-SBA-15 a fim de compreender a diferença entre os processos de impregnação e inserção desses promotores na superfície da SBA-15.

Na Figura 39 são apresentados os espectros de XPS de ampla varredura, em baixa resolução, das amostras Ni/SBA-15 (a), Ni/Mg/SBA-15 (b), Ni/CeZr/SBA-15 (c) e Ni/CeZr-SBA-15 (d). É possível observar os picos relativos aos níveis Si 2s, Si 2p, C 1s, O 1s, O 2s e Ni 2p em todas as amostras. Nas amostras contendo cério e zircônio não foi possível distinguir os picos referentes ao Ce 3d do ruído de fundo. Além disso, apenas na amostra Ni/CeZr/SBA-15 foi identificado pico referente ao nível Zr 3d. Já na amostra Ni/Mg/SBA-15, como esperado, foi observado a presença dos picos de magnésio 2s e 2p. Adicionalmente, alguns picos de transição *Auger* também são identificados na figura.

Os espectros “*survey*” foram plotados com a intensidade normalizada para identificar qualitativamente a proporção entre os elementos na superfície dos materiais. O elemento mais abundante qualitativamente na superfície de todas as amostras foi o oxigênio. Porém na amostra Ni/CeZrSBA-15 o pico de C 1s teve quase a mesma intensidade relativa, mostrando uma grande quantidade desse elemento na superfície analisada. Essa mesma amostra possui os picos de energia de ligação Si 2p e Si 2s menos intensos das quatro amostras, sugerindo que a amostra recém calcinada possui menos sílica exposta na superfície nessa condição. Isso reforça a importância de um tratamento térmico com hidrogênio antes da reação não apenas para reduzir os metais ativos na reação de TRM, mas também para limpeza de

possíveis contaminações de carbono. Outro ponto que chama atenção na Figura 39 é a intensidade relativa do Ni 2p na amostra Ni/Mg/SBA-15, que é tão mais intensa que é possível observar os *Auger* do níquel LMM, sugerindo a existência de uma maior quantidade de NiO na superfície dessa amostra.

Figura 39 - Espectros de ampla varredura das amostras Ni/SBA-15 (a), Ni/Mg/SBA-15 (b), Ni/CeZr/SBA-15 (c) e Ni/CeZrSBA-15 (d).



Fonte: Arquivo Pessoal.

Os espectros de fotoemissão na região do Ce 3d e Zr 3d das amostras Ni/CeZr/SBA-15 e Ni/CeZrSBA-15 estão apresentados na Figura 40a e 40b, respectivamente. A amostra contendo cério e zircônio incorporados na SBA-15 não apresentou picos de fotoemissão para nenhum desses elementos. O pequeno pico observado no espectro do Ce 3d é referente ao pico

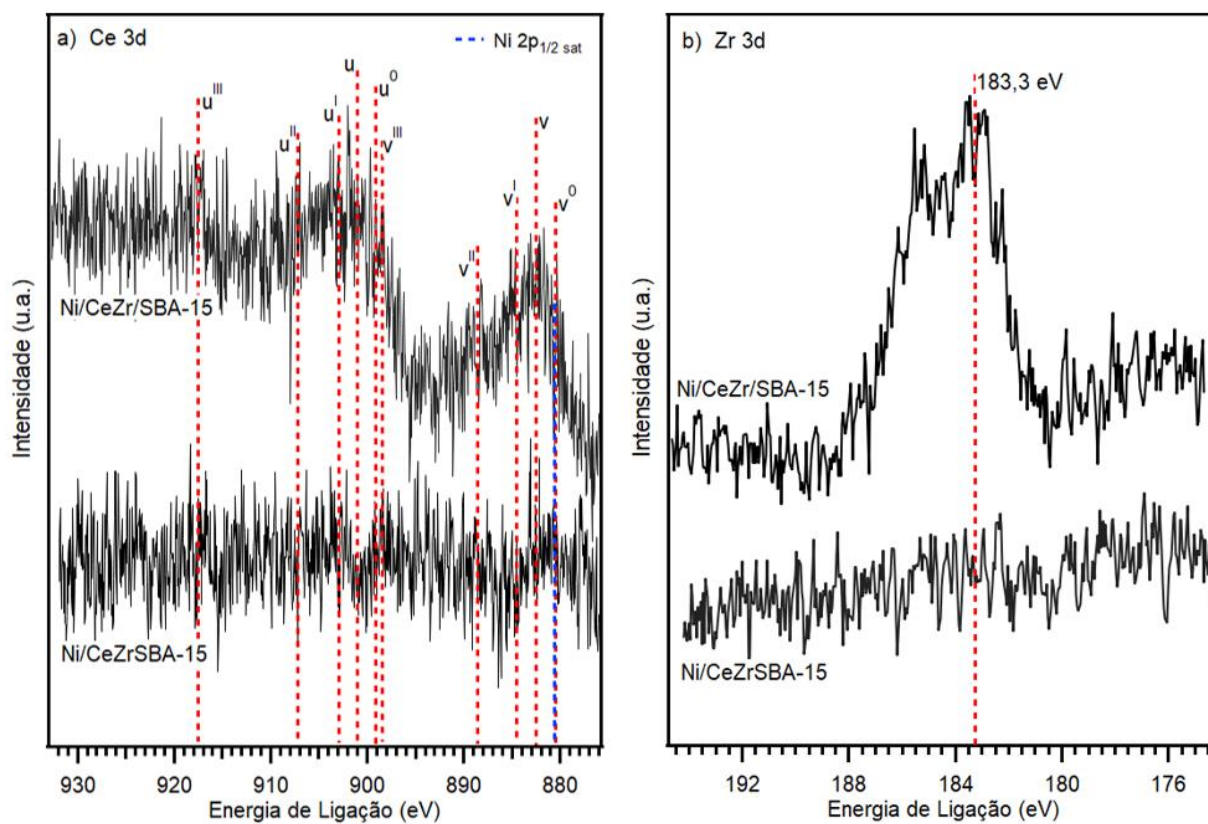
satélite do nível degenerado $2p_{1/2}$ do NiO (MANSOUR, 1994). Entretanto, segundo as análises de FRX e EDS, essa amostra possui quantidade significativas de zircônio, sendo os valores encontrados de 3 e 9 % respectivamente. Dessa maneira, pode se constatar que o zircônio se encontra no interior do suporte e não na superfície do material.

Apesar da amostra contendo cério e zircônio impregnados na SBA-15 apresentar um fraco sinal na região do Ce 3d (Figura 40-a), devido a pequena quantidade de cério na superfície do material, ainda assim é possível observar o perfil característico de uma mistura entre cério $3+$ e $4+$. As energias de ligação referentes ao Ce^{4+} estão representadas pelos símbolos v , v^{II} e v^{III} e respectivos u , u^{II} , u^{III} . O pico com a energia de ligação mais alta, v^{III} (898,2 eV) corresponde ao estado final $Ce\ 3d^9\ 4f^0\ O\ 2p^6$. Os múltiplos com menor energia de ligação v (882,6 eV) e v^{II} (888,6 eV) são devidos ao processo de *shake down* e correspondem aos estados finais $Ce\ 3d^9\ 4f^2\ O\ 2p^4$ e $Ce\ 3d^9\ 4f^1\ O\ 2p^5$, respectivamente. Já as energias de ligação referentes ao Ce^{3+} estão representadas pelos símbolos v^0 (880,5 eV) e v^I (884,6 eV) e respectivos u^0 e u^I . Esses duetos correspondem aos estados finais $Ce\ 3d^9\ 4f^1\ O\ 2p^6$ e $Ce\ 3d^9\ 4f^2\ O\ 2p^5$, respectivamente (ARTIGLIA et al., 2017; BURROUGHS et al., 1976; HUGHES et al., 1995). Os rótulos seguem a convenção estabelecida por Burroughs e colaboradores; u e v referem-se aos componentes de órbita $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$, respectivamente.

A energia de ligação do pico de fotoemissão no nível degenerado $3d_{5/2}$ do ZrO_2 é característica como sendo 182,4 eV (SABBAGHI; LAM; HU, 2015; TANG et al., 2012; XIA et al., 2007). Entretanto, energia de ligação de 183,3 eV foi encontrada na amostra Ni/CeZr/SBA-15 (Figura 40-b), indicando a presença de uma espécie de Zr diferente da zircônia pura. Essa mudança na posição para mais alta energia de ligação do Zr $3d_{5/2}$ está relacionado com a mudança no número de coordenação da zircônia devido à formação de ligações Si-O-Zr: atribuído a maior eletronegatividade do átomo de Si quando comparado ao átomo de Zr (MÁRQUEZ-ALVAREZ et al., 1993; TANG et al., 2012).

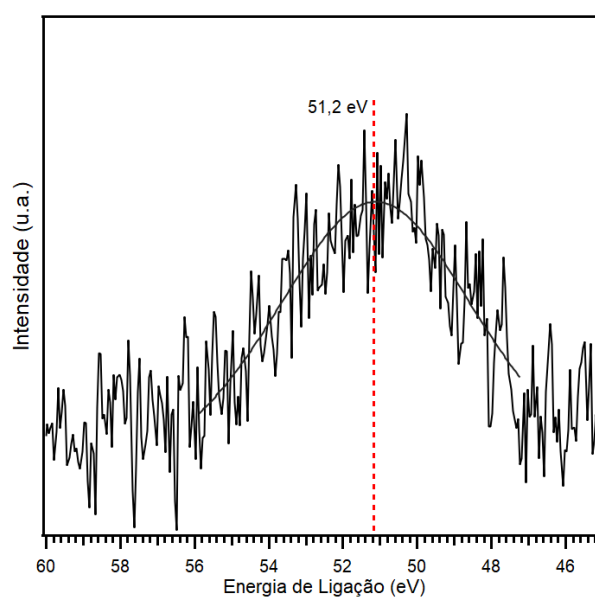
A Figura 41 mostra o espectro de fotoemissão na região do Mg 2p o qual está centrado no valor de 51,2 eV. Segundo a literatura, esse valor é normalmente obtido pela mistura de óxido, hidróxido e carbonato de magnésio (ASWAL et al., 2002; FELIY et al., 2009; SANTAMARIA et al., 2007). Os dois últimos compostos são, provavelmente, os maiores contribuidores para o pico, visto que a superfície do MgO é altamente reativa à umidade atmosférica e à dióxido de carbono (ASWAL et al., 2002; FOURNIER; MARCUS; OLEFJORD, 2002).

Figura 40 - Espectros de fotoemissão nas regiões do Ce 3d (a) e Zr 3d (b) das amostras Ni/CeZr/SBA-15 e Ni/CeZrSBA-15



Fonte: Arquivo Pessoal.

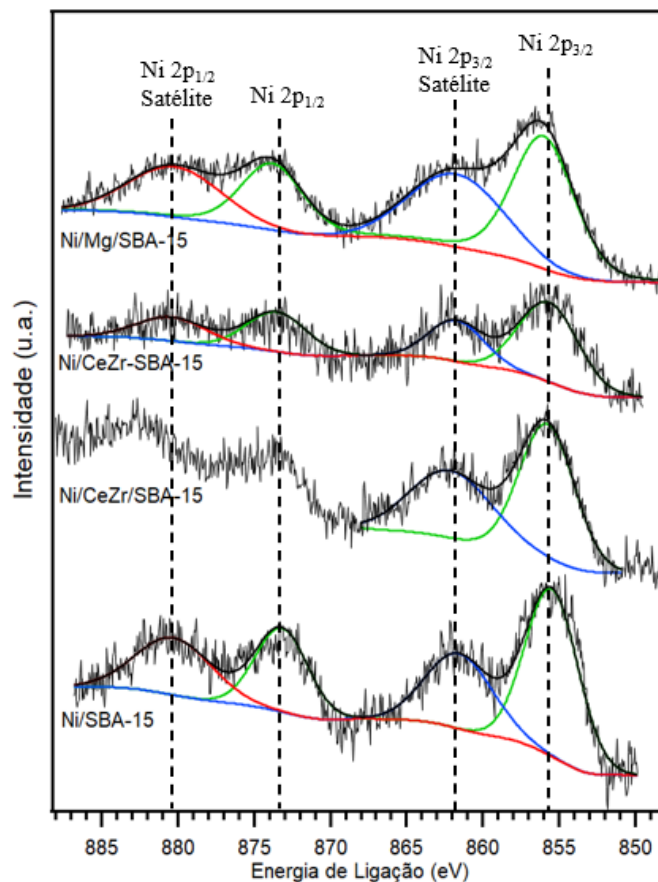
Figura 41 - Espectro de fotoemissão na região do Mg 2p da amostra Ni/Mg/SBA-15.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A energia de ligação do pico de fotoemissão principal do Ni 2p_{3/2} das amostras Ni/SBA-15, Ni/CeZr/SBA-15, Ni/CeZrSBA-15 e Ni/Mg/SBA-15 foi centrado, respectivamente, em 855,5, 855,8, 855,8 e 856 eV, como pode ser observado na Figura 42. No NiO puro a energia de ligação desse pico é normalmente encontrado na literatura entre 853 e 854,5 eV (LI et al., 2014; LU et al., 2015; SABBAGHI; LAM; HU, 2015; SÁPI et al., 2018). Entretanto, o óxido de níquel suportado em sílica é comumente encontrado em energias de ligação maiores, variando de 855,4 a 856,9 eV (CAO et al., 2014; DAOURA et al., 2021; LI et al., 2014; LU et al., 2015; SABBAGHI; LAM; HU, 2015; UNGUREANU et al., 2013; YANG et al., 2016). O espectro do níquel em energias maiores ocorre devido à forte interação entre o óxido de níquel e a sílica, quanto mais forte for a interação entre os dois maior será o deslocamento para energias de ligação mais altas (DAOURA et al., 2021; LU et al., 2015; SABBAGHI; LAM; HU, 2015). A adição de cério e zircônio tanto pelo método de impregnação quanto de incorporação promoveram o mesmo deslocamento do espectro do óxido de níquel para mais altas energias do que quando comparado com o óxido suportado na SBA-15 pura. Esse deslocamento foi ainda maior para a amostra contendo magnésio como promotor, o que era esperado visto que na análise de TPR (Figura 36), esta amostra apresentou interação mais forte com o níquel. Posto que esse deslocamento está relacionado com a força da interação entre níquel e suporte, é plausível admitir que o catalisador Ni/Mg/SBA-15 é o que apresenta essa interação mais forte, seguido pelas duas amostras contendo cério e zircônio, e por último a amostra Ni/SBA-15. Ademais, na amostra Ni/CeZr/SBA-15 não foi possível realizar a deconvolução da região do Ni 2p_{1/2} devido a sobreposição com a região do Ce 3d_{5/2}.

Figura 42 - Espectros de fotoemissão e deconvolução na região do Ni 2p das amostras Ni/SBA-15, Ni/CeZr/SBA-15, Ni/CeZrSBA-15 e Ni/Mg/SBA-15.

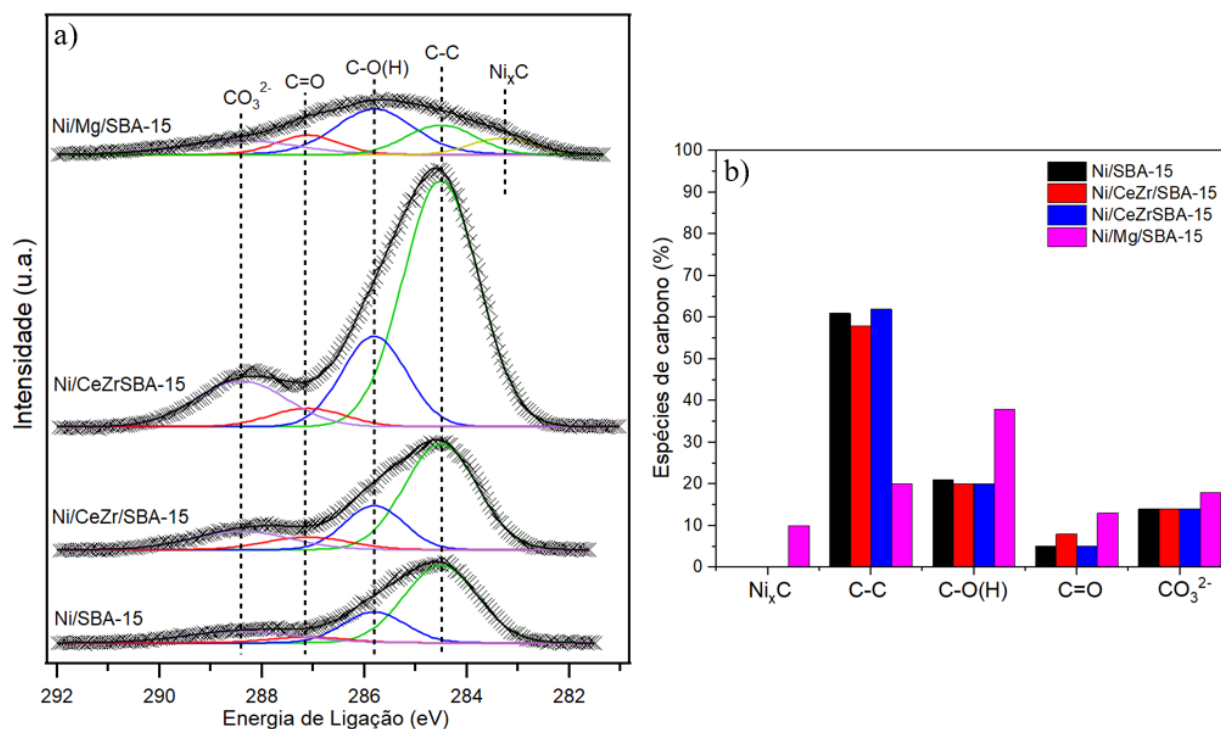


Fonte: Arquivo Pessoal.

Os espectros de alta resolução na região do C 1s das amostras Ni/SBA-15, Ni/CeZr/SBA-15, Ni/CeZrSBA-15 e Ni/Mg/SBA-15 estão apresentados na Figura 43-a. Todas as amostras apresentaram contaminação por “*adventitious carbon*”, ou seja, C-C em 284,5 eV (GAXIOLA et al., 2018; SABBAGHI; LAM; HU, 2015; WANG et al., 2011b). Além dessa espécie de carbono, também foram encontradas em todas as amostras C-O(H), C=O e CO_3^{2-} nas energias de ligação 285,8, 287,1 e 288,4 eV, respectivamente (ARTEAGA et al., 2019; LI et al., 2019; THEOFANIDIS et al., 2016). Apesar das intensidades dos picos de carbono serem diferentes para as amostras Ni/SBA-15, Ni/CeZr/SBA-15 e Ni/CeZrSBA-15, a proporção entre os tipos de carbono na superficial desses três materiais se manteve a mesma, como por ser observado na Figura 43-b. Ao contrário dessas amostras, Ni/Mg/SBA-15 apresentou concentração muito maiores das espécies C-O(H), C=O e CO_3^{2-} . Como já foi citado anteriormente, isso se deve ao fato de o óxido de magnésio reagir facilmente com a vapor d’água e dióxido de carbono do ar atmosférico. Ademais, provavelmente pelo mesmo motivo, essa

amostra também apresentou um componente adicional em 283,3 eV sendo relativo ao carboneto de níquel (KOVÁCS; BERTÓTI; RADNÓCZI, 2008; LIU et al., 2015).

Figura 43 – Espectros de fotoemissão e deconvolução na região do C 1s (a) e a concentração de cada espécie de carbono na superfície (b) das amostras Ni/SBA-15, Ni/CeZr/SBA-15, Ni/CeZrSBA-15 e Ni/Mg/SBA-15.

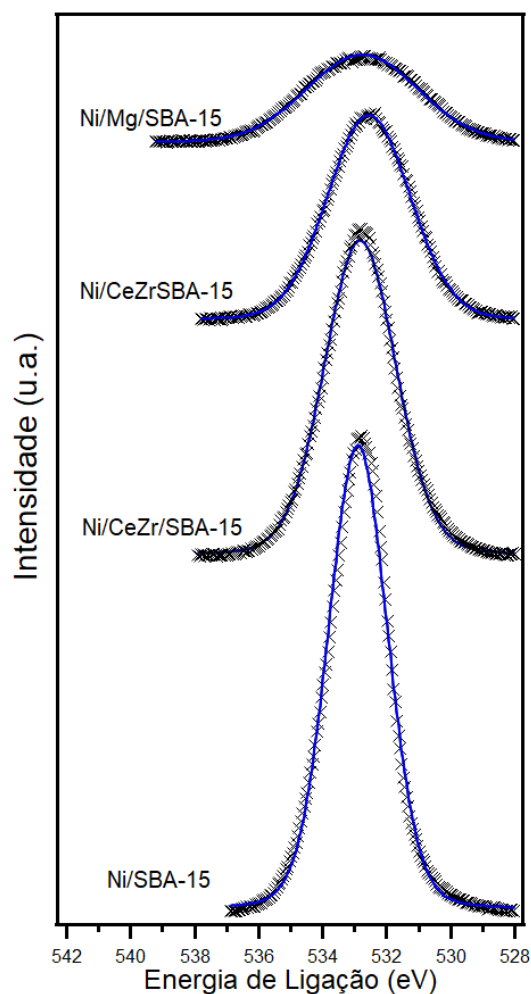


Fonte: Arquivo Pessoal.

A energia de ligação do oxigênio referente a SBA-15 é comumente encontrada na literatura na faixa de 532,8 a 533,1 eV (HERNÁNDEZ-MORALES et al., 2012; HESS; TZOLOVA-MÜLLER; HERBERT, 2007; LUAN et al., 1999). As amostras Ni/SBA-15, Ni/CeZr/SBA-15, Ni/CeZrSBA-15 e Ni/Mg/SBA-15 apresentaram apenas um pico simétrico na região do O 1s (Figura 44) centrados nos valores 532,9, 532,8, 532,6 e 532,8, respectivamente. A amostra Ni/CeZrSBA-15 possui um deslocamento para energia de ligação menor do que da SBA-15, provavelmente, devido à grande quantidade de compostos carbonáceos encontrados nessa amostra. No entanto, apesar de todas as amostras apresentarem apenas um pico simétrico, a largura à meia altura (FWHM) é um forte indicativo de que outras espécies de oxigênio além da SBA-15 estão contribuindo para formação deste pico (LI et al., 2014). Visto que foram identificados compostos carbonáceos contendo oxigênio em todas as amostras, pode-se relacionar o aumento da largura com o aumento da quantidade dessas espécies. Especialmente, a amostra Ni/Mg/SBA-15 que apresentou proporção maior desses

elementos, principalmente de espécies hidroxilas as quais são normalmente encontradas na região de 532,5 eV (FOTEA; CALLAWAY; ALEXANDER, 2006; JIANG et al., 2020). Todavia, as ligações entre Ni-O, Zr-O, Ce-O e Mg-O, possivelmente também contribuem para a forma desse pico, mesmo que de maneira mais branda.

Figura 44 - Espectros de fotoemissão na região do O 1s das amostras Ni/SBA-15, Ni/CeZr/SBA-15, Ni/CeZrSBA-15 e Ni/Mg/SBA-15.

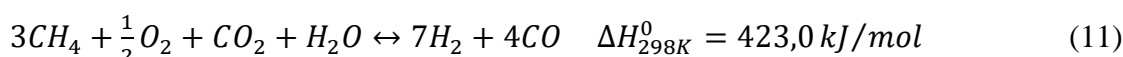
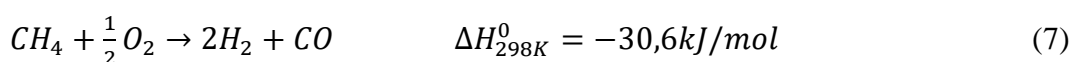
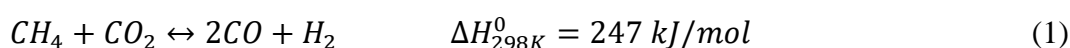


Fonte: Arquivo Pessoal.

5.3 TESTES REACIONAIS

5.3.1 Testes reacionais com a Tri-reforma do Metano (TRM)

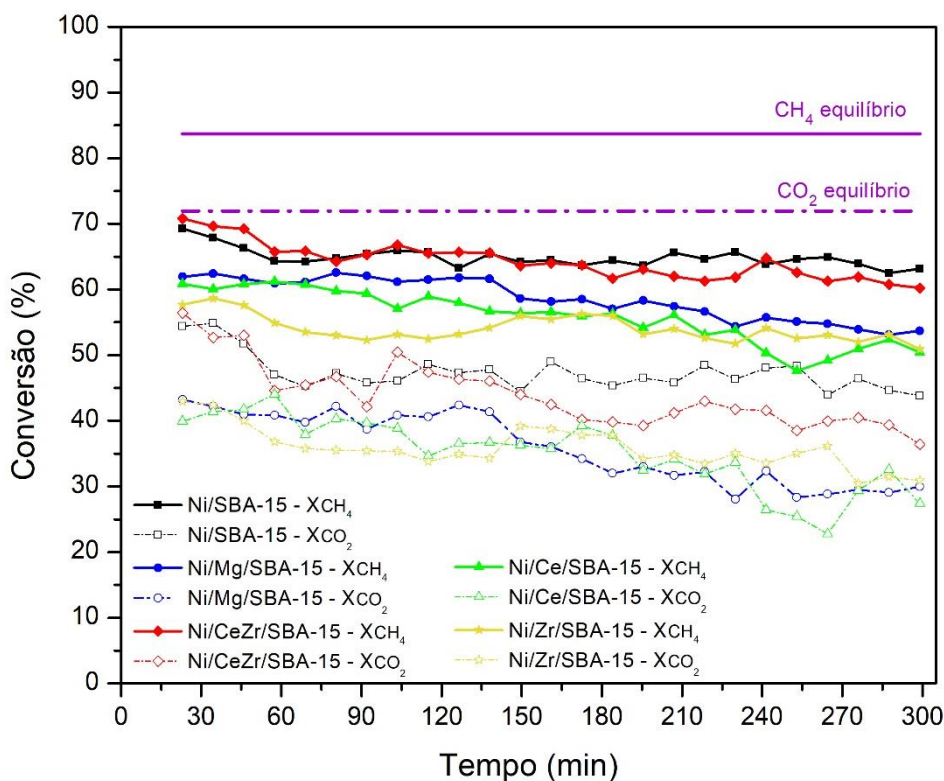
Nos testes catalíticos considerou-se a possibilidade de ocorrência das três principais reações da Tri-Reforma do Metano (reação 11), Reforma a Seco (RSM), Reforma a Vapor (RVM) e Oxidação Parcial (OPM), reações (1), (5) e (7) respectivamente.



Os catalisadores foram submetidos à reação de tri-reforma do metano à temperatura de 750°C com uma alimentação dos reagentes seguindo a proporção estequiométrica da TRM: 3CH₄:1CO₂:1H₂O:0,5O₂. Nessas condições, as conversões, razão H₂/CO e rendimentos no equilíbrio termodinâmico foram calculadas usando o algoritmo de minimização de energia livre de Gibbs no software HSC Chemistry 6.0, sendo encontrado, os valores de 83,7% e 71,9% para as conversões de CH₄ e CO₂, respectivamente, 1,74 para a razão de produtos H₂/CO e 82,0% e 82,6% para rendimento de H₂ e CO, respectivamente. Vale ressaltar que, para todos os catalisadores, a conversão de O₂ foi completa devido à afinidade de reagente com os sítios ativos.

5.3.1.1 Catalisadores impregnados

A Figura 45 apresenta os desempenhos dos catalisadores impregnados em termos de conversão dos reagentes, metano e dióxido de carbono, a 750 °C, com alimentação de reagentes seguindo a estequiometria da TRM (equação 11).

Figura 45 - Conversões de CH₄ e CO₂ dos catalisadores impregnados durante a TRM a 750°C.

Fonte: Arquivo pessoal.

Nesta figura, observa-se que com o catalisador promovido com óxidos de cério e zircônio obteve-se conversões de metano similares ao catalisador não promovido, Ni/SBA-15, com média de 65% e 64% para os catalisadores Ni/SBA-15 e Ni/CeZr/SBA-15, respectivamente. Entretanto, para conversão de dióxido de carbono, os dois catalisadores se mantiveram com conversões equivalentes nos primeiros 150 min. Depois desse tempo decorrido, nota-se um declínio da curva do catalisador promovido com (CeZr)O₂. A conversão média de dióxido de carbono para Ni/SBA-15 foi de 47%, já para a amostra Ni/CeZr/SBA-15 a conversão inicial foi de 44% com decréscimo a 31% ao final do teste de estabilidade de curta duração.

Os catalisadores Ni/Ce/SBA-15 e Ni/Zr/SBA-15 apresentaram os piores resultados de conversão de metano dentre os catalisadores impregnados estudados. Suas conversões se mantêm-se dentro da faixa de 55% e 60% em relação ao metano alimentado no reator. Já com relação à conversão do dióxido de carbono, ambos exibem curvas semelhantes, em torno de 40% do CO₂ alimentado nos primeiros 150 min de reação. Com o passar do tempo observa-se uma queda na eficiência nesses materiais, onde apenas 30% do dióxido de carbono foi convertido ao atingir 300 min de reação, representando uma perda de 25% da atividade catalítica para esse reagente.

Entretanto, quando se adiciona simultaneamente os promotores CeO_2 e ZrO_2 no mesmo catalisador, verifica-se uma melhora nas conversões do metano e do dióxido de carbono, conforme apresentado na Figura 45. As curvas de conversão para o catalisador Ni/CeZr/SBA-15 permanecem acima das curvas dos catalisadores promovidos com esses óxidos em separado, exibindo conversões similares ao catalisador Ni/SBA-15, como mencionado anteriormente, indicando que adição simultânea de íons Ce e Zr promove a habilidade de armazenamento e liberação de oxigênio na superfície do material, facilitando assim a adsorção dos reagentes e, por consequência, melhor conversão (NAGAI et al., 2002; WALKER et al., 2012).

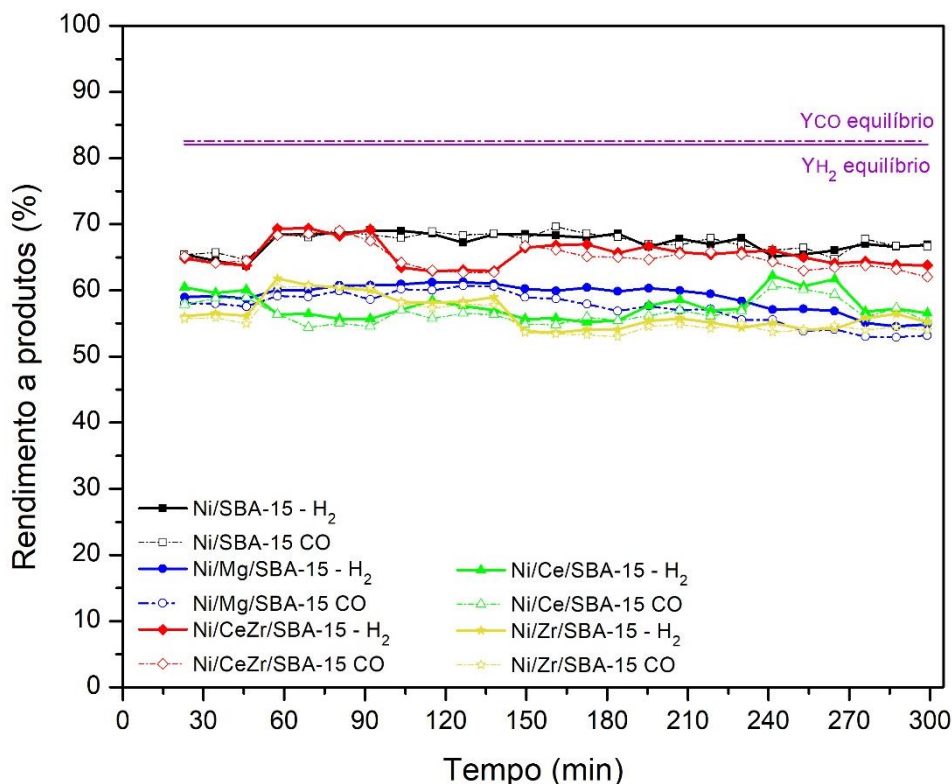
O catalisador promovido com óxido de magnésio apresentou resultados de conversão, em média, de 59% para o metano e 36% para o dióxido de carbono. Observa-se que as duas curvas de conversão apresentam uma pequena desativação com o passar do tempo. Essa queda indica que o catalisador pode estar perdendo atividade por sinterização e/ou por deposição de carbono em sua superfície.

A Figura 46 apresenta os resultados de rendimentos de H_2 e CO para os catalisadores impregnados, testados na TRM a 750 °C. Nota-se que ambas as curvas de rendimento, para o mesmo catalisador, praticamente se sobrepõem, de tal forma que a média de rendimento a H_2 e a CO mantiveram-se iguais para todos os catalisadores. Visto que no equilíbrio termodinâmico o rendimento a H_2 é muito próximo do rendimento a CO, com 82,0% e 82,6%, respectivamente, nota-se que todos os catalisadores acompanham essa tendência.

Assim como as conversões, os melhores resultados de rendimento aos produtos são dos catalisadores Ni/SBA-15 e Ni/CeZr/SBA-15, com rendimento médio de 67% e 65%, respectivamente, para ambos os produtos. O Ni/Mg/SBA-15 apresenta resultados intermediários com uma média de rendimento aos produtos de 59%, seguido dos Ni/Ce/SBA-15 e Ni/Zr/SBA-15 que proporcionam rendimento aos produtos de 57% e 56%, respectivamente.

Vale ressaltar que a razão de rendimento H_2/CO não é igual à razão molar de produto H_2/CO . A literatura utiliza da razão molar de produtos para determinar a qualidade do gás de síntese produzido (ANCHIETA; ASSAF; ASSAF, 2019; LINO et al., 2020; PINO et al., 2011; SOLOV'EV et al., 2012; SONG; PAN, 2004; ZHAO et al., 2018). Visto isso, esta tese adota como forma de cálculo a razão molar dos produtos H_2/CO .

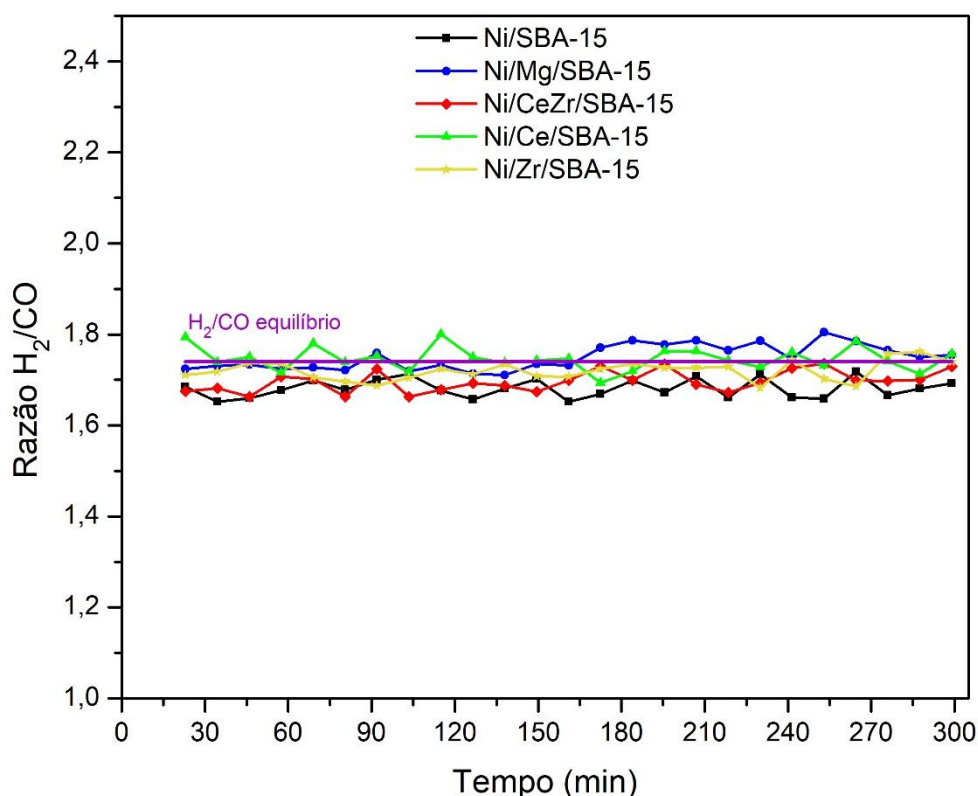
Figura 46 - Rendimento de H₂ e CO catalisadores impregnados durante a TRM a 750°C.



Fonte: Arquivo pessoal.

A relação H₂/CO obtida pela razão molar dos produtos depende principalmente das conversões de CO₂ e H₂O, de tal forma que, se for convertido mais H₂O do que CO₂, a razão aos produtos será maior e vice-versa. Sendo assim, a razão H₂/CO é um bom indicador para comparar a capacidade de diferentes catalisadores em converter CO₂ na presença de água (SONG; PAN, 2004).

A Figura 47 exhibe as curvas das razões molares entre hidrogênio e monóxido de carbono obtidas com os catalisadores impregnados. É possível observar claramente que são próximas umas das outras, com valor médio em torno de 1,7%. Esse resultado é muito próximo da razão molar entre os produtos quando se leva em consideração a estequiometria da reação de TRM que é 1,75 e do equilíbrio termodinâmico para as condições nas quais foram realizadas as reações, que é 1,74. Essa razão de produtos é adequada para aplicar nos processos de GTL, visto que Chiodini e colaboradores relatam que os melhores resultados para uma reação direta de Fisher-Tropsch, com objetivo de produzir de combustíveis sintéticos, implica no uso de uma razão molar H₂/CO próximos a 2. Razões mais baixas, próximas de 1, reduzem o rendimento da reação e aumentam a deposição de carbono. Todavia, se o H₂ estiver em excesso, os principais produtos passam a ser metano e hidrocarbonetos de cadeia curta (CHIODINI et al., 2017)

Figura 47 - Razão H_2/CO catalisadores impregnados durante a TRM.

Fonte: Arquivo pessoal.

O catalisador Ni/SBA-15 apresenta a menor da razão H_2/CO , igual a 1,68. Já os catalisadores Ni/Ce/SBA-15 e Ni/Mg/SBA-15 fornecem a maior razão dentre os catalisadores, com valor médio de 1,74. Os compostos Ni/CeZr/SBA-15 e Ni/Zr/SBA-15 apresentam resultados intermediários a esses, com uma média de 1,70 e 1,72, respectivamente. Verifica-se a que alguns pontos aparecem acima da curva de equilíbrio termodinâmico. Isso acontece visto as imprecisões dos resultados experimentais.

Segundo Walker e colaboradores, ao adicionar óxidos básicos ao Ni, os catalisadores resultantes intensificam a adsorção de CO_2 e H_2O . Isso pode ser atribuído à baixa concentração de sítios ácidos de Lewis e o aumento das vacâncias de oxigênio em razão da introdução desses óxidos na composição do catalisador. Entretanto, esses reagentes competem pelos mesmos sítios ativos. Dessa forma, com favorecimento da conversão de CO_2 pode diminuir a produção de H_2 (WALKER et al., 2012). Entretanto, há casos, conforme observado por Dębek e colaboradores (2017), em que os catalisadores que apresentam uma grande concentração de sítios básicos fortes pode dificultar a reação do dióxido de carbono com o metano, uma vez que esses sítios adsorvem fortemente a molécula de CO_2 . Uma vez que essas moléculas se tornam indisponíveis, pode-se favorecer a deposição do carbono, por

decomposição do CO₂ (DEBEK et al., 2017). Quando isso ocorre, é observado o aumento da razão H₂/CO e o acúmulo de carbono na superfície do catalisador.

Relacionando os dados de reação com os obtidos pela análise de TPD-CO₂, verifica-se que o catalisador Ni/SBA-15 possui a menor quantidade de sítios básicos, seguido do Ni/CeZr/SBA-15 com uma quantidade intermediária, além disso apresentaram a predominância de sítios básicos moderados. Entretanto, o Ni/Mg/SBA-15 além de exibir o maior número de sítios básicos, apresentou uma porcentagem maior de sítios básicos fortes. Infere-se assim que o catalisador com menor quantidade de sítios básicos apresenta uma razão H₂/CO menor, o que sugere que os sítios básicos fortes na superfície do catalisador podem estar adsorvendo fortemente o CO₂ em sua superfície, impedindo-o de reagir, o que provavelmente ocasionará a formação de carbono em sua superfície.

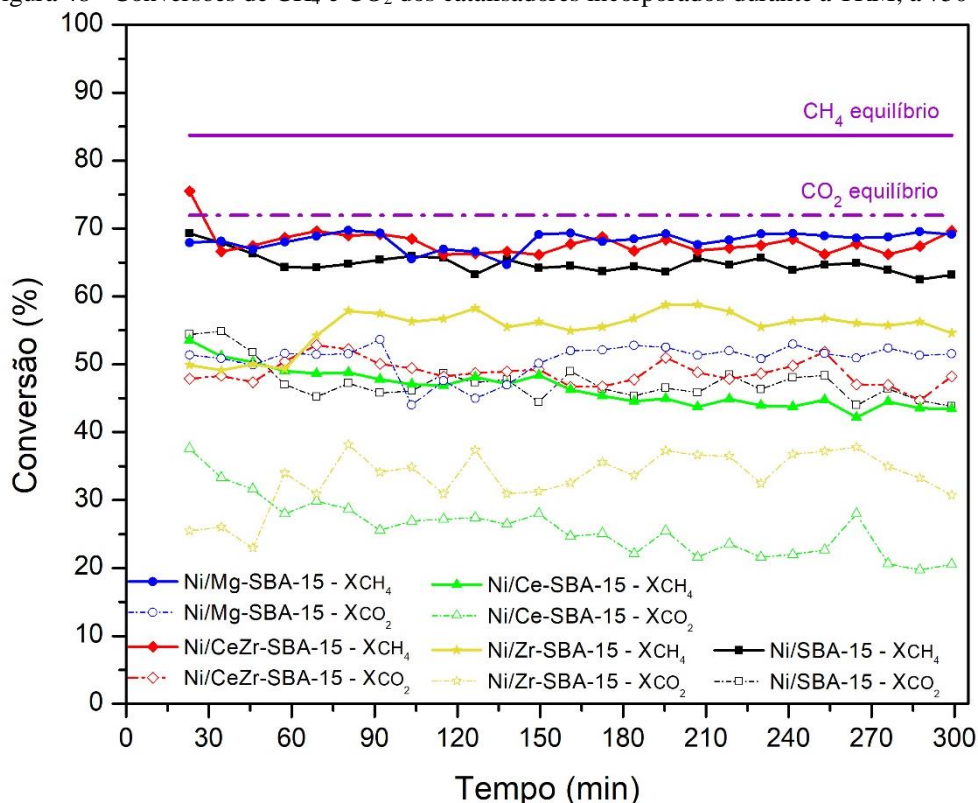
5.3.1.2 Catalisadores incorporados

A Figura 48 apresenta as curvas de conversão do metano e dióxido de carbono obtidas com os catalisadores incorporados aplicados à tri-reforma do metano. Verifica-se que os catalisadores Ni/Mg-SBA-15 e Ni/CeZr-SBA-15 apresentam conversões de metano muito similares, com média em torno de 69% para ambos. Esse valor está ligeiramente acima da curva de conversão do catalisador Ni/SBA-15, com conversão em torno de 63%. Ademais, essas curvas não apresentam uma queda significativa de conversão no decorrer dos 300 min de reação, o que mostra estabilidade nesses dois catalisadores, nessas condições reacionais.

Ao analisar a conversão de CO₂ para esses dois catalisadores, observa-se que as curvas se mantêm similares durante os primeiros 150 min, com uma média de conversão variando entre 47% e 50%. Entretanto, após esse período, a curva de conversão do Ni/Mg-SBA-15 permanece ligeiramente acima da curva do Ni/CeZr-SBA-15, em cerca de 51% para o primeiro e entre 44% e 49% para o segundo.

O Ni/Zr-SBA-15 exibe um comportamento intermediário dentre os catalisadores com promotores incorporados. Observa-se na primeira hora de reação conversão de metano um pouco mais baixa, cerca de 49%. Entretanto, após esse período, verifica-se um aumento nesta conversão, que se manteve estável entre 55 e 58% durante todo o tempo restante do experimento. Já no que se diz respeito ao dióxido de carbono, o catalisador apresentou conversão de 25% nos primeiros 45 min, sendo este o menor valor encontrado dentre todos os materiais desse trabalho. Depois desse tempo a conversão melhorou, permanecendo em uma faixa entre 31% e 37% no decorrer dos 300 min de reação.

Figura 48 - Conversões de CH₄ e CO₂ dos catalisadores incorporados durante a TRM, a 750°C.



Fonte: Arquivo pessoal.

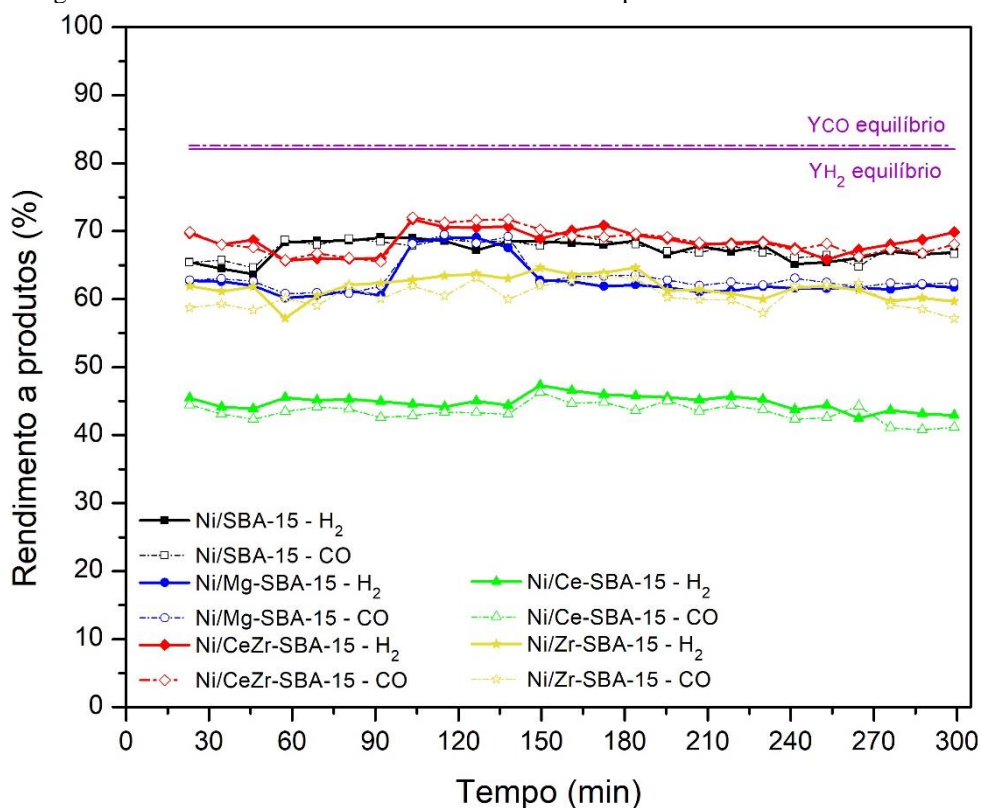
O catalisador Ni/Ce-SBA-15 apresenta o pior desempenho de conversão dentre os catalisadores com promotores incorporados, sofrendo queda de conversão para ambos reagentes com o passar do tempo. A conversão do metano no início da reação foi de 54 % e ao final de 43 %. Já a conversão inicial de dióxido de carbono foi de 38 % e ao final da reação de 21 %. Isso reflete a desativação do catalisador com o passar do tempo.

Os resultados das análises de FRX e EDS indicam que a inserção de Mg e Ce como promotores nos catalisadores Ni/Ce-SBA-15, Ni/CeZr-SBA-15 e Ni/Mg-SBA-15 foi extremamente baixa. Todavia, em cada um destes materiais, observa-se um comportamento diferente quando aplicados à TRM. O material Ni/Ce-SBA-15, com baixo teor real de promotor apresentou as menores conversões, tanto de CH₄ quanto de CO₂. Já os catalisadores Ni/CeZr-SBA-15 e Ni/Mg-SBA-15 apresentaram os melhores resultados de conversão para ambos reagentes.

As curvas de rendimento aos produtos, para os catalisadores incorporados submetidos a TRM, estão representadas na Figura 49. Em consonância com os resultados de rendimento aos produtos observados com os catalisadores cujos promotores foram impregnados, as curvas de rendimento a H₂ e a CO, para cada um dos catalisadores, são

praticamente sobrepostas, indicando que os rendimentos são praticamente os mesmos para cada um dos catalisadores estudados e que a conversão de CO_2 foi favorecida e a conversão de H_2O desfavorecida.

Figura 49 - Rendimento de H_2 e CO catalisadores incorporados durante a TRM a 750°C .



Fonte: Arquivo pessoal.

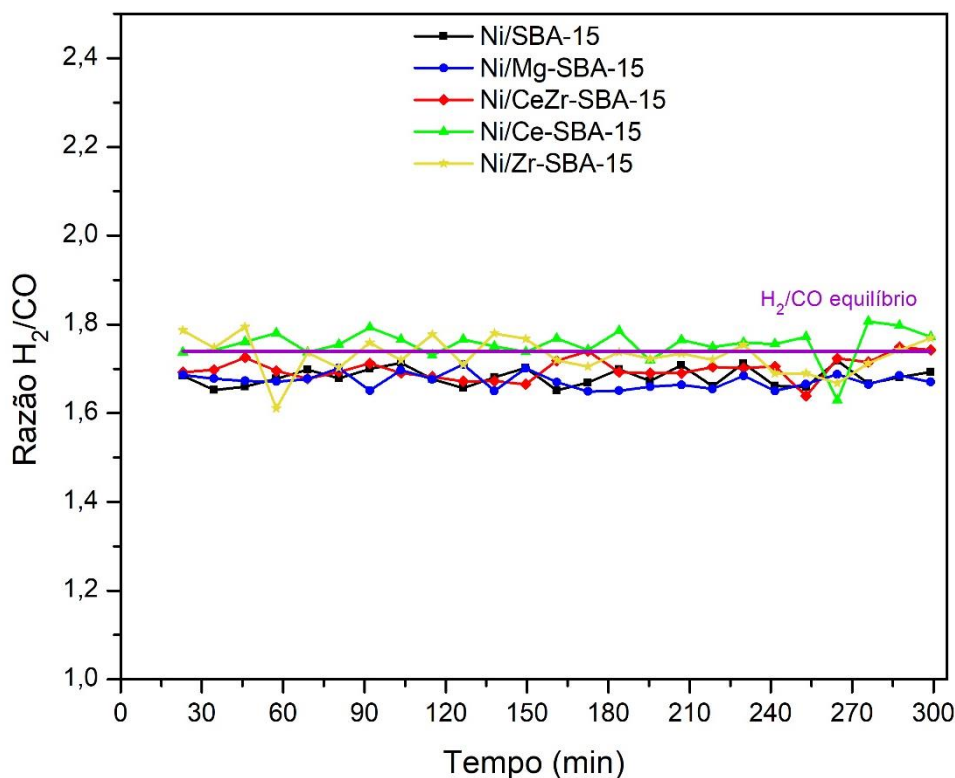
Os catalisadores Ni/CeZr-SBA-15 e Ni/SBA-15 mostraram os melhores resultados de rendimento aos produtos, mantendo-se estáveis nos 300 min nos de reação. Ambos os catalisadores apresentaram, em média, 70% de rendimento a hidrogênio e a monóxido de carbono.

Os catalisadores Ni/Mg-SBA-15 e Ni/Zr-SBA-15 exibiram resultados intermediários de rendimento aos produtos. Esses materiais, permaneceram estáveis do início da reação até o final dos 300 min, com uma média de 61% de rendimento para ambos os produtos. Já o Ni/Ce-SBA-15 que apresentou as piores conversões, com rendimento aos produtos em torno de 45% durante os 300 min de reação.

Na Figura 50 são apresentadas as curvas da razão molar H_2/CO dos catalisadores incorporados quando submetidos à TRM. Os catalisadores Ni/SBA-15 e Ni/Mg-SBA-15 apresentam as menores razões H_2/CO , sendo 1,68 e 1,67, respectivamente. Entretanto o Ni/Ce-

SBA-15 aparece com maior razão dentre os catalisadores, com um valor, em média, igual a 1,75. Seguindo os resultados obtidos pelos materiais impregnados, os compostos Ni/CeZr-SBA-15 e Ni/Zr-SBA-15 apresentam resultados intermediários a esses, com 1,70 e 1,73, respectivamente.

Figura 50 - Razão H_2/CO dos catalisadores incorporados durante a TRM.



Fonte: Arquivo pessoal.

É observado que os materiais incorporados seguiram a mesma tendência dos impregnados, exceto o Ni/Mg-SBA-15 impregnado, que apresentou uma razão molar mais alta dentre todos, enquanto o incorporado apresentou a mais baixa dentre todos. Isso indica que há um favorecimento da conversão do CO_2 no material com MgO incorporado. Os dados de FRX e EDS mostram que o Ni/Mg/SBA-15 conta com 5% m/m de Mg em sua composição, enquanto o Ni/Mg-SBA-15 conta com apenas 0,6% m/m. Além disso, as análises de TPR mostraram que o Ni/Mg/SBA-15 apresentou uma interação forte entre NiO e o suporte, o que não aconteceu com Ni/Mg-SBA-15. O material impregnado foi submetido a análise de TPD- CO_2 e observou-se uma presença de sítios básicos fortes em quantidade superior aos demais. Visto a diferença de concentração de magnésio e a diferença da interação metal suporte entre os materiais, sugere-se, que o Ni/Mg-SBA-15 possui poucos sítios básicos fortes, com predominância de sítios moderados, o que, conseqüentemente, favoreceria a conversão CO_2 .

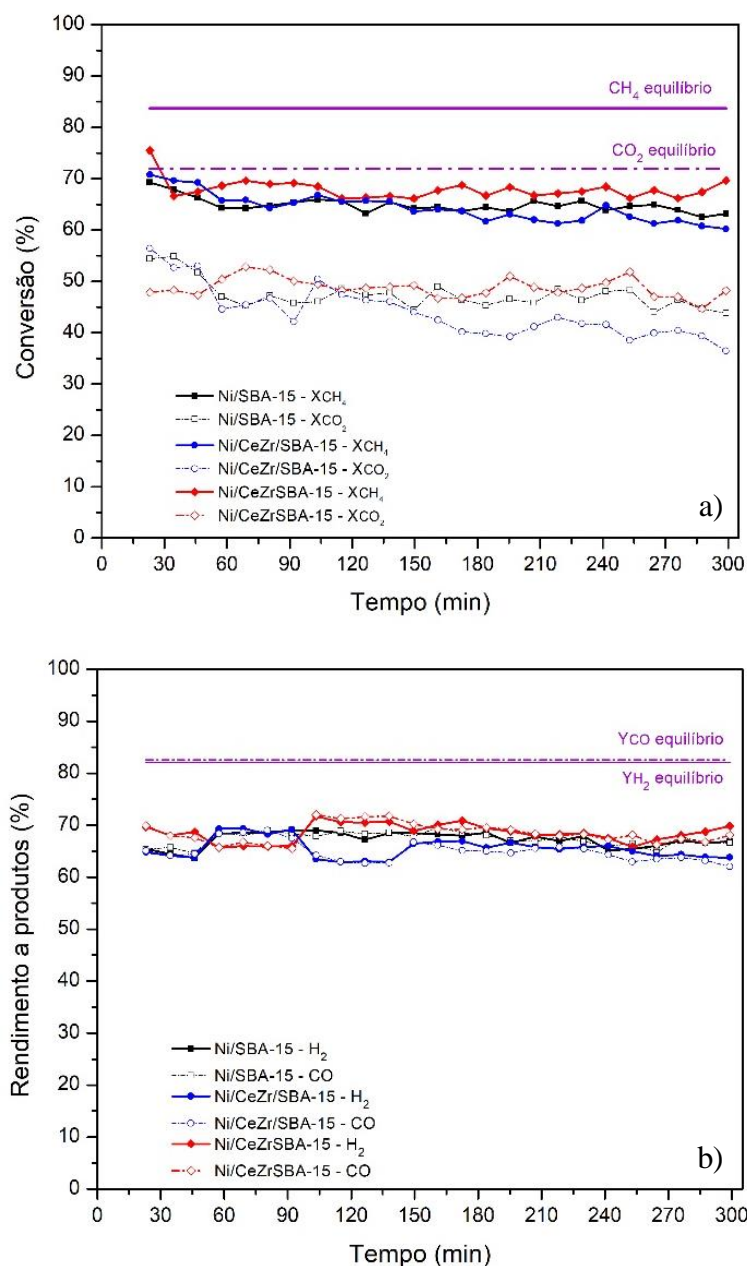
5.3.2 Comparação entre catalisadores impregnados e incorporados

5.3.2.1 (CeZr)O₂

A Figura 51 apresenta a comparação dos dados de conversão dos reagentes (a) e rendimento aos produtos (b) entre os catalisadores impregnados e incorporados promovidos com (CeZr)O₂, confrontando-os com os dados de reação obtidos com material não promovido, o Ni/SBA-15.

Com essa comparação pode-se inferir que o material incorporado apresentou curvas de conversão, tanto para metano quanto para dióxido de carbono, ligeiramente superiores ao material impregnado. O material incorporado apresentou conversões médias, respectivamente, de 68% e 49% para metano e dióxido de carbono, enquanto o material impregnado exibiu conversões de 64% para CH₄ e 44% para CO₂. Percebe-se ainda que, ao longo dos 300 min de reação ao qual os dois materiais foram submetidos, há uma queda de conversão visível na curva do Ni/CeZr/SBA-15, que não aparece na curva do Ni/CeZr-SBA-15.

Figura 51 - Comparação entre catalisadores impregnados e incorporados aplicados a TRM a 750°C, com adição de $(\text{CeZr})\text{O}_2$. Curvas de a) conversão dos reagentes e b) rendimento aos produtos.



Fonte: Arquivo pessoal.

Além disso, ao verificar o comportamento desses materiais em termos de rendimento aos produtos (Figura 51b), percebe-se que as duas formas de inserção de promotores apresentaram rendimento aos produtos muito próximas, sendo o catalisador cujo promotor foi impregnado exibiu, em média, 66 % e 65 % de rendimento a H₂ e CO, respectivamente. Já o material cujo promotor foi incorporado apontou uma média de rendimento de 69 % para ambos produtos.

Ao analisar os dados de conversão dos reagentes e rendimento aos produtos, comparando os catalisadores com a adição de $(\text{CeZr})\text{O}_2$ e o Ni/SBA-15, constata-se curvas de conversão e rendimento muito próximas, indicando que a inserção do $(\text{CeZr})\text{O}_2$ não apresentou uma diferença muito significativa, quando comparados ao material não promovido.

Visto isso, infere-se que, em termos de conversão dos reagentes e rendimento aos produtos, os dois métodos de impregnação do promotor $(\text{CeZr})\text{O}_2$ mostraram resultados bem próximos, entretanto, é observada uma diminuição na conversão ao longo do tempo para o catalisador impregnado. Verifica-se também que o catalisador cujo promotor foi incorporado na SBA-15 exibe uma curva ligeiramente acima do material cujo promotor foi impregnado, que permanece superior do início ao fim dos 300min de reação.

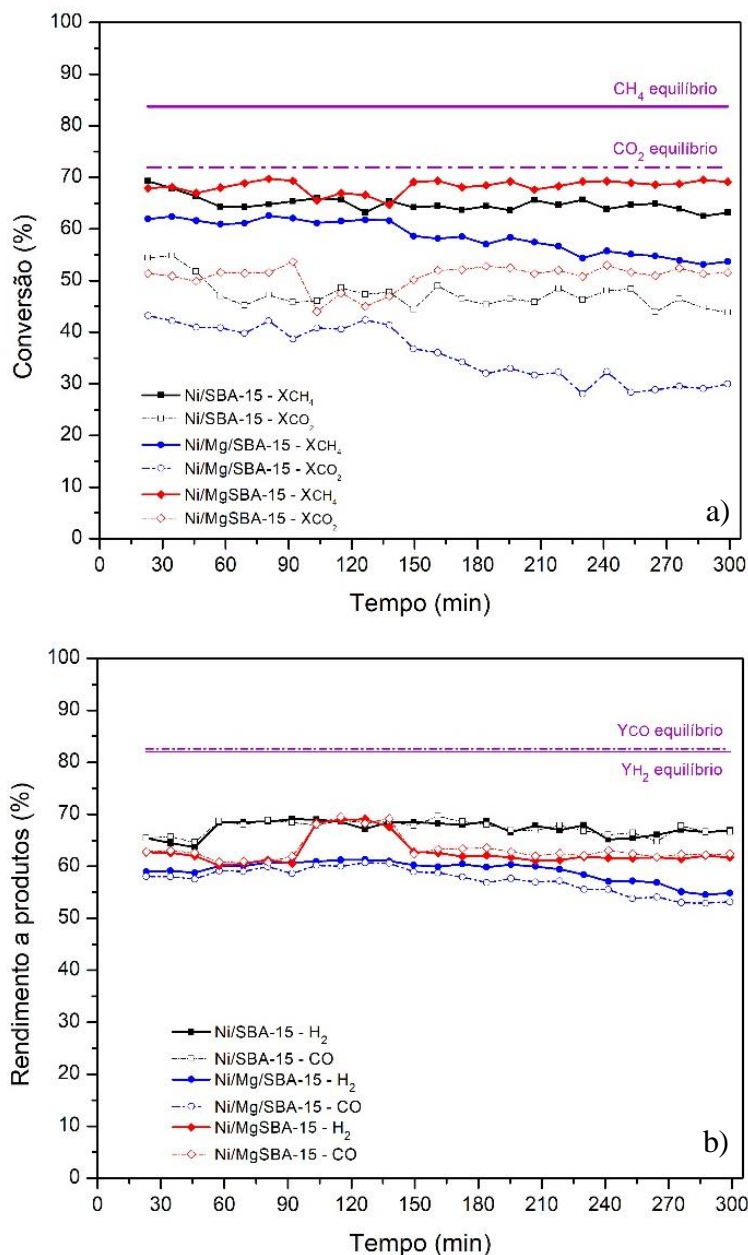
5.3.2.2 MgO

Os dados de conversão dos reagentes (a) e rendimento aos produtos (b) dos catalisadores impregnados e incorporados com MgO, comparados aos dados do Ni/SBA-15, são apresentados na Figura 52.

Verifica-se que o catalisador cujo promotor foi incorporado à SBA-15 apresenta resultados de conversão (Figura 52a) tanto para metano quanto para dióxido de carbono superiores aos demais. Percebe-se também que esse material se mantém estável, não apresentando, de maneira visual, um declínio em suas curvas de conversão. A média de conversão é 68 % para o CH_4 e 51% para o CO_2 .

Todavia, o catalisador cujo MgO foi impregnado, além de apresentar resultados de conversão inferiores, também exibiu um declínio em ambas as curvas no decorrer dos 300 min ao qual foi submetido à reação de TRM. A conversão de metano no início da reação foi de aproximadamente 62%, se mantendo estável até aproximadamente 140 min de reação. Após esse período, observa-se uma queda na conversão, chegando aos 300 min com aproximadamente 53% do CH_4 convertido. A conversão de dióxido de carbono seguiu a mesma tendência, iniciando a reação com 43%, se mantendo estável nos primeiros 140 min e começando a decair, chegando ao final da reação com 30%.

Figura 52 - Comparação entre catalisadores impregnados e incorporados aplicados a TRM a 750°C, com adição de MgO. Curvas de a) conversão dos reagentes e b) rendimento aos produtos.



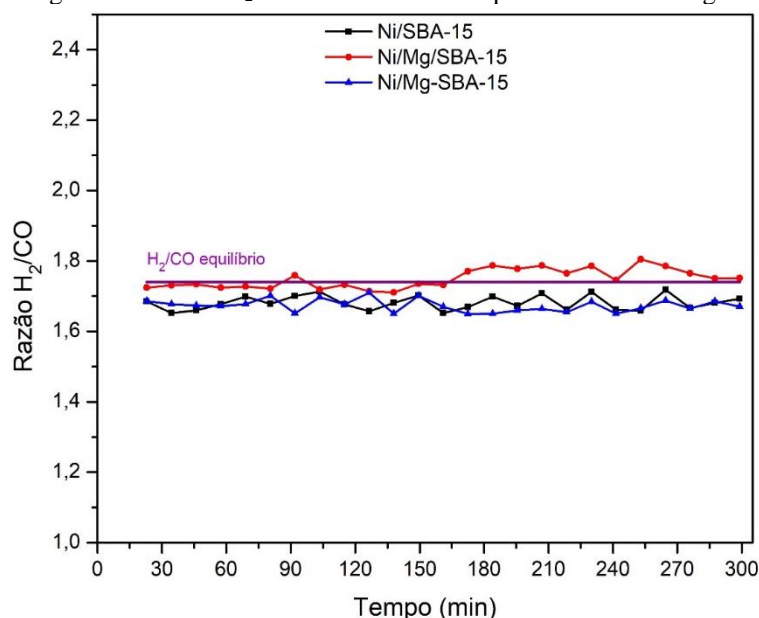
Fonte: Arquivo pessoal.

Além disso, as curvas de rendimento aos produtos (Figura 52b) do Ni/Mg-SBA-15 se mostram superiores ao Ni/Mg/SBA-15, entretanto, estão abaixo dos rendimentos apresentados pelo catalisador não promovido. Também é verificado uma estabilidade nas curvas de rendimento aos produtos para o Ni/Mg-SBA-15, não apresentando queda significativa com o passar do tempo. Em média, exibe 63% de rendimento a hidrogênio e a dióxido de carbono. Entretanto, o material Ni/Mg/SBA-15, apresentou-se mais estável em relação à formação dos produtos desejados do que em relação a conversão dos reagentes, porém, verifica-se um declínio a partir de 210 min de reação, exibindo nos instantes iniciais da reação

um rendimento de 59% a hidrogênio e 58% a monóxido de carbono, e ao final dos 300 min, de 55% a H₂ e 53% a CO.

Quando se compara a razão H₂/CO dos catalisadores promovidos com MgO (Figura 53) pode-se observar que o Ni/Mg/SBA-15 exibe uma razão cuja média é de 1,74, enquanto o Ni/Mg-SBA-15 exibe a média dessa razão em 1,67. Conforme discutido anteriormente, esse resultado indica maior conversão de água do que CO₂. Provavelmente os sítios básicos fortes, encontrados no Ni/Mg/SBA-15 observados na análise de TPD-CO₂, adsorvem fortemente a molécula de CO₂, conseqüentemente, diminuindo a sua conversão à CO (DEBEK et al., 2017).

Figura 53 - Razão H₂/CO dos catalisadores promovidos com MgO.



Fonte: Arquivo pessoal.

Visto que o Ni/Mg-SBA-15 apresentou uma inserção muito baixa de MgO na estrutura do material (comprovado por FRX e EDS), provavelmente esse material apresenta uma quantidade pequena de sítios básicos fortes. Dessa maneira, apresenta-se semelhante ao Ni/SBA-15, o que favoreceu uma maior conversão de CO₂ e, conseqüentemente, gerou uma razão H₂/CO mais baixa que o Ni/Mg/SBA-15.

Em vista disso, depreende-se que ao adicionar MgO aos catalisadores Ni/SBA-15, obteve-se uma boa conversão para ambos métodos em inserção do promotor, apesar de não apresentarem uma melhora muito significativa comparado ao material não promovido. Ainda que a adição do promotor MgO via incorporação não tenha sido tão bem-sucedida, visto que foi encontrado em torno de 0,5% m/m de Mg no catalisador, o Ni/Mg-SBA-15 se manteve estável durante os 300 min de reação. Além disso, apresentou conversão de metano ligeiramente

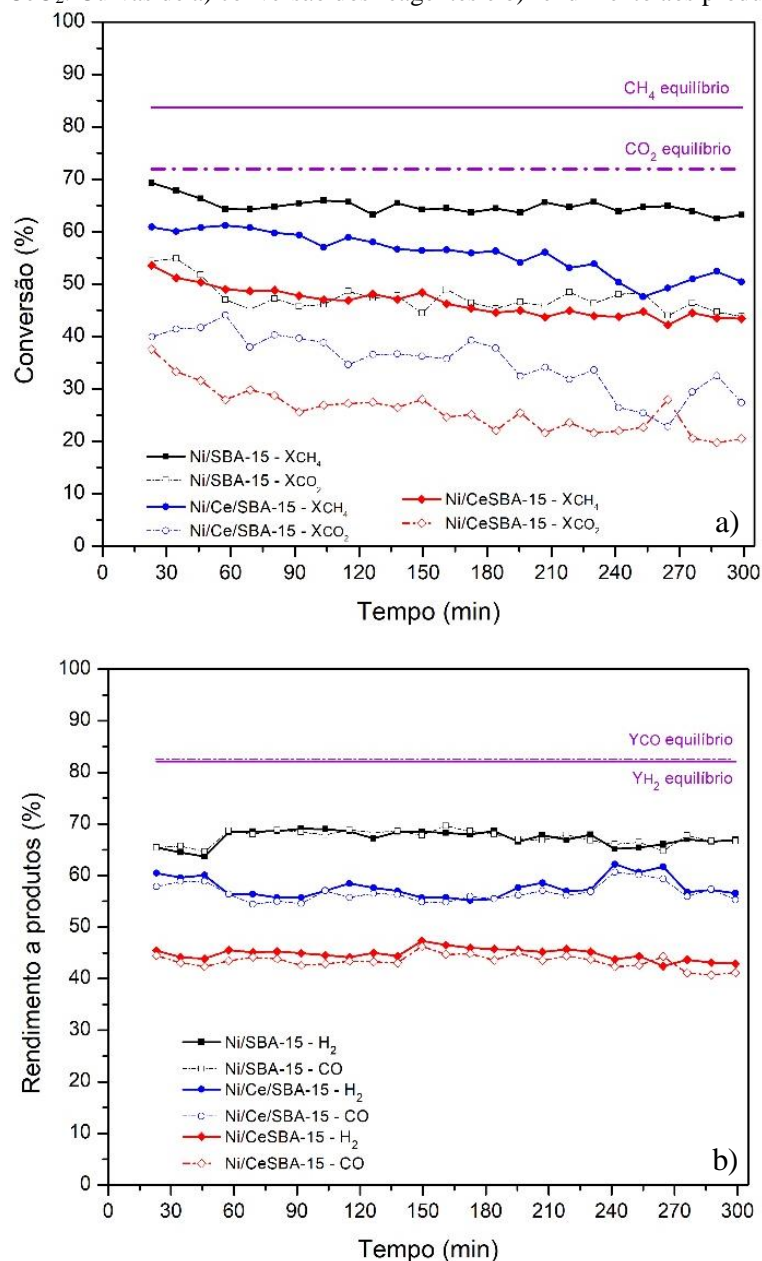
superior ao Ni/SBA-15, todavia, exibiu conversão de dióxido de carbono levemente inferior. Ademais, no catalisador Ni/Mg/SBA-15 foi observado uma queda significativa nas conversões de metano e dióxido de carbono com o decorrer do tempo.

5.3.2.3 CeO₂

As curvas de reação dos catalisadores impregnados e incorporados com CeO₂ e sua comparação com o Ni/SBA-15 estão representadas na Figura 54. Verifica-se que ao adicionar CeO₂ tanto as conversões dos reagentes quanto os rendimentos aos produtos diminuem, quando se compara com o catalisador não promovido. Foi observado um declínio nas curvas de conversão de ambos reagentes, com o decorrer do tempo, para os dois catalisadores, porém as curvas de rendimento aos produtos se mantiveram mais estáveis no decorrer de toda a reação.

Em se tratando da conversão dos reagentes (Figura 54a), o Ni/Ce/SBA-15 apresentou conversões iniciais de 61% para metano e 40% para dióxido de carbono, entretanto ao final dos 300 min observou-se conversão de 50% e 27% para CH₄ e CO₂, respectivamente. Esses valores representam uma perda de atividade catalítica de 18% e 33% em relação ao metano e dióxido de carbono, respectivamente. O Ni/Ce-SBA-15 exibiu conversões iniciais para metano e dióxido de carbono de 54% e 38%, respectivamente, e 43% para CH₄ e 21% para CO₂, depois de passados 300 min de reação. Dessa maneira, esse catalisador apresentou perda de 20% e 45% para metano e dióxido de carbono, respectivamente.

Figura 54 - Comparação entre catalisadores impregnados e incorporados aplicados a TRM a 750°C, com adição de CeO₂. Curvas de a) conversão dos reagentes e b) rendimento aos produtos.



Fonte: Arquivo pessoal.

Com relação ao rendimento aos produtos (Figura 54b), nota-se que o Ni/Ce/SBA-15 exibiu melhores resultados dentre os promovidos, com um rendimento médio de 57% para ambos produtos, enquanto o Ni/Ce-SBA-15 apresentou o rendimento médio de apenas em 44% para H₂ e 43% para CO.

Posto isso, percebe-se que a adição do CeO₂ como promotor não favoreceu o catalisador Ni/SBA-15 com relação com à reação de TRM. Em ambas as formas de adição, observou-se uma queda na conversão e no rendimento aos produtos. Em se tratando dos

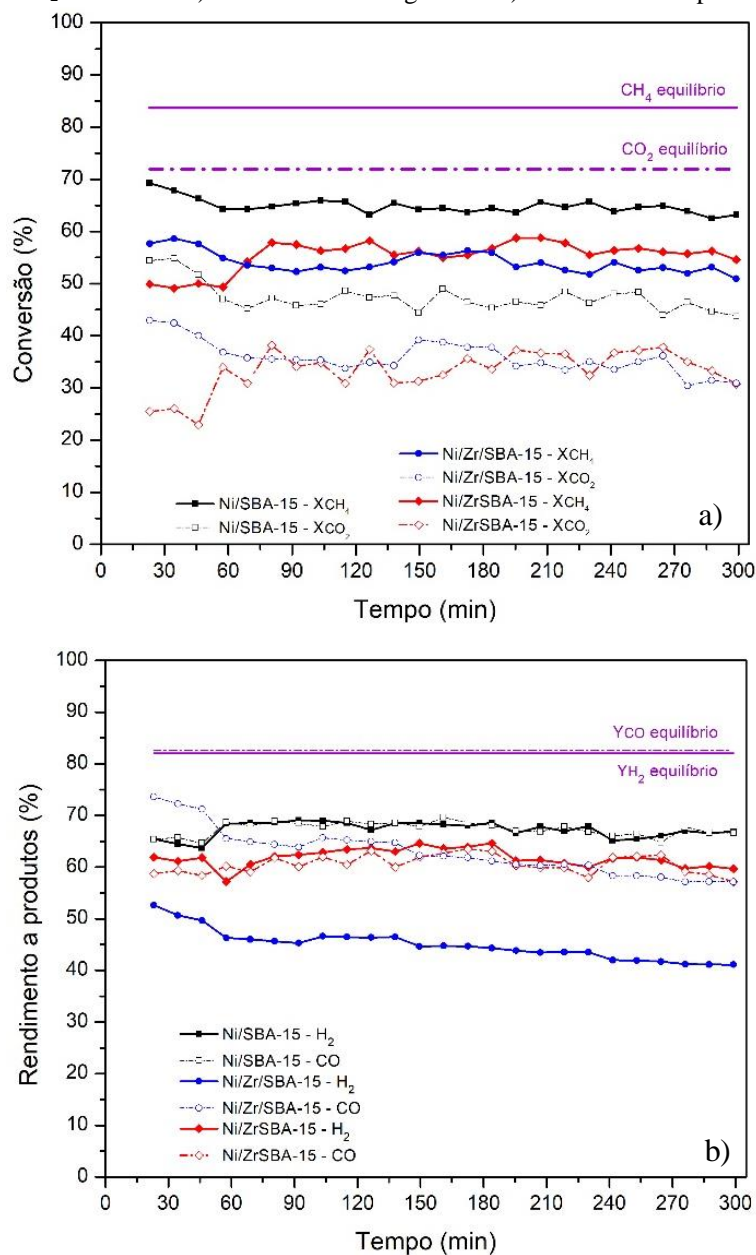
melhores resultados quando aplicados à reação de tri-reforma do metano, a seguinte ordem decrescente foi observada: Ni/SBA-15 > Ni/Ce/SBA-15 > Ni/Ce-SBA-15.

5.3.2.4 ZrO₂

As curvas de reação dos catalisadores promovidos via impregnação e incorporação com ZrO₂ e sua comparação com Ni/SBA-15 são representadas na Figura 55. Constata-se que, para ambos os catalisadores promovidos com ZrO₂, as curvas de conversão dos reagentes e de rendimentos aos produtos estão abaixo das curvas do Ni/SBA-15.

Analisando a conversão dos reagentes (Figura 55a), é observado que na primeira hora de reação, o Ni/Zr/SBA-15 apresentou conversão de metano em 57%, valor ligeiramente superior à do Ni/Zr-SBA-15 (49%). Porém, passado esse tempo, a conversão de metano do catalisador incorporado com ZrO₂ aumentou para aproximadamente 56% e se manteve estável até o fim da reação. No entanto, o catalisador impregnado com o mesmo promotor apresentou uma queda na conversão para aproximadamente 54%, representando uma perda de atividade de apenas 5%. Ao analisar a conversão do dióxido de carbono, verifica-se que ambas as curvas decaíram com o tempo. O Ni/Zr/SBA-15 iniciou em 43% e ao final dos 300 min apresentava conversão de 31%. Já o Ni/Zr-SBA-15 começou a reação com conversões em torno de 25%, passado 60 min atingiu 34% e se manteve entre 36% e 30% durante toda a reação.

Figura 55 - Comparação entre catalisadores impregnados e incorporados aplicados a TRM a 750°C, com adição de ZrO₂. Curvas de a) conversão dos reagentes e b) rendimento aos produtos.



Fonte: Arquivo pessoal.

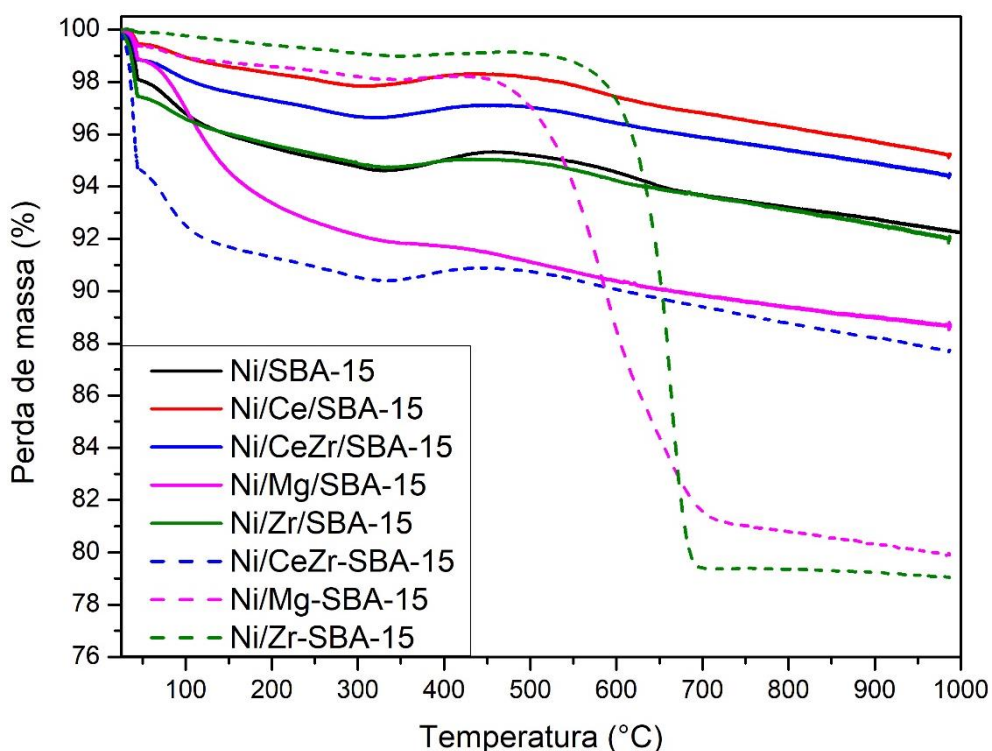
Ao explorar os dados de rendimento aos produtos (Figura 55b), observa-se que as curvas se mantiveram muito próximas, de tal forma que o catalisador Ni/Zr-SBA-15 está ligeiramente acima das curvas do Ni/SBA-15, com uma média de rendimento a hidrogênio de 62% e a monóxido de carbono de 61%, enquanto o Ni/SBA-15 exibe média de rendimento de 57% a H₂ e 56% a CO.

Dado isso, percebe-se que a adição do ZrO₂ como promotor do Ni/SBA-15 diminuiu a conversão dos reagentes e o rendimento aos produtos, não levando, portanto, a nenhuma melhora significativa no material.

5.3.3 Verificação de carbono na superfície do catalisador

A fim de verificar e quantificar a formação de carbono na superfície de cada um dos catalisadores que foram submetidos à tri-reforma do metano por um período de 5 h (300 min), após a reação os catalisadores passaram por análise de ATG em atmosfera oxidante. As curvas de perda de massa obtidas por esta técnica foram plotadas na Figura 56.

Figura 56 - Análise de deposição de carbono na superfície do catalisador após submetidos por 300 min à TRM.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Verifica-se, através das curvas, que os catalisadores cujos promotores foram impregnados à superfície da SBA-15 sofreram menores perdas de massa ao serem submetidos ao aquecimento sob atmosfera oxidante. Isso indica que, provavelmente, houve uma menor deposição de carbono na superfície desses catalisadores. Em ordem crescente de perda de massa, para os catalisadores impregnados, temos: Ni/Ce/SBA-15 < Ni/CeZr/SBA-15 < Ni/Zr/SBA-15 ≈ Ni/SBA-15 < Ni/Mg/SBA-15. Além disso, todos os catalisadores impregnados apresentaram um leve aumento em suas massas em torno de 400 °C, aumento este provavelmente relacionado com a oxidação dos sítios metálicos.

Os três catalisadores cujos promotores foram incorporados na SBA-15 obtiveram as maiores perdas de massa dentre todos os materiais. As perdas foram de 12%, 20% e 21%

para as amostras Ni/CeZr-SBA-15, Ni/Mg-SBA-15 e Ni/Zr-SBA, respectivamente. Vale ressaltar que ao terminar a reação com o catalisador Ni/Ce-SBA-15, perdeu-se a amostra, portanto, não foi feita a análise de carbono desse material.

A Tabela 11 apresenta os dados quantitativos de massa de carbono na superfície de cada catalisador através da taxa de formação de carbono durante as 5h reação. Para o cálculo da taxa de formação de carbono foi considerada a perda de massa a partir de 200°C, visto que até essa temperatura a perda de massa sofrida, provavelmente, está associada à perda de moléculas de H₂O e CO₂ adsorvidas na superfície do material. Os pequenos aumentos de massa devido a reoxidação do níquel/suporte foram considerados os mesmos para todos os catalisadores, visto que, de forma geral, esse evento não afetaria significativamente o cálculo da taxa de formação de carbono.

Tabela 11 - Taxa de formação de carbono na superfície do catalisador durante a reação.

Catalisador	Taxa de formação de
	carbono durante a reação ($\text{g}_{\text{carbono}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}_{\text{reação}}$)
Ni/SBA-15	0,007
Ni/Ce/SBA-15	0,007
Ni/CeZr/SBA-15	0,006
Ni/Mg/SBA-15	0,011
Ni/Zr/SBA-15	0,008
Ni/CeZr-SBA-15	0,008
Ni/Mg-SBA-15	0,047
Ni/Zr-SBA-15	0,052

Fonte: Arquivo Pessoal.

Ao observar a Tabela 11, constata-se que os catalisadores Ni/CeZr/SBA-15, Ni/Ce/SBA-15, Ni/SBA-15, Ni/Zr/SBA-15 e Ni/CeZr-SBA-15 exibiram as menores taxas de formação de carbono, variando entre 0,006 e 0,008 $\text{g}_{\text{carbono}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}_{\text{reação}}$. Vale ressaltar que os materiais Ni/Ce/SBA-15 e Ni/Zr/SBA-15 apresentaram taxas de conversão inferiores aos demais. A menor formação de carbono está diretamente relacionada com a baixa conversão, visto que as fontes de carbono são os reagentes e se eles não reagem não se forma carbono depositado na superfície dos materiais.

Os materiais Ni/CeZr/SBA-15 e Ni/SBA-15 exibiram as menores taxas de formação de carbono dentre todos os catalisadores estudados, com 0,006 e 0,007 $\text{g}_{\text{carbono}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}_{\text{reação}}$, respectivamente. Ao contrário das amostras Ni/Ce/SBA-15 e Ni/Zr/SBA-15, esses materiais apresentaram altas conversões de metano e dióxido de carbono e uma boa seletividade aos produtos desejados, o que descarta a não formação de carbono por baixa atividade do material. Ademais, ambos os catalisadores apresentaram uma predominância de sítios básicos moderados, o que provavelmente contribuiu diretamente com a gaseificação do carbono e mitigação da deposição de coque na superfície, uma vez que estes sítios não adsorvem a molécula de CO_2 tão fortemente, o que faz com que ela reaja gaseificando o carbono. Lino e colaboradores (2020) observaram a redução na deposição de coque para os catalisadores que possuíam predominância de sítios básicos não fortes, quando submetidos a TRM. Visto que, quando as moléculas de CO_2 estão fortemente adsorvidas nos sítios básicos fortes, elas permanecerem nessa condição e, por consequência, ficam indisponíveis para a gaseificação do carbono produzido pela decomposição do metano (LINO et al., 2020).

Entre os catalisadores cujos promotores foram incorporados, o único que apresentou uma baixa formação de carbono na superfície do catalisador foi o Ni/CeZr-SBA-15. Esse fato provavelmente está atrelado à presença de Ce/Zr na estrutura, mesmo com uma baixa concentração de cério (0,3% m/m, segundo análise de FRX e EDS). Provavelmente, o CeO_2 presente na estrutura reduziu-se parcialmente, gerando uma alta mobilidade de oxigênio. Segundo Walker e colaboradores (2012) ao incorporar Ce e Zr, a mobilidade de oxigênio e as propriedades redox são aprimoradas, facilitando o transporte de oxigênio para a superfície e minimizando a formação de coque na superfície do níquel metálico (WALKER et al., 2012). Segundo Wan e colaboradores (2007) os sítios parcialmente reduzidos produzem espécies de oxigênio ativo que minimizam a deposição de carbono, visto que atuam aumentando a dissociação do metano, melhorando a atividade e estabilidade nas reações de reforma do metano (WAN et al., 2007).

Apesar dos Ni/Mg/SBA-15 e Ni/Mg-SBA-15 apresentarem dois dos melhores resultados de conversão dos reagentes e rendimento aos produtos, dentre os catalisadores estudados, ambos os catalisadores apresentaram altas taxas de formação de carbono na superfície do catalisador, com a formação de 0,011 e 0,047 $\text{g}_{\text{carbono}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}_{\text{reação}}$, respectivamente. A literatura reporta que a adição de MgO como promotor aumenta a basicidade do catalisador e facilita uma forte adsorção de CO_2 na superfície do material (CHONG; TEH; SETIABUDI, 2019; HONGMANOROM et al., 2021; HUANG et al., 2008; LAI-ZHI et al., 2012; LINO et al., 2020; ZHANG et al., 2013). Isso sugere que a adição de magnésio nesses catalisadores

formou sítios básicos fortes que adsorveram fortemente o CO₂ e como a água compete pelos mesmos sítios ativos que estão ocupados pelo dióxido de carbono, a gaseificação do carbono fica comprometida (WALKER et al., 2012).

Ao relacionar os dados de reações com os de formação de carbono na superfície do catalisador, os resultados apontam os catalisadores Ni/CeZr/SBA-15, Ni/CeZr-SBA-15 e Ni/SBA-15 como os mais promissores dentre os estudados nesse trabalho, por apresentaram as melhores taxas de conversão e melhores rendimentos aos produtos ao serem submetidos à TRM, além de apresentaram baixa formação de carbono em suas superfícies. Esses resultados sugerem a capacidade de reagir por mais tempo, sem a desativação do catalisador quando submetidos a várias horas consecutivas de reação.

5.3.4 Desativação do catalisador

Conforme pode-se observar na Tabela 12 existe uma desativação ao longo do tempo para a maioria dos catalisadores estudados. O Ni/SBA-15 foi o material cujo decréscimo da conversão de metano e do dióxido de carbono foi inferior aos demais catalisadores apresentando desativação durante a reação, sendo 9% e 19%, respectivamente.

Tabela 12 - Desativação do catalisador calculado através do decaimento da curva em função do tempo.

Catalisador	Decréscimo na conversão	Decréscimo na conversão
	de CH ₄ (%)	de CO ₂ (%)
Ni/SBA-15	9	19
Ni/Ce/SBA-15	17	34
Ni/CeZr/SBA-15	15	31
Ni/Mg/SBA-15	12	27
Ni/Zr/SBA-15	11	28
Ni/Ce-SBA-15	15	38
Ni/CeZr-SBA-15	0	0
Ni/Mg-SBA-15	0	0
Ni/Zr-SBA-15	0	0

Fonte: Arquivo Pessoal.

Verifica-se que dentre os catalisadores cujos promotores foram incorporados na estrutura SBA-15, somente no Ni/Ce-SBA-15 foi observada uma tendência de desativação ao longo dos 300 min de reação, aos quais todos os catalisadores foram submetidos. Os outros

catalisadores incorporados não apresentaram desativação durante o tempo aos quais foram submetidos a TRM. Todavia, esses catalisadores possuem a maior taxa de deposição de carbono na superfície do catalisador.

Nota-se que os catalisadores impregnados apresentam variações na conversão parecidas para todos, próximos a 15% para o metano e 30% para o dióxido de carbono. Entretanto, esses catalisadores são os que apresentam as menores taxa de deposição de carbono na superfície do material.

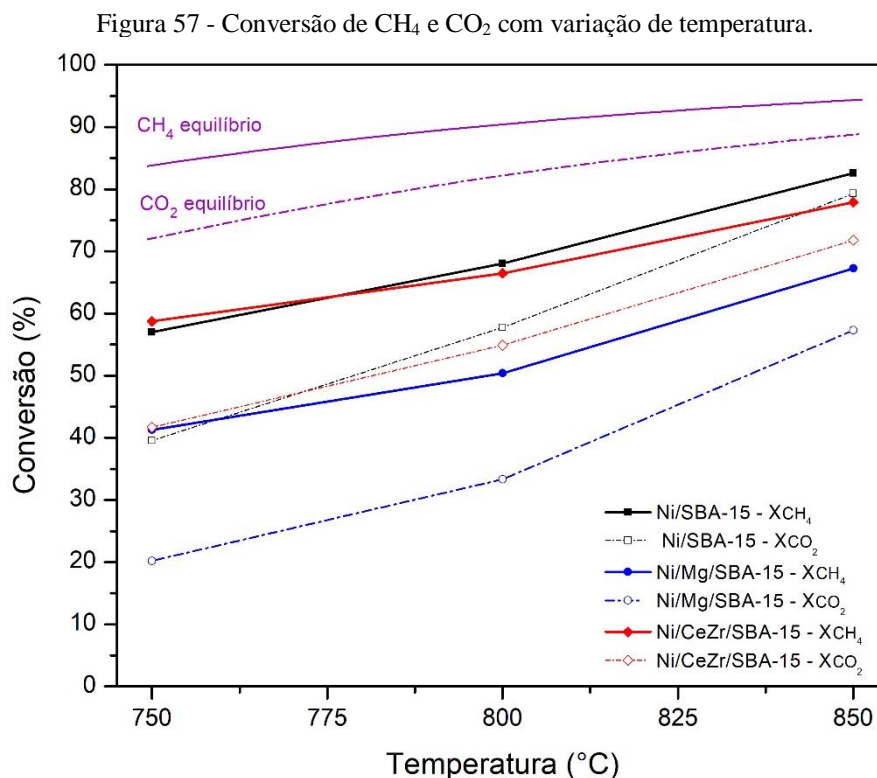
Diante destes cálculos de desativação, infere-se que, para esse grupo de catalisadores estudados, a desativação do catalisador não está relacionada apenas com a deposição de carbono na superfície do catalisador. Os catalisadores incorporados Ni/CeZr-SBA-15 e Ni/Mg-SBA-15 surgem como os mais promissores dentre os estudados neste trabalho. Eles mostraram as melhores taxas de conversão e melhores rendimentos aos produtos ao serem submetidos à TRM. Apesar de exibirem maiores taxas de formação de carbono em suas superfícies, quando comparados com os outros, eles não apresentam desativação nos 300 min de reação. Esses resultados sugerem a capacidade de reagir por mais tempo, sem a desativação do catalisador quando submetidos a várias horas consecutivas de reação, sendo que, se levarmos em conta a taxa de formação de carbono também, o Ni/Mg-SBA-15 provavelmente desativaria com menos horas de reação, visto que a deposição de carbono pode diminuir a vida útil do catalisador.

5.3.5 Testes reacionais com variação de temperatura

A fim de avaliar o comportamento dos catalisadores em diferentes temperaturas, foram feitos testes de TRM, variando-se a temperatura em 750, 800 e 850 °C, com os materiais que apresentaram os maiores os resultados de conversão, sendo eles, Ni/SBA-15, Ni/CeZr/SBA-15 e Ni/Mg/SBA-15. Foram selecionados levando-se em conta apenas os melhores resultados de conversão, sem considerar a formação de carbono. Todos os dados obtidos nesta sessão foram adquiridos através do cálculo da média aritmética de pelo menos 3 pontos a cada temperatura. As curvas de conversão dos reagentes com variação de temperatura estão expostas na Figura 57.

Observa-se através das conversões de equilíbrio termodinâmico que a conversão de CO₂ é favorecida com o aumento de temperatura. Segundo Pakhare e Spivey (2014) isso acontece uma vez que as reações paralelas são minimizadas com o aumento da temperatura, visto que a reação de Boudouard (equação 2) é favorecida até 700 °C e a reação reversa de

deslocamento gás-água (equação 4) até 820 °C (PAKHARE; SPIVEY, 2014b). Além disso, a decomposição do metano também é favorecida com o aumento da temperatura o que gera um favorecimento da conversão de metano, todavia em menor intensidade quando comparado com a conversão de dióxido de carbono.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Verifica-se que a 750°C, as curvas de conversão, tanto de metano quanto de dióxido de carbono, seguiram a mesma tendência já observada nos testes por 300min consecutivos de reação. Entretanto, nota-se uma queda nas conversões para os três catalisadores. Ao comparar Ni/SBA-15 e Ni/CeZr/SBA-15, verifica-se que à temperatura de 750 °C o catalisador promovido apresentou resultados de conversão levemente superior ao material não promovido. Entretanto, com o aumento da temperatura, é observado que as conversões passam a ser mais favorecidas no Ni/SBA-15, que passa a apresentar os melhores resultados tanto para metano quanto para dióxido de carbono a partir de 800 °C. Visto isso, pode se inferir que, possivelmente, a adição de (CeZr)O₂ como promotor favorece a TRM a temperaturas mais baixas.

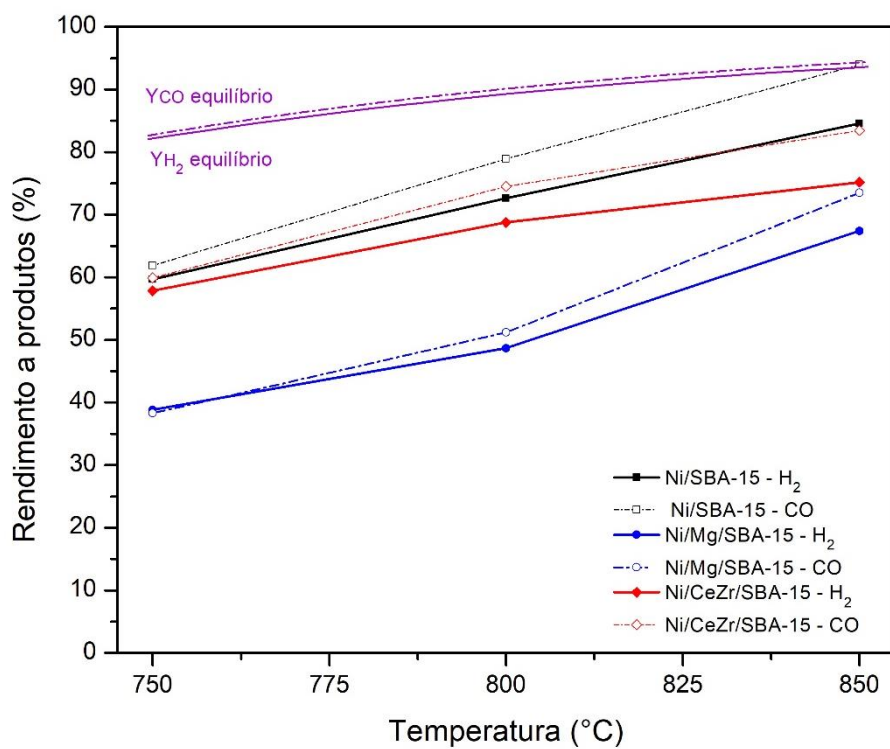
Além disso, nota-se que as curvas de conversão para o Ni/Mg/SBA-15 ficaram abaixo das curvas dos outros catalisadores, para as três temperaturas às quais foi submetido. Isso reforça, conforme discutido anteriormente, que a força básica dos seus sítios podem estar

interferindo na conversão dos produtos, visto que há uma tendência de adsorver fortemente o CO_2 , inibindo a conversão dos reagentes e produzindo carbono (DEBEK et al., 2017; LINO et al., 2020).

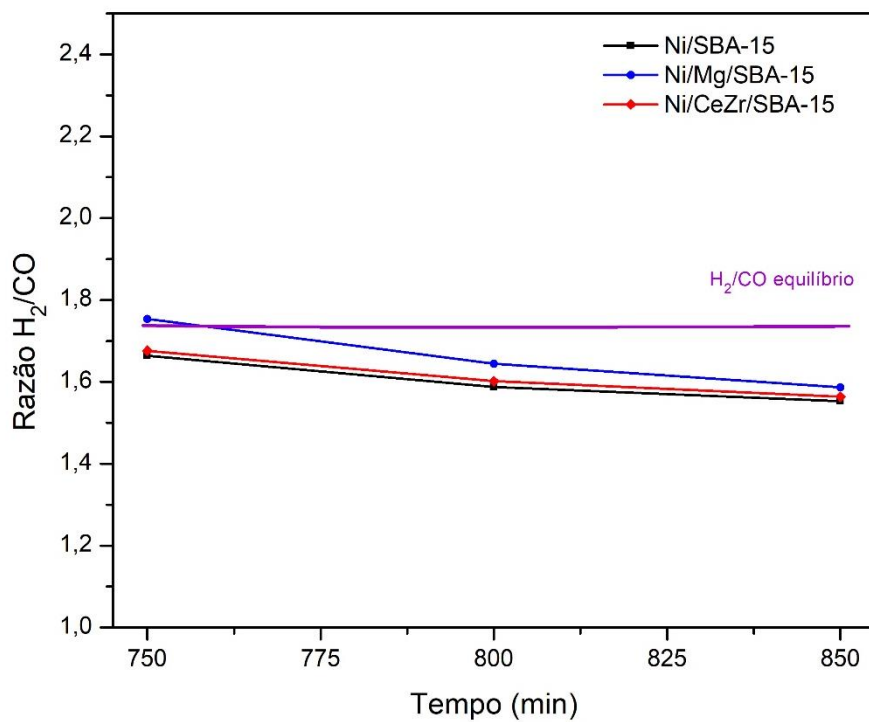
Além disso, o aumento da temperatura de 800 para 850 °C levou a um aumento de conversão muito mais acentuado do que de 750 para 800°C, tanto para metano quanto para dióxido de carbono. Ademais, a diferença entre as conversões de CH_4 e CO_2 diminuem consideravelmente com o aumento da temperatura, especialmente a 850°C. Isso está relacionado com a influência das reações paralelas, principalmente da reversa da reação de deslocamento gás-água (equação 4) que é favorecida em temperaturas de até 820 °C.

A Figura 58 mostra as curvas de rendimento de H_2 e CO com variação de temperatura. Entretanto, verifica-se que nessa temperatura os rendimentos são praticamente iguais, assim como observado anteriormente na Figura 46. Termodinamicamente, com o aumento da temperatura as duas curvas se mantêm bem próximas, de tal forma que a curva de rendimento à monóxido de carbono se mantém levemente superior à de rendimento à hidrogênio para todo o intervalo. Entretanto, nos catalisadores deste trabalho o aumento na temperatura gera um aumento no rendimento a CO , de maneira que em 850 °C estes rendimentos estão em média 8% acima do rendimento a H_2 . Segundo Debek e colaboradores (2017) a maior razão para o rendimento a monóxido de carbono ser maior que a hidrogênio é a ocorrência da reação de deslocamento gás/água reversa. Dessa forma, infere-se que existe uma tendência dos catalisadores Ni/SBA-15, com e sem promotores, favorecerem a reação reversa de deslocamento gás-água (equação 4) e, portanto, serem mais seletivos a CO , favorecendo a produção de gás de síntese com razão H_2/CO entre 1,75 e 1,5.

Fica evidente que o aumento da temperatura favoreceu o rendimento aos produtos com os três catalisadores, entretanto, é observado uma variação maior para o Ni/Mg/SBA-15. Visto que esse catalisador apresentou uma maior quantidade de sítios básicos fortes (conforme analisado no TPD- CO_2) e que o aumento da temperatura favorece a dessorção do CO_2 , provavelmente, quando se aumenta a temperatura da reação, esses sítios, que ficariam ocupados com a molécula de monóxido de carbono, ficam disponíveis para a reação (DEBEK et al., 2017).

Figura 58 - Rendimento a H₂ e CO com variação de temperatura.

Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 59 - Razão H₂/CO com variação de temperatura.

Fonte: Arquivo Pessoal.

Com o aumento do rendimento a CO, superando o rendimento a H₂ com o aumento da temperatura, verifica-se também um decréscimo na razão H₂/CO, conforme apresentado na Figura 59. De acordo com o mencionado anteriormente, a razão H₂/CO é um bom indicador de aumento ou redução da conversão de H₂O e CO₂ durante a TRM (SONG; PAN, 2004). Dessa maneira, o aumento da temperatura favoreceu a conversão de CO₂ nesses catalisadores, tendo como impulsor a afinidade com a molécula CO₂.

Em suma, com as reações de variação de temperatura, infere-se que os catalisadores Ni/SBA-15, com ou sem a adição de promotores, favorecem a conversão de CO₂ e consequentemente, o rendimento de CO, visto que o aumento da temperatura faz com que o rendimento deste supere o rendimento ao hidrogênio.

5.4 TESTES REACIONAIS COM ESCASSEZ DE ÁGUA NA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO

Foram feitos testes de reação TRM com escassez de água, a fim de verificar o comportamento dos catalisadores nessa nova condição. Para a realização destes testes, foi alimentado a reação de TRM apenas 10% do número de mols de H₂O da razão estequiométrica (equação 10), de tal forma que a alimentação passa a ser 3CH₄:1CO₂:0,1H₂O:0,5O₂. As vazões de alimentação dos gases se mantiveram as mesmas, a massa do catalisador também, modificando apenas a alimentação de água no reator, que passou de 0,01mL/min para 0,001mL/min. Com a redução da vazão molar de entrada dos reagentes, a GHSV foi equivalente a 3,312 mol/g_{cat}.h. Os catalisadores foram avaliados à temperatura de 750°C, por 5h, com o objetivo de verificar a atividade de cada catalisador quando submetido à TRM com escassez de água.

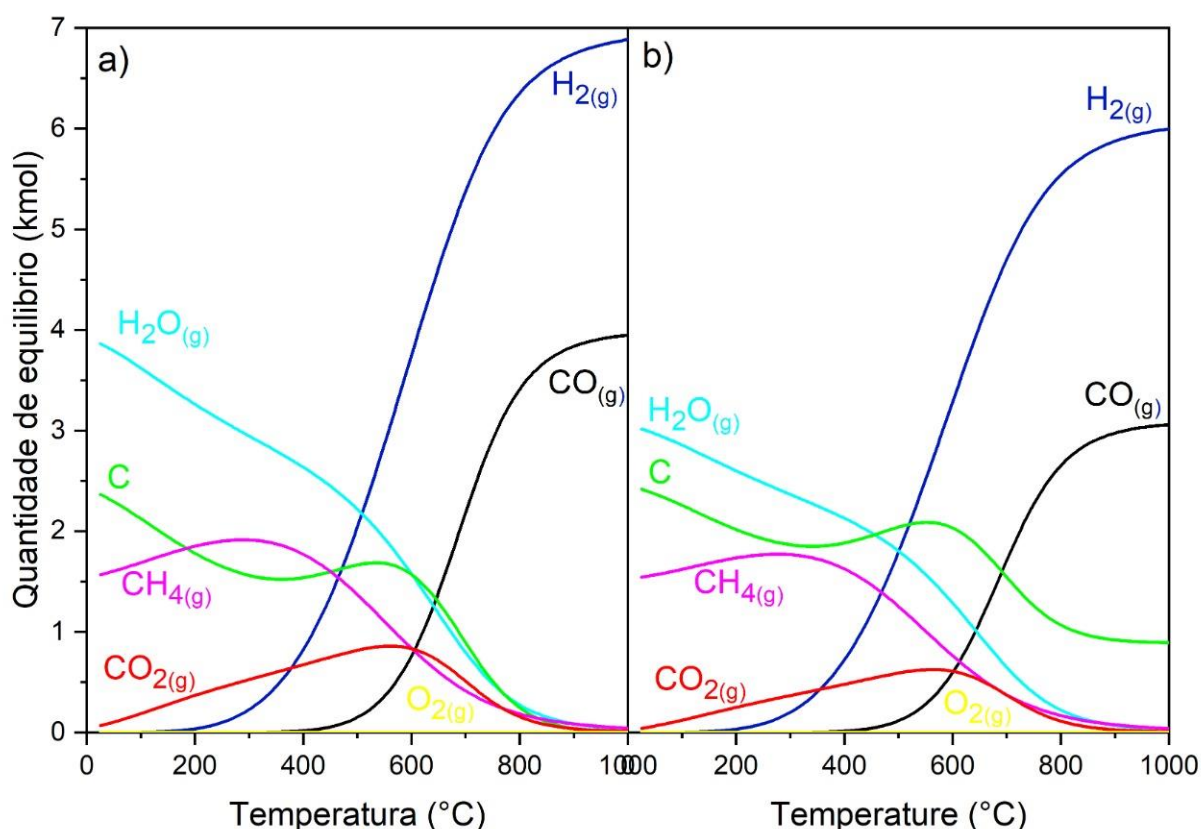
Na Figura 60 estão plotados as curvas de equilíbrio estequiométrico para nas duas condições de alimentação, nas quais os catalisadores foram submetidos neste estudo, sendo eles a alimentação dos reagentes nas condições estequiométricas da TRM, 3CH₄:1CO₂:1H₂O:0,5O₂ (Figura 60a) e a alimentação dos reagentes na condição de escassez de água, 3CH₄:1CO₂:0,1H₂O:0,5O₂ (Figura 60b). Essas figuras foram criadas usando o algoritmo de minimização de energia livre de Gibbs no software HSC Chemistry 6.0.

Nota-se que para ambas as condições o O₂ alimentado é consumido por completo. Verifica-se que a produção de H₂ se inicia a 200 °C e a de CO a 400 °C, para ambas condições, e são favorecidas com o aumento da temperatura. A concentração de H₂ é maior na condição

estequiométrica devido ao fato da água, ao reagir, se dissociam em H^* e O^* e formar a molécula de H_2 . Já na condição de escassez de água há menos átomos de hidrogênios dissociados para a formação da molécula.

Além disso, na condição de escassez de água, observa-se que o equilíbrio de CO também é diminuído. Isso acontece, pois, a água favorece a gaseificação do carbono formado na superfície do catalisador, favorecendo o aumento da concentração de CO na corrente de produtos. Com menos água na alimentação, diminui-se também a formação de CO, visto que o equilíbrio termodinâmico favorece a formação de carbono sólido, principalmente na região de 600°C . É observado que a formação de carbono é favorecida em temperaturas mais baixas, entretanto, ao atingir 800°C ela praticamente não ocorre na reação com alimentação nas proporções estequiométricas, diferentemente do que acontece na reação com escassez de água, visto que há formação de carbono até 1000°C .

Figura 60 - Curvas de equilíbrio termodinâmico para a reação de tri-reforma do metano para as seguintes condições de alimentação: a) $3\text{CH}_4:1\text{CO}_2:1\text{H}_2\text{O}:0,5\text{O}_2$ b) $3\text{CH}_4:1\text{CO}_2:0,1\text{H}_2\text{O}:0,5\text{O}_2$.



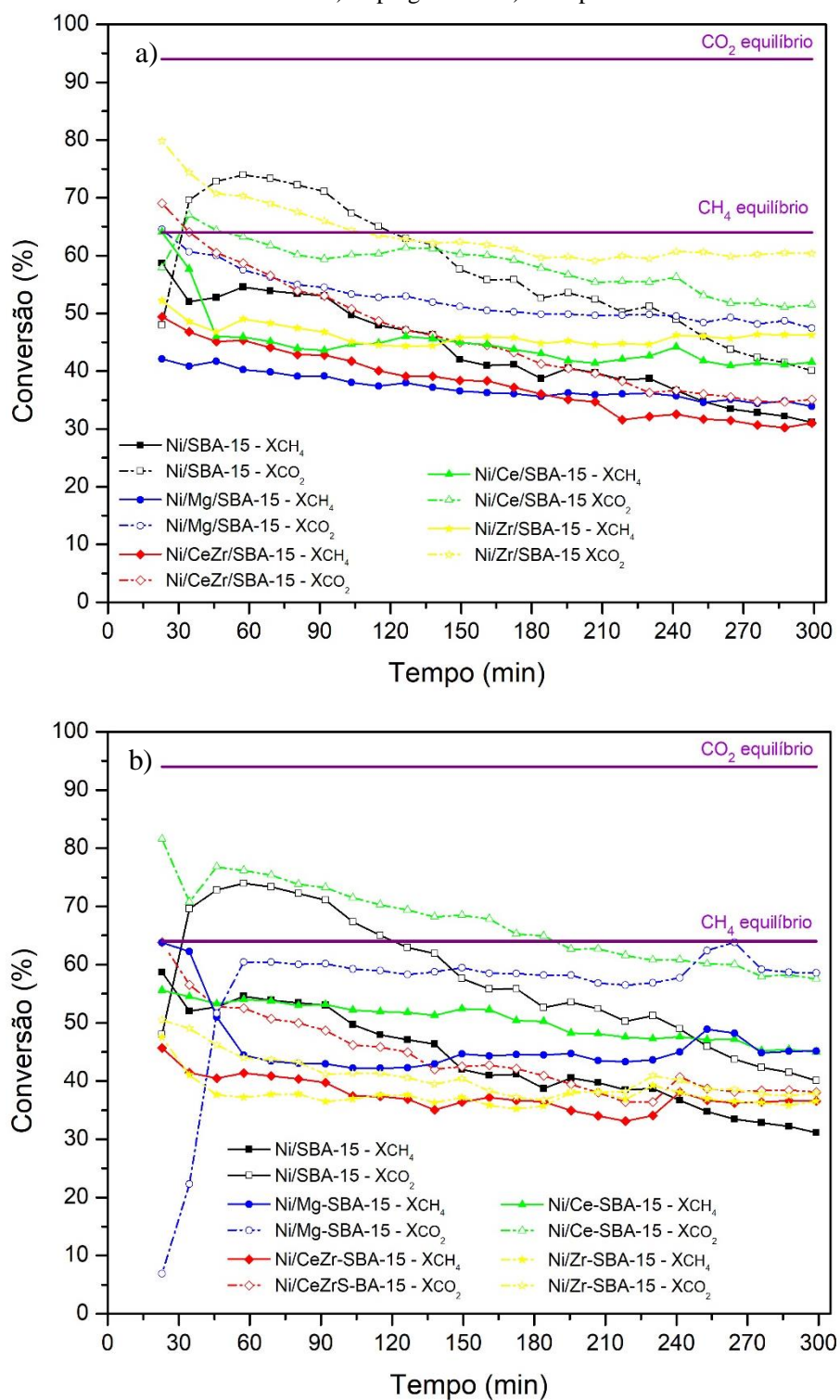
Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 61 apresenta as curvas de conversão do metano e do dióxido de carbono para os catalisadores impregnados (Figura 61a) e incorporados (Figura 61b), quando

submetidos a TRM sob escassez de água a 750 °C. No equilíbrio termodinâmico a conversão esperada de metano é de 64,0 % e a do dióxido de carbono 94,2%. Como se nota, conforme apresentado na Figura 61, para todos os catalisadores a conversão de dióxido de carbono se mostrou superior à de metano.

Percebe-se que o catalisador não promovido apresenta os melhores dados de conversão para o metano nos primeiros 130 min de reação, entretanto, após esse período o catalisador desativa consideravelmente. Nota-se também que a curva de conversão de dióxido de carbono apresenta o mesmo comportamento: crescimento nos primeiros 60 min de reação, chegando no seu máximo e depois um declínio acentuado com o passar do tempo. A perda de atividade catalítica para metano e dióxido de carbono foi de 43% e 46% respectivamente, em relação as conversões máxima (60 min) e mínima (300 min).

Figura 61 - Conversões de CH_4 e CO_2 quando submetidos à TRM em escassez de água a 750°C para os catalisadores a) impregnados e b) incorporados.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Analisando a conversão para os catalisadores impregnados, Figura 61a, verifica-se que os compostos Ni/Mg/SBA-15 e Ni/CeZr/SBA-15 apresentaram as conversões mais baixas. Além da conversão do metano estar abaixo de 50%, é observado um declínio nas curvas com o

passar do tempo, convertendo apenas 35% do metano ao final dos 300 min. Esse decréscimo sugere também uma propensão maior a formação de carbono na superfície do catalisador nesses catalisadores. A conversão do dióxido de carbono nos instantes iniciais é de 64% para o promovido com MgO e 69% para o promovido com (CeZr)O₂. Todavia, o primeiro se mantém mais estável ao decorrer dos 300 min, convertendo 47% do CO₂ alimentado, enquanto o segundo converteu 35 % no final da reação. Isso resulta numa perda de atividade catalítica para CO₂ de 29% e 21%, respectivamente, mostrando que o Ni/Mg/SBA-15 tem uma maior propensão a desativação com o tempo.

Observa-se que os catalisadores que apresentaram conversões mais altas foram Ni/Zr/SBA-15 e Ni/Ce/SBA-15. Ambos apresentam conversões entre 40 % e 45 % para o metano e entre 50% e 70% para o dióxido de carbono. É observado também que a desativação do Ni/Ce/SBA-15 é de 10% e 20% para metano e dióxido de carbono, respectivamente, enquanto para o Ni/Zr/SBA-15 é de 5% e 18%, respectivamente.

Já para os catalisadores incorporados, Figura 61b, observa-se que os catalisadores Ni/CeZr-SBA-15 e Ni/Zr-SBA-15 apresentaram as conversões de CH₄ e CO₂ mais baixas na reação de TRM em escassez de água. Todavia, após a primeira hora, as conversões do metano permaneceram estáveis durante o tempo restante de reação, não apresentando variações significativas. Entretanto, verifica-se que o material promovido com CeZr apresenta, no início, conversão de CO₂ mais alta (64%) e vai se desativando com o decorrer do tempo, chegando a uma conversão de 38% ao final dos 300 min. Já o promovido com Zr também apresenta decréscimo na conversão de CO₂, com variação de 49% no início da reação, chegando a 38% ao final dos 300 min.

O Ni/Ce-SBA-15 apresentou conversões mais altas, tanto para metano quanto para o dióxido de carbono, no início da reação. Entretanto, foi observado uma queda com o passar do tempo, de tal forma que a partir de 240 min a conversão desse material torna-se igual à do catalisador promovido com MgO.

Com Ni/Mg-SBA-15 observa-se conversão de 65% para metano no decorrer da primeira hora. A partir desse tempo a conversão se estabiliza em 47% e permanece sem uma variação significativa durante os 300 min. Já a conversão de CO₂ inicia-se bem baixa, em torno de 10%, todavia, observa-se um aumento significativo nessa conversão durante a primeira hora, a qual se estabiliza em 57% e permanece estável durante os 300 min de reação. Esse comportamento indica que na primeira hora de reação o metano se decompõe na superfície do catalisador, posteriormente, intensifica-se a reação inversa de Boudouard (equação 8) a qual consome carbono e dióxido de carbono e produz monóxido de carbono. Verifica-se boa

estabilidade na conversão de ambos os reagentes, a partir de uma hora de reação, o que indica que o carbono proveniente da decomposição do metano pode estar sendo consumido pela inversa de Boudouard, garantindo assim a estabilidade no decorrer do tempo.

De modo geral, observa-se que os catalisadores Ni/SBA-15, juntamente com os promovidos por (CeZr)O₂ e MgO, adicionados por impregnação ou incorporação, apresentaram conversões mais altas na primeira hora de reação, todavia após esse período tiveram uma queda significativa com o decorrer do tempo. No entanto, os catalisadores promovidos com CeO₂ e ZrO₂ apresentaram uma melhor estabilidade nessas condições de reação.

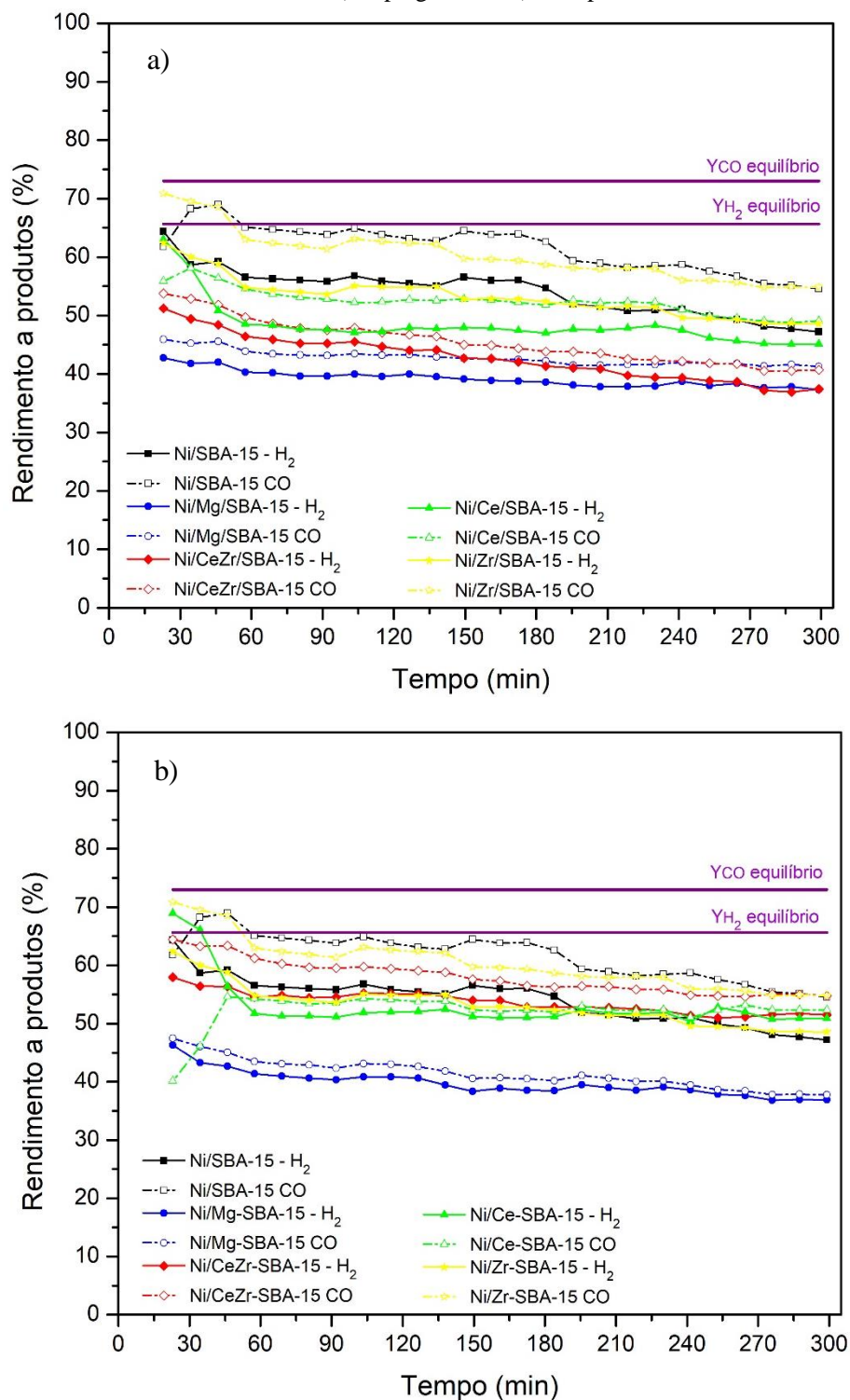
Na Figura 62 estão plotadas as curvas de rendimento de H₂ e CO para os catalisadores impregnados (Figura 62a) e incorporados (Figura 62b) durante a reação de TRM na condição de escassez de água. Nestas condições, o equilíbrio termodinâmico da reação de rendimento para H₂ e CO é 65,5% e 73,0%, respectivamente.

É observado que todos os catalisadores impregnados apresentaram rendimento a CO superior ao rendimento a H₂. Como a reação de reforma a seco é favorecida, visto que não há água suficiente no reator, o dióxido de carbono reage com o metano, e pode reagir também com o H₂ formado. Quando isso acontece há uma conversão de CO₂ superior ao CH₄, conforme observado na Figura 61, e a corrente de produtos sai rica em CO.

Os materiais impregnados com ZrO₂ juntamente com Ni/SBA-15 e Ni/CeZr-SBA-15 apresentaram os melhores rendimentos, tanto para H₂ quanto para CO. Do mesmo modo observado nas conversões, também houve queda nos rendimentos ao longo dos 300 min. A reação começa com rendimentos em torno de 60% para H₂ e chega ao final com rendimentos próximos de 47%. Já para CO, nota-se que após uma hora de reação, os rendimentos atingem seu ápice, chegando a 68%, e ao fim das cinco horas, chega-se a 54% de rendimento. Esses resultados mostram uma perda de rendimento de 20% para o hidrogênio e monóxido de metano, exceto Ni/Zr-SBA-15, em que as perdas de rendimento foram em torno de 10% para ambos produtos.

Os demais materiais apresentaram menores rendimentos, de tal forma que os catalisadores promovidos com CeO₂ se sobressaíram, seguidos do promovido com (CeZr)O₂ e por último dos catalisadores impregnados com MgO.

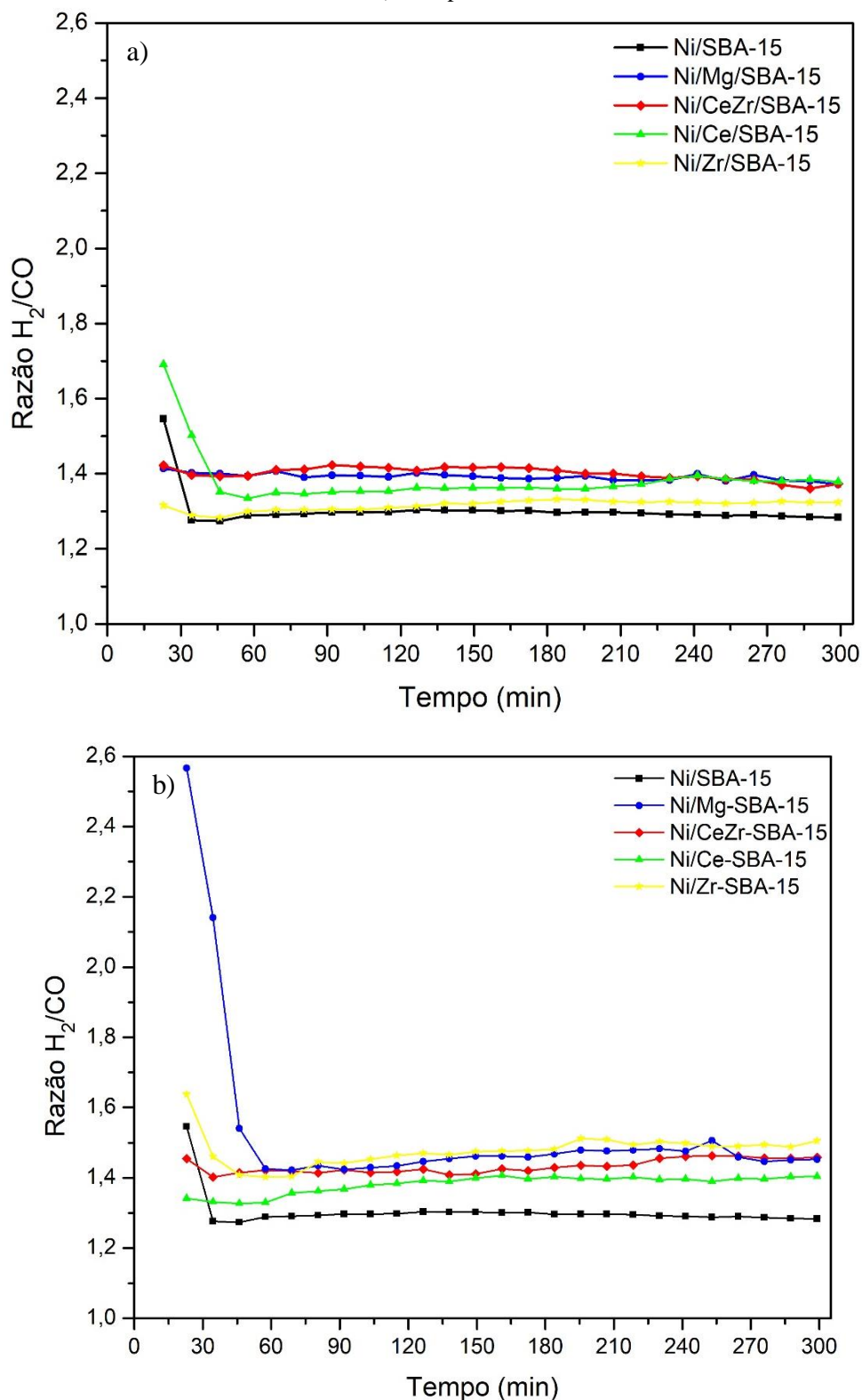
Figura 62 - Rendimento aos produtos H₂ e CO quando submetidos à TRM em escassez de água para os catalisadores a) impregnados e b) incorporados.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 63 apresenta os gráficos referentes à razão H₂/CO para os catalisadores impregnados (Figura 63a) e incorporados (Figura 63b) ao serem submetidos a reação de tri-reforma do metano em escassez de água.

Figura 63 - Razão H_2/CO quando submetidos à TRM em escassez de água para os catalisadores a) impregnados e b) incorporados.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Percebe-se que a razão H_2/CO para esses catalisadores são baixas para uma reação de TRM, mesmo na condição com escassez de água, visto que elas se encontram entre 1,3 e 1,5. Esta baixa razão provavelmente deve-se ao favorecimento da conversão de CO_2 e formação

de CO, visto que a alimentação de água está bem abaixo da necessária segundo a estequiometria da reação. Conseqüentemente, a razão dos produtos diminui.

Ao comparar os dados obtidos a partir da alimentação nas condições estequiométricas e nas condições de escassez de água, é observado que, para todos os catalisadores, houve um aumento na conversão de dióxido de carbono e uma diminuição na conversão de metano ao serem submetidos a reação com menos água. Em relação ao rendimento aos produtos, é verificado que todos os catalisadores apresentaram rendimento maior a CO do que a H₂ para a reação com escassez de água, conseqüentemente, verifica uma diminuição na razão molar H₂/CO. Visto isso, infere-se que a água é essencial para que ocorra uma melhor conversão do metano. Percebe-se que a conversão do metano e caiu bastante na condição de escassez de água, uma vez que água favorece a conversão do metano através da RVM ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$).

Sun e colaboradores (2010) fizeram testes variando a fração de vapor de água na alimentação do reator e foi observado que ao aumentar a quantidade de vapor melhorou a conversão do metano lentamente, entretanto, diminuiu drasticamente a conversão do dióxido de carbono. Ou seja, o vapor de água favorece à RVM o que desfavorece a conversão de CO₂. Também, segundo os autores, do ponto de vista termodinâmico, o metano reage preferencialmente com a água do que com o dióxido de carbono, ou seja, a RSM é diminuída com o aumento do vapor e com isso verifica-se o aumento na razão molar dos produtos H₂/CO (SUN et al., 2010).

5.4.1 Desativação do catalisador

A Tabela 13 apresentam os dados de desativação dos catalisadores após serem submetidos à TRM sob escassez de água. É verificado que o catalisador sem adição de promotores apresenta os valores mais altos de desativação com 43% de desativação para a conversão de metano e 46% de desativação para a conversão do dióxido de carbono.

Observa-se que os catalisadores promovidos com (CeZr)O₂ também apresentaram valores altos para a desativação com 37 e 20% para metano e 49 e 40% para dióxido de carbono para as amostras Ni/CeZr/SBA-15 e Ni/CeZr-SBA-15, respectivamente. Entretanto, para estes catalisadores, quando submetidos a reação de TRM com água alimentada na estequiometria da reação, não foi observado decaimento de conversão ao longo dos 300min de reação. Majewski e Wood (2014) e Zhao e colaboradores (2018) apontam que catalisadores que muito bons para a reforma a seco do metano (condições mais próximas de escassez de água) podem não

apresentar resultados tão favoráveis a TRM, visto que podem desativar com maior facilidade pela presença da água na alimentação (MAJEWSKI; WOOD, 2014; ZHAO et al., 2018). Visto isso, percebe-se que os catalisadores promovidos com $(\text{CeZr})\text{O}_2$ se desativam com maior facilidade na escassez de água, mas não apresentaram desativação ao longo dos 300min quando a água é alimentada na proporção estequiométrica da reação.

Tabela 13 - Desativação do catalisador calculado através do decaimento da curva em função do tempo, quando submetidos a reação com escassez de água.

Catalisador	Decréscimo na conversão	Decréscimo na conversão
	de CH_4 (%)	de CO_2 (%)
Ni/SBA-15	43	46
Ni/Ce/SBA-15	10	20
Ni/CeZr/SBA-15	37	49
Ni/Mg/SBA-15	19	22
Ni/Zr/SBA-15	5	19
Ni/Ce-SBA-15	19	29
Ni/CeZr-SBA-15	20	40
Ni/Mg-SBA-15	0	3
Ni/Zr-SBA-15	11	22

Fonte: Arquivo Pessoal.

Para os catalisadores promovidos por MgO , o impregnado apresentou desativação ao longo do tempo de 19% para metano e 22% para dióxido de carbono, enquanto o incorporado não apresentou desativação de metano e apenas 3% de desativação para o dióxido de carbono durante os 300min de reação. Porém, quando analisamos em conjunto com as curvas de conversões dos reagentes, verifica-se que o promotor MgO não se mostrou favorável a reação de TRM em escassez de água, visto que apresentou as conversões mais baixas para ambos métodos de adição do promotor.

Os catalisadores promovidos com CeO_2 ou ZrO_2 apresentaram um decaimento maior nas curvas de conversão dos reagentes para os catalisadores incorporados do que os impregnados. Quando submetidos a reação em escassez de água, foi verificado que os catalisadores Ni/Ce/SBA-15, Ni/Zr/SBA-15 e Ni/Ce-SBA-15 apresentaram conversões mais altas dentre todos os catalisadores estudados. Visto isso, percebe-se que os catalisadores Ni/Ce/SBA-15 e Ni/Zr/SBA-15 apresentam menores decaimentos e mais altas conversões, sendo os catalisadores mais promissores a serem aplicados a TRM com escassez de água.

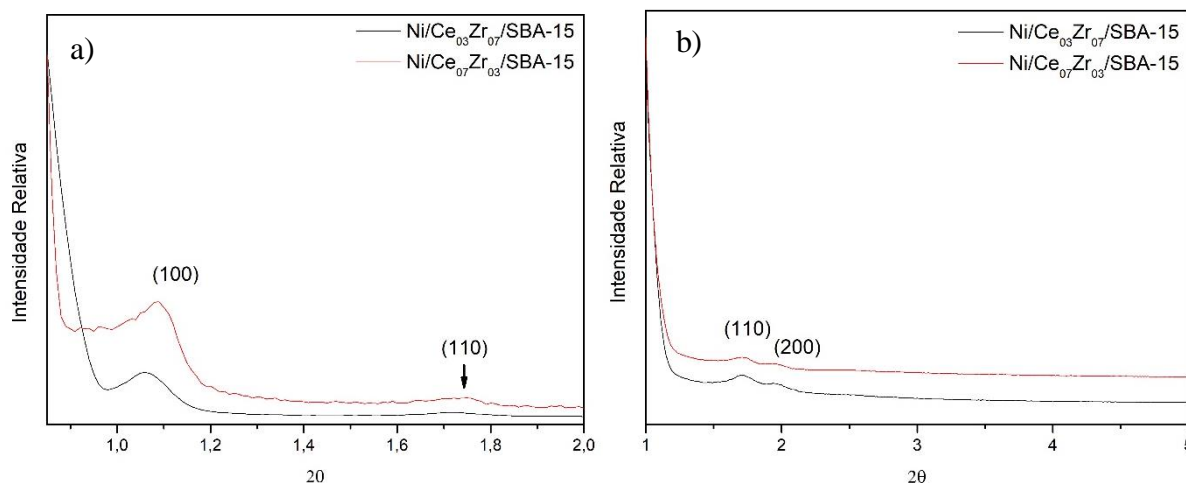
5.5 CATALISADORES COM VARIAÇÃO NA PROPORÇÃO CÉRIO/ZIRCÔNIO

5.5.1 Análise de DRX

A fim de confirmar a formação dos catalisadores, após a síntese, foram realizadas análises de DRX para confirmar a formação da estrutura SBA-15 e a impregnação dos metais.

Na Figura 64 estão plotados os difratogramas a baixo ângulo dos catalisadores Ni/Ce_{xx}Zr_{xx}/SBA-15, nos quais xx varia em 03 e 07 de tal forma que a soma de Ce e Zr seja 10% em m/m em relação a SBA-15. Foi verificado, nos difratogramas com 2θ variando entre 0,85° e 2°, Figura 64a, a presença do pico indexado como (100) em 2θ igual a 1,06° e 1,08° para os catalisadores Ni/Ce₀₃Zr₀₇/SBA-15 e Ni/Ce₀₇Zr₀₃/SBA-15, respectivamente. Já nos difratogramas com 2θ variando entre 1° a 5°, Figura 64b, nota-se os picos indexados como (110) e (200) em 2θ igual a 1,7° e 1,9°, respectivamente. Essas reflexões são características da formação de uma estrutura ordenada, reta, porosa, com poros hexagonais P6mm, ao certificar (DAI et al., 2007; DAI; LU; CHANG, 2016; KRISHNAN et al., 2010). Assim sendo, fica confirmada a formação da estrutura SBA-15 como suporte desses materiais.

Figura 64 - DRX a baixo ângulo dos catalisadores Ni/Ce_{xx}Zr_{xx}/SBA-15 a) 2θ = 0,85° a 2°; b) 2θ = 1° a 5°.

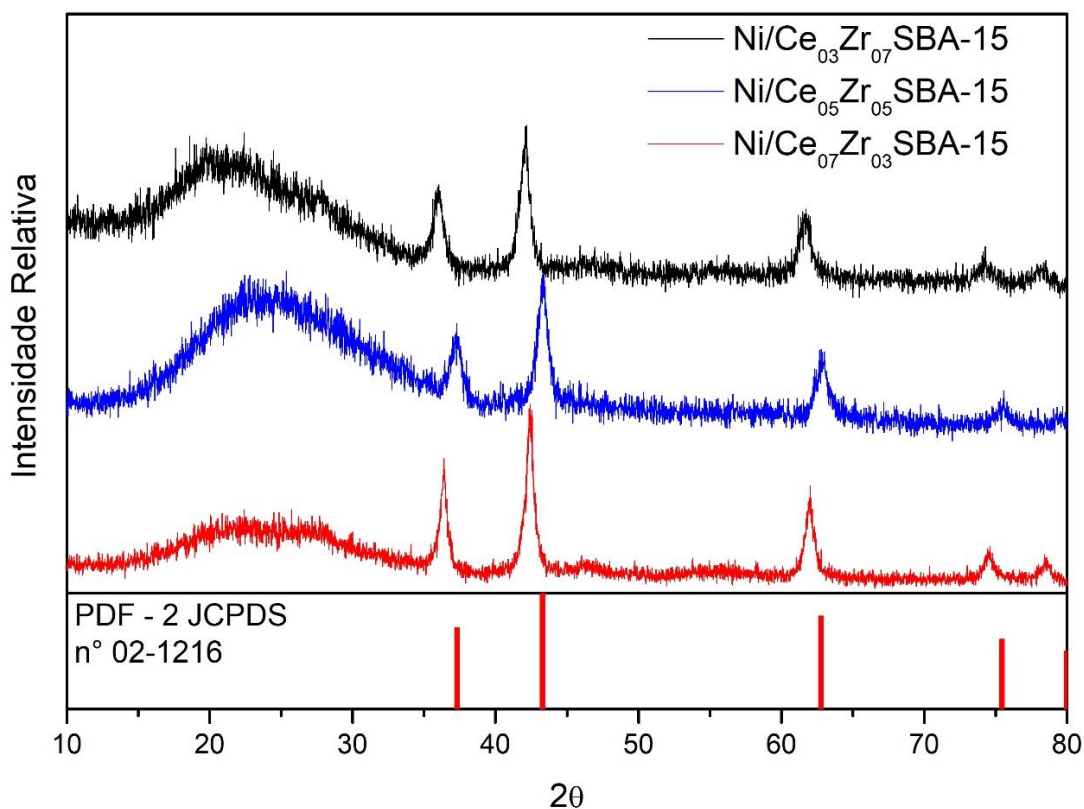


Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 65 apresenta os difratogramas em alto ângulo dos catalisadores Ni/Ce_{xx}Zr_{xx}/SBA-15. Em ambos catalisadores observa-se o halo amorfo em 2θ entre 10° a 35° referente à sílica amorfa, com a qual é constituída a estrutura SBA-15 e confirmada pelo PDF-2 JCPDS n° 29-0085 (OMOREGBE et al., 2016). Além disso, observa-se também a presença

dos picos referentes a formação NiO, com picos característicos em $2\theta = 37,3^\circ$, $43,3^\circ$, $62,8^\circ$, $75,4^\circ$ e $79,9^\circ$ e confirmados pelo PDF-2 JCPDS n°02-1216.

Figura 65 - DRX em alto ângulo dos catalisadores Ni/CexxZrxx/SBA-15.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Foram calculados os tamanhos médios do cristalito de NiO para esses catalisadores os quais estão apresentados na Tabela 14. O Ni/Ce₀₃Zr₀₇/SBA-15, assim como o Ni/Ce₀₅Zr₀₅/SBA-15, apresentam tamanho médio de cristalito de níquel menores, (9 nm) o que sugere uma maior dispersão do níquel em sua superfície, enquanto o Ni/Ce₀₇Zr₀₃/SBA-15 apresenta um maior cristalito (12 nm), indicando que as partículas estão mais aglomeradas na superfície do catalisador.

Tabela 14 - Tamanho médio do cristalito de NiO.

Amostra	Tamanho médio (nm)
Ni/Ce₀₃Zr₀₇/SBA-15	9
Ni/Ce₀₅Zr₀₅/SBA-15	9
Ni/Ce₀₇Zr₀₃/SBA-15	12

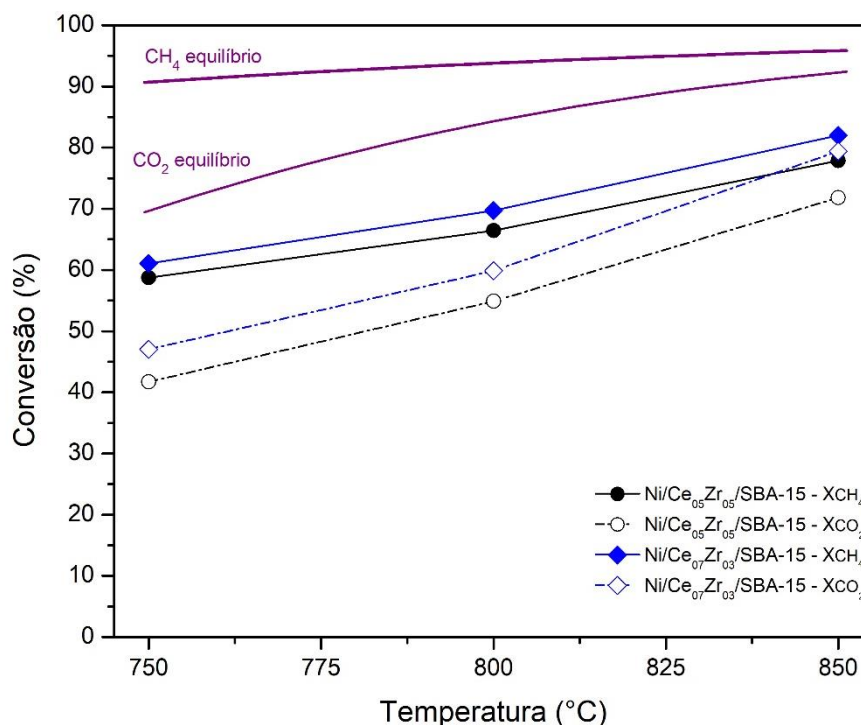
Fonte: Arquivo Pessoal.

5.5.2 Testes reacionais

Os catalisadores Ni/Ce₀₃Zr₀₇/SBA-15, Ni/Ce₀₅Zr₀₅/SBA-15 e Ni/Ce₀₇Zr₀₃/SBA-15 foram submetidos à reação de TRM com varredura de temperatura, coletando dados a 750°C, 800°C e 850°C. Após analisar os dados obtidos dos experimentos com mais diligência, observou-se algumas inconsistências nos dados Ni/Ce₀₃Zr₀₇/SBA-15 e serão repetidas em um futuro momento oportuno para a complementação dos dados. Os dados de conversão de metano e dióxido de carbono estão plotados na Figura 66.

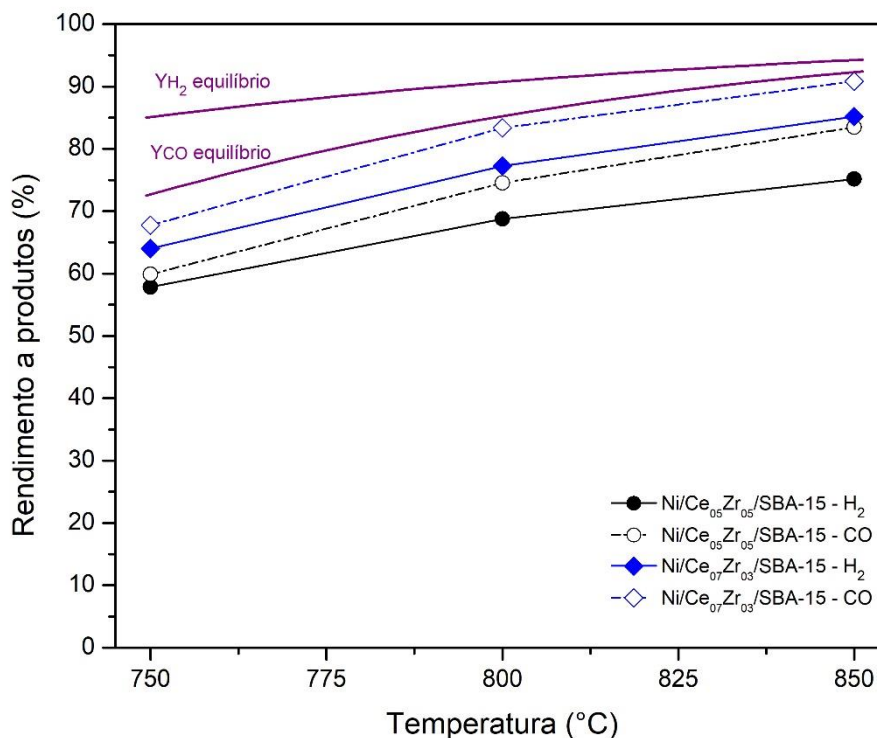
Observa-se que ambos os catalisadores apresentaram conversões de metano superiores às de dióxido de carbono e próximas entre si nas 3 temperaturas estudadas. É observado um aumento nas suas conversões com o aumento da temperatura. Já para as conversões do dióxido de metano pode-se observar, pela inclinação das curvas, que está sendo mais favorecida que a conversão de metano, visto que as diferenças de conversão de metano e dióxido de carbono, para o mesmo catalisador, são menores a 850°C. Esses resultados indicam que as reações paralelas são desfavorecidas com o aumento da temperatura. Constata-se que o Ni/Ce₀₇Zr₀₃/SBA-15 apresentou conversões mais altas dentre os dois compostos testados.

Figura 66 - Conversões de CH₄ e CO₂ quando submetidos à TRM.



Fonte: Arquivo Pessoal.

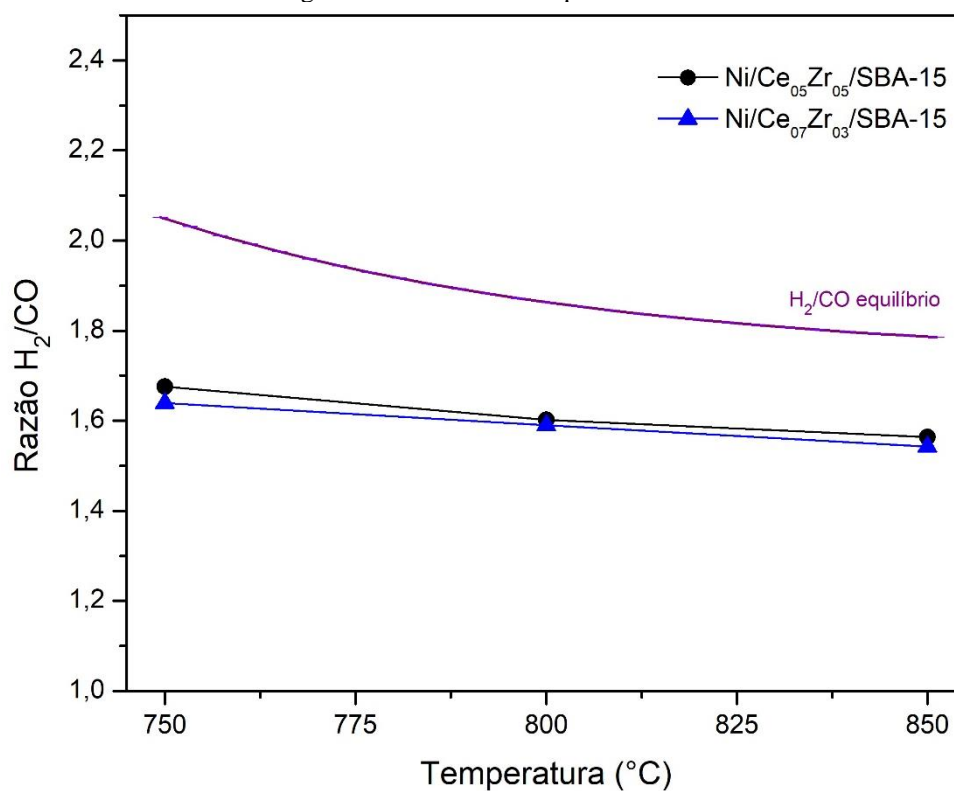
Figura 67 - Rendimento aos produtos H₂ e CO quando submetidos à TRM.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 67 apresenta os dados de rendimento aos produtos destes catalisadores. É verificado que nas três temperaturas estudadas, o rendimento a CO se manteve superior ao rendimento a H₂. Nota-se que a 750°C os rendimentos a H₂ e a CO estão bem próximos, entretanto, com o aumento da temperatura este último é favorecido. Percebe-se também que a 800°C e 850°C o rendimento a CO está bem próximo do correspondente ao equilíbrio termodinâmico. Estes resultados apontam que o aumento de temperatura está favorecendo a reação reversa gás/água, visto que parte do H₂ pode estar reagindo com o CO₂ e, conseqüentemente, aumentando o rendimento a CO.

Na Figura 68 estão plotadas as curvas da razão H₂/CO desses catalisadores quando submetidos à TRM. É observado um pequeno decréscimo com o aumento da temperatura, saindo de 1,67 a 1,56 para o Ni/Ce₀₅Zr₀₅/SBA-15 e 1,64 a 1,54 para Ni/Ce₀₇Zr₀₃/SBA-15.

Figura 68 - Razão H₂/CO quando submetidos à TRM.

Fonte: Arquivo Pessoal.

Visto isso, pode-se inferir que ao variar a composição Ce-Zr como promotores do catalisador Ni/SBA-15, consegue-se um aumento nas conversões dos reagentes e no rendimento aos produtos, visto que com Ni/Ce₀₇Zr₀₃/SBA-15 obteve-se conversões e rendimentos mais altos quando comparados ao Ni/Ce₀₅Zr₀₅/SBA-15.

6 CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados obtidos, pode-se concluir:

- A metodologia de síntese foi eficiente para a formação da estrutura SBA-15 como suporte e para a adição de promotores via impregnação e incorporação, sendo observado uma área superficial para os suportes entre $501 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ e $185 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$.
- As análises de DRX dos precursores indicaram estrutura mesoporosa, caracterizada pela formação de poros com estrutura reta de poros hexagonais, característico do suporte SBA-15, entretanto, foi observado um menor grau de ordenação nos suportes incorporados.
- Os precursores formados são todos mesoporosos. É observado através das histereses tipo H2 que a estrutura SBA-15 formada, após o processo de impregnação das espécies metálicas, apresenta poros com fenda de tamanhos e formas não tão uniformes quanto a SBA-15 pura. Foram observadas áreas superficiais entre $490 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ e $360 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$.
- As análises de FRX foram feitas para quantificar as espécies metálicas presentes no catalisador. Foi observado que o método de incorporação dos promotores não foi eficiente para adicionar CeO_2 e MgO na estrutura da SBA-15.
- Pelo MEV-EDS foi investigada a distribuição das espécies sobre o suporte e foi observado que os catalisadores incorporados apresentaram uma distribuição do promotor de maneira uniforme por toda a estrutura, enquanto os catalisadores impregnados apresentaram pontos de aglomeração sobre a SBA-15.
- Pelas análises de TPR investigou-se a interação entre as espécies e o NiO , e foi verificado que o precursor Ni/Mg/SBA-15 apresentou uma interação muito maior que os demais catalisadores, o que sugere a formação de estrutura Si-O-Mg .
- As análises de XPS confirmaram a interação entre as espécies NiO com o suporte, de tal forma que a interação entre Ni/Mg/SBA-15 foi a mais forte dentre os catalisadores submetidos a essa técnica. Foi verificado também, que os promotores presentes no catalisador incorporado Ni/CeZr-SBA-15 não estão na superfície do catalisador, o que indica que possivelmente os catalisadores incorporados sigam essa tendência.
- A fim de obter informações sobre sítios básicos presentes no material, foram feitas análises de TPD – CO_2 . Foi verificado que o catalisador Ni/Mg/SBA-15 contém maior quantidade de sítios básicos, sendo que apresentou uma maior porcentagem de sítios básicos fortes, enquanto o Ni/CeZr/SBA-15 e Ni/SBA-15 apresentaram uma maior quantidade de sítios moderados.

- Os nove catalisadores sintetizados foram utilizados na tri-reforma do metano, com uma alimentação de reagentes na proporção $3\text{CH}_4: 1\text{CO}_2: 1\text{H}_2\text{O}: 0,5\text{O}_2$. Foi verificado que todos os catalisadores favorecem a formação de CO como produto, o que indica que a reação gás/água está ocorrendo paralelamente. Foi observado que os catalisadores em que se adicionou Mg e CeZr como promotores e o não promovido apresentaram resultados de conversões dos reagentes e rendimentos aos produtos mais altos.

- Ao comparar os métodos de adição de promotor, foi verificado que os catalisadores obtidos apresentaram resultados de conversão e rendimento aos produtos similares. Entretanto foi verificado que com os catalisadores impregnados, a formação de carbono na superfície do catalisador é menor, porém é observado uma desativação ao longo de 300min de reação. Já os catalisadores com os promotores incorporados durante a síntese apresentaram resultados opostos, visto que apresentaram maior taxa de formação de carbono, entretanto, não foi verificado ocorrência de desativação durante os 300min avaliados. Esses resultados levam a crer que a desativação dos catalisadores pode estar ocorrendo por reoxidação da fase ativa, sinterização do catalisador ou por colapso da estrutura SBA-15.

- Ao fazer testes com variação de temperatura, foi observado que aumentos de temperatura favorecem a conversão de CO_2 e o rendimento a CO.

- Nos testes com escassez de água foi verificado que a conversão do metano caiu quando comparado à TRM, visto que a reação de reforma a vapor do metano é desfavorecida com a limitação da água como reagente. Verificou-se o aumento na conversão do dióxido de carbono, e aumento do rendimento a CO.

- Foram feitos testes variando a proporção de cério e zircônio no catalisador. Os resultados mostraram que o catalisador Ni/Ce₀₇Zr₀₃/SBA-15, ao ser submetido a reação de TRM, apresenta s conversões e rendimentos superiores ao Ni/Ce₀₅Zr₀₅/SBA-15, o que indica que a composição de 7% m/m em Ce e 3% m/m pode levar a conversões e rendimentos mais altos.

- Pode-se indicar que os catalisadores mais promissores para a TRM do metano são os promovidos por (CeZr)O₂ e MgO preparados pelo método de incorporação: Ni/CeZr-SBA- 15 e Ni/Mg-SBA-15

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esse trabalho abordou a síntese de catalisadores de níquel suportados em SBA-15 e aplicador a reação de tri-reforma do metano. Todas as caracterizações e testes catalíticos levam a crer que os catalisadores podem ser melhorados pensando em aplicação industrial, visto que o gás de síntese produzido apresentou uma razão H_2/CO muito próxima da estequiometria da reação e do equilíbrio termodinâmico. Entretanto, há muito a ser explorado e melhorado nesses materiais.

Visto isso, sugere-se para trabalhos futuros:

- Melhorar a forma de incorporação dos promotores na estrutura da SBA-15, buscando métodos eficientes de adicionar os promotores, de tal forma que se consiga adicionar os metais de interesse na estrutura do suporte.
- Variar concentrações de $(CeZr)O_2$ nos catalisadores incorporados e submeter a testes de reação a fim de verificar a melhor variação na proporção entre cério e zircônio a ser aplicado a TRM.
- Caracterizar com mais detalhes os materiais no pós-reação a fim de compreender com clareza os motivos de desativação dos catalisadores, e caso seja realmente o colapso da estrutura SBA-15, sugere-se fazer um estudo relacionando a espessura das paredes dos poros com a desativação.
- Diminuir o tempo de envelhecimento da SBA-15 enquanto suporte, na tentativa de aumentar a espessura das paredes dos poros, e assim, buscar aumentar a estabilidade do material.
- Sintetizar materiais SBA-15 promovidos e sinterizar suportes mesoporosos com mesmos promotores, e adicionar níquel, comparando qual a melhor forma de sintetizar catalisadores com alta área superficial para aplicar a TRM.

REFERÊNCIAS

AKBARI, E.; ALAVI, S. M.; REZAEI, M. Synthesis gas production over highly active and stable nanostructured NiMgOAl₂O₃ catalysts in dry reforming of methane: Effects of Ni contents. **Fuel**, v. 194, p. 171–179, 2017.

AL-FATESH, A. S. et al. Evaluation of Co-Ni/Sc-SBA-15 as a novel coke resistant catalyst for syngas production via CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 567, n. September, p. 102–111, 2018.

ALBARAZI, A.; BEAUNIER, P.; DA COSTA, P. Hydrogen and syngas production by methane dry reforming on SBA-15 supported nickel catalysts: On the effect of promotion by Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ mixed oxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 1, p. 127–139, 2013.

ALBARAZI, A.; GÁLVEZ, M. E.; DA COSTA, P. Synthesis strategies of ceria-zirconia doped Ni/SBA-15 catalysts for methane dry reforming. **Catalysis Communications**, v. 59, p. 108–112, 2015.

ALMEIDA, C. DE C. **Materiais catalíticos à base de Ni e Co suportados em SBA-15 para aplicação a reforma a vapor do etanol e reforma a seco do metano**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

AMIN, M. H.; TARDIO, J.; BHARGAVA, S. K. A Comparison Study on Carbon Dioxide Reforming of Methane Over Ni Catalysts Supported on Mesoporous SBA-15, MCM-41, KIT-6 and g-Al₂O₃. **Material**, v. 37, p. 1454–1464, 2012.

ANCHIETA, C. G.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Effect of ionic liquid in Ni / ZrO₂ catalysts applied to syngas production by methane tri-reforming. **Hydrogen Energy**, n. xxxx, p. 12, 2019.

ANP. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**, v. 127, p. 40, 2021.

ARTEAGA, G. et al. Methanol Oxidation on Graphenic-Supported Platinum Catalysts. **Surfaces**, v. 2, n. 1, p. 16–31, 2019.

ARTIGLIA, L. et al. Introducing Time Resolution to Detect Ce³⁺ Catalytically Active Sites at the Pt/CeO₂ Interface through Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 8, n. 1, p. 102–108, 2017.

ASWAL, D. K. et al. XPS and AFM investigations of annealing induced surface modifications of MgO single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 236, n. 4, p. 661–666, 2002.

BIRELO, F. J. **NOVAS APLICAÇÕES DO GÁS NATURAL E DO GÁS LIQUEFEITO: análise econômica e socioambiental e a utilização nas indústrias asfálticas.** [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2013.

BRASIL. **Lei 11.909 - 2009.** [s.l: s.n.].

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BURROUGHS, P. et al. Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 17, p. 1686–1698, 1976.

CAO, Y. et al. Efficient synthesis of ethylene glycol from cellulose over Ni-WO₃/SBA-15 catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 381, p. 46–53, 2014.

CHEN, S. Y.; JANG, L. Y.; CHENG, S. Synthesis of Zr-incorporated SBA-15 mesoporous materials in a self-generated acidic environment. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 21, p. 4174–4180, 2004.

CHEN, S. Y.; LEE, J. F.; CHENG, S. Pinacol-type rearrangement catalyzed by Zr-incorporated SBA-15. **Journal of Catalysis**, v. 270, n. 1, p. 196–205, 2010.

CHIODINI, A. et al. Enhancements in Biomass-to-Liquid processes: Gasification aiming at high hydrogen/carbon monoxide ratios for direct Fischer-Tropsch synthesis applications. **Biomass and Bioenergy**, v. 106, p. 104–114, 2017.

CHONG, C. C.; TEH, L. P.; SETIABUDI, H. D. Syngas production via CO₂ reforming of CH₄ over Ni-based SBA-15: Promotional effect of promoters (Ce, Mg, and Zr). **Materials Today Energy**, v. 12, p. 408–417, 2019.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction.** [s.l.] Addison-Wesley Publishing, 1956.

DAI, Q. et al. Direct synthesis of Cerium(III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100, n. 1–3, p. 268–275, 2007.

DAI, Y. M.; LU, C. Y.; CHANG, C. J. Catalytic activity of mesoporous Ni/CNT, Ni/SBA-15 and (Cu, Ca, Mg, Mn, Co)-Ni/SBA-15 catalysts for CO₂ reforming of CH₄. **RSC Advances**, v. 6, n. 77, p. 73887–73896, 2016.

DAOURA, O. et al. One-pot prepared mesoporous silica SBA-15-like monoliths with embedded Ni particles as selective and stable catalysts for methane dry reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 280, n. August 2020, p. 119417, 2021.

DEBEK, R. et al. Influence of Ce/Zr molar ratio on catalytic performance of hydrotalcite-derived catalysts at low temperature CO₂ methane reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 37, p. 23556–23567, 2017.

DEGIRMENCI, V. et al. Synthesis and NMR characterization of titanium and zirconium oxides incorporated in SBA-15. **Topics in Catalysis**, v. 49, n. 3–4, p. 204–208, 2008.

DNPM. Petróleo e Gás Natural. n. 61, 2008.

DUARTE, L.; JUCHEM, P.; PULZ, G. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros. ... **RS. Vol. 30, n. 2 (2003 ...)**, v. 30, n. 2, p. 3–15, 2003.

FELIY, S. et al. XPS study of the effect of aluminium on the atmospheric corrosion of the AZ31 magnesium alloy. **Surface and Interface Analysis**, v. 41, n. 3, p. 143–150, 2009.

FIGLIAREZZA, M. et al. Gás Natural: Potencialidades De Utilização No Brasil. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 10, n. 10, p. 2251–2265, 2013.

FOTEA, C.; CALLAWAY, J.; ALEXANDER, M. R. Characterisation of the surface chemistry of magnesium exposed to the ambient atmosphere. **Surface and Interface Analysis**, v. 38, p. 1363–1371, 2006.

FOURNIER, V.; MARCUS, P.; OLEFJORD, I. Oxidation of magnesium. **Surface and Interface Analysis**, v. 34, n. 1, p. 494–497, 2002.

GALLEGO, G. S. et al. Dry reforming of methane over LaNi_{1-y}ByO_{3±δ} (B = Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1–2, p. 251–258, 2008.

GARCÍA-VARGAS, J. M. et al. Precursor influence and catalytic behaviour of Ni/CeO₂ and Ni/SiC catalysts for the tri-reforming process. **Applied Catalysis A: General**, v. 431–432, p. 49–56, 2012.

GARCÍA-VARGAS, J. M. et al. Influence of alkaline and alkaline-earth cations 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.

GAUDIN, P. et al. Formation and role of Cu⁺ species on highly dispersed CuO/SBA-15 mesoporous materials for SO_x removal: An XPS study. **Fuel Processing Technology**, v. 153, p. 129–136, 2016.

GAXIOLA, E. et al. Oxidative dehydrogenation of n-octane over Mg-containing SBA-15 material. **Materials Research Innovations**, v. 22, n. 5, p. 247–253, 2018.

GAZI, H. A. Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane. **International Journal of**

Hydrogen Energy, v. 43, n. 13, p. 6561–6574, 2018.

GUO, J. et al. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, n. 1–2, p. 75–82, 2004.

HABIMANA, F. et al. Effect of Cu promoter on Ni-based SBA-15 catalysts for partial oxidation of methane to syngas. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 392–398, 2009.

HAYES, E.; CNUTS, D.; ROTS, V. Integrating SEM-EDS in a sequential residue analysis protocol: Benefits and challenges. **Journal of Archaeological Science: Reports**, v. 23, n. November 2018, p. 116–126, 2019.

HERNÁNDEZ-MORALES, V. et al. Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with -NH₂ groups. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 160, p. 133–142, 2012.

HESS, C.; TZOLOVA-MÜLLER, G.; HERBERT, R. The influence of water on the dispersion of vanadia supported on silica SBA-15: A combined XPS and Raman study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 26, p. 9471–9479, 2007.

HONGMANOROM, P. et al. Enhanced performance and selectivity of CO₂ methanation over phyllosilicate structure derived Ni-Mg/SBA-15 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 282, n. August 2020, p. 119564, 2021.

HUANG, B. et al. Effect of MgO promoter on Ni-based SBA-15 catalysts for combined steam and carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 225–231, 2008.

HUGHES, A. E. et al. XPS and SEM characterization of hydrated cerium oxide conversion coatings. **Surface and Interface Analysis**, v. 23, n. 7–8, p. 540–550, 1995.

JIANG, H. et al. Preparation of Ni/Mg_xTi_{1-x}O catalysts and investigation on their stability in tri-reforming of methane. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 10, p. 988–995, 2007.

JIANG, H. et al. Efficient hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd/In₂O₃/SBA-15 catalysts. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 36, n. April 2019, p. 33–39, 2020.

KIM, H. et al. Low temperature steam reforming of methane using metal oxide promoted Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts in a compact reformer. v. 3, p. 1–9, 2017.

KOVÁCS, G. J.; BERTÓTI, I.; RADNÓCZI, G. X-ray photoelectron spectroscopic study of magnetron sputtered carbon-nickel composite films. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 21, p. 7942–7946, 2008.

KRISHNAN, C. K. et al. Pt/CeO₂-ZrO₂ present in the mesopores of SBA-15 - A

better catalyst for CO oxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 27, p. 7513–7520, 2010.

KUMAR, R. et al. Effect of support materials on the performance of Ni-based catalysts in tri-reforming of methane. **Fuel Processing Technology**, v. 186, n. December 2018, p. 40–52, 2019.

LAI-ZHI, S. U. N. et al. Tri-reforming of coal bed methane to syngas over the Ni-Mg-ZrO₂ catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 40, n. 7, p. 831–837, 2012.

LARIBI, M.; BACHARI, K.; TOUATI, M. Elaboration of nickel-impregnated over hexagonal mesoporous materials and their catalytic application. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1388–S1393, 2016.

LI, H. et al. Ni/SBA-15 catalysts for CO methanation: effects of V, Ce, and Zr promoters. **RSC Advances**, v. 5, n. 117, p. 96504–96517, 2015.

LI, J. F. et al. Y₂O₃-promoted NiO/SBA-15 catalysts highly active for CO₂/CH₄ reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 21, p. 10927–10940, 2014.

LI, J. P. H. et al. Understanding of binding energy calibration in XPS of lanthanum oxide by: In situ treatment. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 40, p. 22351–22358, 2019.

LI, Y. et al. **Direct Synthesis of Al-SBA-15 Mesoporous Materials via Hydrolysis-Controlled Approach**, 2004.

LIMA, S. M. et al. Structural features of La_{1-x}Ce_xNiO₃ mixed oxides and performance for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 311, n. 1–2, p. 94–104, 2006.

LIN, S. S. et al. Catalytic wet air oxidation of phenol by various CeO₂ catalysts. **Water Research**, v. 36, n. 12, p. 3009–3014, 2002.

LINO, A. V. P. et al. ScienceDirect Methane tri-reforming for synthesis gas production using Ni / CeZrO₂ / MgAl₂O₄ catalysts : Effect of Zr / Ce molar ratio. v. 5, 2020.

LIU, F. et al. Study on the preparation of Ni-La-Ce oxide catalyst for steam reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 20, p. 10454–10466, 2014.

LIU, Z. et al. Mechanistic Insights of Ethanol Steam Reforming over Ni-CeO_x(111): The Importance of Hydroxyl Groups for Suppressing Coke Formation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 32, p. 18248–18256, 2015.

LU, B. et al. Grafting Ni particles onto SBA-15, and their enhanced performance for CO₂ methanation. **RSC Advances**, v. 5, n. 70, p. 56444–56454, 2015.

LUAN, Z. et al. Incorporation of titanium, into mesoporous silica molecular sieve SBA-15. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 12, p. 3680–3686, 1999.

MACIEL, L. J. L. **Produção de gás de síntese por Tri-reforma do metano em reator de leito fixo**. [s.l.] Universidade Federal do Pernambuco, 2007.

MAJEWSKI, A. J.; WOOD, J. Tri-reforming of methane over Ni@SiO₂ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 24, p. 12578–12585, 2014.

MANSOUR, A. N. Characterization of NiO by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 3, n. 3, p. 231–238, 1994.

MÁRQUEZ-ALVAREZ, C. et al. Surface characterization of zirconia-coated alumina and silica carriers. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 159, n. 2, p. 454–459, 1993.

MEILI, Z. et al. Structural Characterization of Highly Stable NiSBA-15 Catalyst and Its Catalytic Performance for Methane Reforming with CO₂. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, n. 9, 2006.

MINH, D. P. et al. Hydrogen Production From Biogas Reforming : An Overview of Steam Reforming , Dry Reforming , Dual Reforming , and Tri-Reforming of Methane. In: **Hydrogen Supply Chain: Design, Deployment and Operation**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2018. p. 111–166.

MOOGI, S.; LEE, I. G.; HWANG, K. R. Catalytic steam reforming of glycerol over Ni–La₂O₃–CeO₂/SBA-15 catalyst for stable hydrogen-rich gas production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 53, p. 28462–28475, 2020.

NAGAI, Y. et al. Structure analysis of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides as oxygen storage promoters in automotive catalysts. **R&D review of Toyota CRDL**, v. 37, n. 4, p. 20–27, 2002.

OEMAR, U. et al. CO₂ reforming of methane over highly active La-promoted Ni supported on SBA-15 catalysts: Mechanism and kinetic modelling. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 4, p. 1173–1186, 2016.

OMOREGBE, O. et al. Influence of Lanthanide Promoters on Ni/SBA-15 Catalysts for Syngas Production by Methane Dry Reforming. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 1388–1395, 2016.

PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7813–7837, 2014a.

PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 22, p. 7813–7837, 2014b.

PAN, W.; ZHENG, J.; SONG, C. Catalytic Tri-reforming of Methane Using Flue

Gas from Fossil Fuel-based Power Plants. **ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints**, v. 47, n. 1, p. 262–263, 2002.

PARK, Y. et al. Single-step preparation of Ni catalysts supported on mesoporous silicas (SBA-15 and SBA-16) and the effect of pore structure on the selective hydrodechlorination of 1,1,2-trichloroethane to VCM. **Catalysis Today**, v. 97, n. 2- 3 SPEC. ISS., p. 195–203, 2004.

PINO, L. et al. Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni-ceria catalysts: Effect of La-doping. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 1–2, p. 64–73, 2011.

RAMOS, A. L. D. et al. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1704–1716, 2011.

RIBEIRO, E. S. et al. Princípios básicos de XAS e XPS. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1–23, 2018.

RODRIGUEZ-GOMEZ, A.; CABALLERO, A. Identification of Outer and Inner Nickel Particles in a Mesoporous Support: How the Channels Modify the Reducibility of Ni/SBA-15 Catalysts. **ChemNanoMat**, v. 3, n. 2, p. 94–97, 2017.

ROSSETE, A. L. R. et al. Desidratação de Etanol sobre material nanoestruturado do tipo LaSBA-15. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 864–867, 2011.

ROUQUEROL, F. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. Second ed. San Diego: [s.n.].

SABBAGHI, A.; LAM, F. L. Y.; HU, X. Zr-SBA-15 supported Ni catalysts for lean NO_x reduction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 409, p. 69–78, 2015.

SANTAMARIA, M. et al. Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS). **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 3 SPEC. ISS., p. 1314–1324, 2007.

SANTOS, E. M. et al. Gás natural: a construção de uma nova civilização. **Revista Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p. 67–90, 2007.

SÁPI, A. et al. In Situ DRIFTS and NAP-XPS Exploration of the Complexity of CO₂ Hydrogenation over Size-Controlled Pt Nanoparticles Supported on Mesoporous NiO. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 10, p. 5553–5565, 2018.

SAUKAITIS, J. C.; AZAD, K. **Method using carbon monoxide resistant membrane to control H₂/CO ratio of synthesis gas feed to fischer-tropsch unit**, 2019.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

SCHMAL, M.; TONIOLO, F. S.; KOZONOE, C. E. Perspective of Catalysts for

(Tri) Reforming of Natural gas and Flue gas rich in CO₂. “**Applied Catalysis A, General**”, 2018.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances**, v. A32, p. 751–767, 1976.

SINGHA, R. K. et al. Energy efficient methane tri-reforming for synthesis gas production over highly coke resistant nanocrystalline Ni-ZrO₂ catalyst. **Applied Energy**, v. 178, p. 110–125, 2016.

SOLOV'EV, S. A. et al. Tri-reforming of methane on structured Ni-containing catalysts. **Theoretical and Experimental Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 199–205, 2012.

SONG, C.; PAN, W. Tri-reforming of methane: A novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios. **Catalysis Today**, v. 98, n. 4, p. 463–484, 2004.

SRINIVAS, D. et al. Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, n. 2, p. 323–334, 2003.

SUN, D. et al. Effect of O₂ and H₂O on the tri-reforming of the simulated biogas to syngas over Ni-based SBA-15 catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 369–374, 2010.

SUN, G. B. et al. A crucial role of surface oxygen mobility on nanocrystalline Y₂O₃ support for oxidative steam reforming of ethanol to hydrogen over Ni/Y₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, n. 3–4, p. 303–312, 2008.

TAHERIAN, Z. et al. A comparative study of ZrO₂, Y₂O₃ and Sm₂O₃ promoted Ni/SBA-15 catalysts for evaluation of CO₂/methane reforming performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 26, p. 16408–16420, 2017.

TANG, Y. et al. Zirconia functionalized SBA-15 as effective adsorbent for phosphate removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 155, p. 192–200, 2012.

THEOFANIDIS, S. A. et al. Carbon gasification from Fe-Ni catalysts after methane dry reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 185, p. 42–55, 2016.

UNGUREANU, A. et al. Composition-Dependent Morphostructural Properties of Ni-Cu Oxide Nanoparticles Confined within the Channels of Ordered Mesoporous SBA-15 Silica. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 8, p. 3010–3025, 2013.

VAN, N. T. T. et al. Positive effects of CeO₂ promoter and Co-reactant/CO on methanation of CO₂-rich gas over Ni/SBA-15 catalyst. **Materials Transactions**, v. 61, n. 7, p. 1332–1338, 2020.

VITA, A. et al. Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO₂ catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 47–58, 2014.

WALKER, D. M. et al. Synthesis gas production to desired hydrogen to carbon monoxide ratios by tri-reforming of methane using Ni-MgO-(Ce,Zr)O₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 445–446, p. 61–68, 2012.

WAN, H. et al. Effect of Ni Loading and Ce_xZr_{1-x}O₂ Promoter on Ni-based SBA-15 Catalysts for steam reforming of methane. **Journal of natural**, v. 16, p. 139–147, 2007.

WANG, F. et al. Short channeled Zr-Ce-SBA-15 supported palladium catalysts for toluene catalytic oxidation. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 15, p. 1415–1419, 2011a.

WANG, K. et al. Effect of Ce_xZr_{1-x}O₂ Promoter on Ni-Based SBA-15 Catalyst for Steam Reforming of Methane. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 25–31, 2009.

WANG, N. et al. Synthesis, characterization and catalytic performances of Ce-SBA-15 supported nickel catalysts for methane dry reforming to hydrogen and syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 23, p. 9718–9731, 2011b.

WANG, N. et al. Synthesis, characterization and catalytic performances of Ce-SBA-15 supported nickel catalysts for methane dry reforming to hydrogen and syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 23, p. 9718–9731, 2012.

XIA, W. et al. The synthesis of ZrO₂/SiO₂ nanocomposites by the two-step CVD of a volatile halogen-free Zr alkoxide in a fluidized-bed reactor. **Chemical Vapor Deposition**, v. 13, n. 1, p. 37–41, 2007.

XU, D. et al. A novel process for converting coalmine-drained methane gas to syngas over nickel-magnesia solid solution catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 9, p. 995–1006, 2005.

YANG, W. et al. CO₂ reforming of methane to syngas over highly-stable Ni/SBA-15 catalysts prepared by P123-assisted method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 3, p. 1513–1523, 2016.

ZHANG, H. et al. Structure and Catalytic Performance of Mg-SBA-15-Supported Nickel Catalysts for CO₂ Reforming of Methane to Syngas. **Chemical Engineering and Technology**, v. 36, n. 10, p. 1701–1707, 2013.

ZHAO, D. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 1998.

ZHAO, X. et al. NiMg/Ceria-Zirconia Cylindrical Pellet Catalysts for Tri-reforming of Surrogate Biogas. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 3,

p. 845–855, 2018.

ZHUANG, Q.; QIN, Y.; CHANG, L. Promoting effect of cerium oxide in supported nickel catalyst for hydrocarbon steam-reforming. **Applied Catalysis**, v. 70, n. 1, p. 1–8, 1991.