

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**PEROVSKITAS DO TIPO $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ SUPORTADAS EM SBA-15 COMO
PRECURSORES DE CATALISADORES Ni-Co APLICADOS À REFORMA A
VAPOR DO ETANOL**

ISA CAROLINA SILVA COSTA

SÃO CARLOS - SP

2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**PEROVSKITAS DO TIPO $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ SUPORTADAS EM SBA-15 COMO
PRECURSORES DE CATALISADORES Ni-Co APLICADOS À REFORMA A
VAPOR DO ETANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Mansur Assaf

SÃO CARLOS - SP

2018

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE ISA CAROLINA SILVA COSTA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 19 DE ABRIL DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf
Orientador, UFSCar



Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez
UFSCar



Elisabete Moreira Assaf
USP

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por guiar e iluminar minha vida em todos os momentos.

Aos meus pais, sempre presentes durante cada etapa deste trabalho, pelo amor incondicional, força e por se doarem para a concretização dos nossos sonhos. Aos meus irmãos, Jorge, Victor e Isabelle pela amizade, união e tantos momentos de alegria proporcionados nas minhas voltas para casa. À minha querida família, pela torcida e incentivo.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Mansur pelos ensinamentos, disponibilidade, paciência e pelo apoio para a concretização deste trabalho.

À Camila, Cássia e Larissa, pela amizade, convivência e companheirismo ao longo desse período.

À todos os meus queridos amigos que fiz no Departamento de Engenharia Química e na vida pela amizade, apoio e pelos momentos de descontração.

Aos amigos do grupo de pesquisa, pela parceria e pelo aprendizado compartilhado.

Aos técnicos de laboratório, em especial à Alexandra e ao Rômulo, pelo apoio e disponibilidade em ajudar.

À Alessandra e aos alunos do Laboratório de Catálise Heterôgenea do IQSC (USP), pelo acolhimento e colaboração durante o período em que estive no laboratório.

À Prof.^a Dra. Elisabete Assaf e ao Prof. Dr. Ernesto Urquieta-Gonzalez pelas participações nas bancas de qualificação e defesa deste trabalho, em especial pela contribuição de ambos.

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro concedido.

À todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A produção de hidrogênio a partir do processo de reforma a vapor do etanol tem se destacado como um processo para a diversificação da matriz energética mundial, que tem por objetivo reduzir os impactos ambientais e garantir segurança energética. Dentre os catalisadores já avaliados para esse processo, aqueles baseados em metais como Ni e Co são ativos para a reação, porém podem sofrer desativação pela formação de carbono em sua superfície e pela sinterização das partículas metálicas. Dentre as estratégias para aumentar o desempenho e a estabilidade desses catalisadores, a síntese a partir de precursores do tipo perovskita (ABO_3) possibilita obter metais (B) altamente dispersos em óxidos (AO_x). No entanto, os compostos obtidos a partir dessas estruturas possuem baixa área superficial, o que diminui a superfície ativa do material. Para estudar os efeitos da natureza e composição dos catalisadores e do aumento da área específica, catalisadores de Ni, Co e Ni-Co obtidos a partir de perovskitas do tipo $LaNi_xCo_{1-x}O_3$ e $LaNi_xCo_{1-x}O_3/SBA-15$ foram preparados e aplicados à reforma a vapor do etanol. Visando definir um método de síntese para a formação de perovskitas sobre o suporte mesoporoso SBA-15, os materiais precursores foram sintetizados a partir de impregnações baseadas nos métodos de Pechini modificado e citrato amorfo. A síntese de perovskitas sobre SBA-15 a partir de impregnação baseada no método de Pechini modificado mostrou menor tendência à formação de fases secundárias. O catalisador de Ni obtido da redução desse material apresentou maior atividade e rendimento para produção de H_2 quando comparado aquele obtido pelo método do citrato amorfo. A partir desse método, foram preparados materiais com diferentes proporções de perovskita sobre o suporte e perovskitas mássicas. O aumento da proporção de perovskita sobre o suporte indicou maior formação de NiO segregado e menor dispersão da fase ativa. A atividade catalítica e a taxa de formação de carbono, porém, foram similares entre os materiais, mesmo diante do aumento do percentual metálico. A introdução de Co no sítio B da estrutura da perovskita leva à redução da formação de fases secundárias, em razão da maior estabilidade que perovskita com a inserção desse cátion na sua rede cristalina passa a apresentar. Os catalisadores com Ni-Co e Co exibiram menor atividade para a reação, porém a taxa de formação de carbono diminuiu, em razão da menor atividade do Co na quebra da ligação C-C e de sua maior habilidade para a ativação da água. A comparação do desempenho dos catalisadores suportados com o daqueles sintetizados a partir de perovskitas mássicas, mostrou aumento da atividade catalítica e redução da formação de carbono nos materiais suportados em SBA-15, em razão da maior dispersão da fase ativa.

Palavras-chave: perovskita, Ni-Co, SBA-15, etanol, reforma a vapor

ABSTRACT

The production of hydrogen from the steam reforming process of ethanol stands out as a process for the diversification of the world energy matrix, which aims to reduce environmental impacts and ensure energy security. Among the catalysts already evaluated for this process, those based on metals such as Ni and Co are active for the reaction, but can be deactivated by the formation of carbon on the surface and sintering of the metal particles. Among the strategies to increase the performance and stability of these catalysts, the synthesis from perovskite precursors (ABO_3) makes it possible to obtain metals (B) highly dispersed in oxides (AO_x). However, the compounds obtained from these structures have low surface area, which decreases the active surface of the material. To study the effects of the nature and composition of the catalysts and the increase of the specific area, Ni, Co and Ni-Co catalysts obtained from $LaNi_xCo_{1-x}O_3$ and $LaNi_xCo_{1-x}O_3/SBA-15$ perovskites were prepared and applied to the reform to the ethanol vapor. In order to define a synthesis method for the formation of perovskites on the mesoporous support SBA-15, the precursor materials were synthesized from impregnations based on the modified Pechini and amorphous citrate methods. The synthesis of perovskites on SBA-15 from impregnation based on the modified Pechini method showed less tendency to form secondary phases. The Ni catalyst obtained from the reduction of this material presented higher activity and yield for H_2 production when compared to that obtained by the amorphous citrate method. From this method, materials with different proportions of perovskite on the support and mass perovskites were prepared. The increase of the perovskite ratio on the support indicated a higher formation of segregated NiO and less dispersion of the active phase. The catalytic activity and the rate of carbon formation, however, were similar among the materials, even in view of the increase in the metallic percentage. The introduction of Co into the B site of the perovskite structure leads to the reduction of the formation of secondary phases, due to the higher stability, that perovskite with the insertion of this cation in its crystalline lattice happens to present. The catalysts with Ni-Co and Co showed lower activity for the reaction, but the rate of carbon formation decreased, due to the lower Co activity in the C-C bond breakage and its greater ability to activate the water. Comparison of the performance of the supported catalysts with those synthesized from the perovskite masses showed increased catalytic activity and reduced carbon formation in the materials supported in SBA-15, due to the greater dispersion of the active phase.

Keywords: perovskite, Ni-Co, SBA-15, ethanol, steam reforming

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Hidrogênio: Fonte alternativa de energia	15
2.2. Reforma a vapor do etanol	21
2.2.1. <i>Influência das condições de reação</i>	23
2.2.2. <i>Fundamentos do mecanismo reacional</i>	25
2.2.3. <i>Catalisadores metálicos suportados em óxidos</i>	28
2.2.4. <i>Desativação do catalisador</i>	32
2.3. Óxidos do tipo perovskita	33
2.3.1. <i>Características gerais das perovskitas</i>	33
2.3.2. <i>Perovskitas como precursores catalíticos</i>	36
2.3.3. <i>Perovskita suportada: Estratégia para aumento do desempenho catalítico</i>	41
2.3.4. <i>Síntese dos óxidos do tipo perovskita</i>	46
2.4. SBA-15 (Santa Bárbara Amorphous)	49
3. OBJETIVOS	51
3.1. Objetivo Geral	51
3.2. Objetivos Específicos	51
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	52
4.1. Síntese dos catalisadores	52
4.1.1. <i>Perovskita mássica</i>	52
4.1.3. <i>Perovskita suportada</i>	54
4.1.4. <i>Nomenclatura adotada para os catalisadores</i>	55
4.2. Caracterização dos catalisadores	55
4.2.1. <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	55
4.2.2. <i>Redução a Temperatura Programada (RTP-H₂)</i>	56
4.2.3. <i>Fisissorção de Nitrogênio</i>	57
4.2.4. <i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	58
4.2.5. <i>Análise Termogravimétrica (TG), derivada (DTG) e Análise Termodiferencial (DTA)</i>	59
4.2.6. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1. Caracterização do suporte SBA-15	62

5.2. Catalisadores de Ni obtidos de perovskitas do tipo LaNiO_3 suportadas em SBA-15 por impregnação baseada no método do citrato amorfo e no método de Pechini modificado	65
5.2.1. <i>Caracterização dos catalisadores de Ni obtidos de perovskitas do tipo LaNiO_3 por impregnação baseada no método do citrato amorfo e no método de Pechini modificado</i>	65
5.2.2. <i>Ensaio catalítico de estabilidade dos catalisadores de Ni obtidos de perovskitas do tipo LaNiO_3 suportadas em SBA-15 por impregnação baseada no método do citrato amorfo e no método de Pechini modificado</i>	77
5.3. Catalisadores de Ni obtidos de perovskitas do tipo LaNiO_3 suportadas em diferentes proporções sobre SBA-15	81
5.3.1. <i>Caracterização dos catalisadores de Ni obtidos de perovskitas do tipo LaNiO_3 suportadas em diferentes proporções sobre SBA-15</i>	81
5.3.2. <i>Ensaio catalítico de estabilidade dos catalisadores de Ni obtidos de perovskitas do tipo LaNiO_3 suportadas em diferentes proporções sobre SBA-15</i>	88
5.4. Catalisadores de Ni, Ni-Co e Co obtidos de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ e de $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3/\text{SBA-15}$	92
5.4.1. <i>Caracterização dos catalisadores de Ni, Ni-Co e Co obtidos de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$</i>	93
5.4.2. <i>Caracterização dos catalisadores de Ni, Ni-Co e Co obtidos de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3/\text{SBA-15}$</i>	103
5.4.3. <i>Ensaio de estabilidade dos catalisadores de Ni, Ni-Co e Co obtidos de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3/\text{SBA-15}$</i>	107
5.5. Comparação do desempenho dos catalisadores de Ni obtidos das perovskitas suportadas 33LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15 (P) com aquele obtido da perovskita mássica LN	117
6. CONCLUSÕES	120
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	121
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
APÊNDICE A – Termogramas	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fornecimento de energia primária mundial total (TPES, do inglês World total primary energy supply) de 1971 a 2015 por combustível, Adaptado de “Key World Energy Statistics” (IEA, 2017).....	15
Figura 2 – Principais produtores e exportadores de petróleo no mundo, Adaptado de “Key World Energy Statistics” (IEA, 2017).....	16
Figura 3 – Fornecimento de energia mundial por regiões do mundo em 1990 e 2015, Adaptado de “Key World Energy Statistics” (IEA, 2017).	17
Figura 4 – Emissões de CO ₂ por país de 1973 a 2015, Adaptado de Agência Internacional de Energia (IEA, do inglês International Energy Agency, 2017).	17
Figura 5 – Produção Brasileira de Etanol Ano-Safra (“Produção Brasileira de Etanol”, DCAA/SPA/EMBRAPA, 2017).....	19
Figura 6 – Avaliação termodinâmica da reforma a vapor do etanol em função da temperatura e da razão molar água/etanol na pressão atmosférica, Adaptado de RABENSTEIN; HACKER (2008).	24
Figura 7 – Termodinâmica da formação de carbono na reforma a vapor do etanol em função da temperatura e da razão molar água/etanol (S/E), Adaptado de RABENSTEIN; HACKER, (2008).	24
Figura 8 – Mecanismo reacional da reforma a vapor do etanol em catalisadores metálicos baseados em Ni, Co, Pt, Pd e Rh em função do aumento da temperatura, Adaptado de ZANCHET et al. (2015).	25
Figura 9 – Etapas da reação de reforma a vapor do etanol em catalisadores metálicos suportados em um óxido, Adaptado de LI; GONG, 2014).	26
Figura 10 – Capacidade de estocagem de oxigênio (a) e Mobilidade de oxigênio (b), Adaptado de SONG; OZKAN (2009).	27
Figura 11 – Mecanismo de remoção de carbono em suportes com alta mobilidade de oxigênio, Adaptado de SONG; OZKAN (2009).	28
Figura 12 – Representação esquemática do modelo proposto para justificar a estabilidade do catalisador de Ni/La ₂ O ₃ sob as condições de reforma (FATSIKOSTAS; KONDARIDES; VERYKIOS, 2002).....	31
Figura 13 – DRX do catalisador Ir/La ₂ O ₃ após calcinação, redução e para diferentes intervalos de tempo durante a reação, Adaptado de CHEN et al.(2010b).....	32
Figura 14 – Célula unitária cúbica, correspondente a estrutura ideal de uma perovskita, Adaptado de ATTA; GALAL; EKRAM (2016).	34
Figura 15 – Esquema ilustrativo da formação de carbono em partículas de Pt, (PENG et al., 2012).....	37
Figura 16 – Microscopia eletrônica de transmissão e respectivos histogramas de distribuição do diâmetro da partícula de Ni para os catalisadores após a reação, Adaptado de CHEN et al. (2010a).....	39
Figura 17 – Confinamento em estrutura mesoporosa, Adaptado de LI; GONG (2014).	41
Figura 18 – Modelo de dispersão ideal (a), imagem HAADF da amostra cr-LCM (b), modelo de dispersão “entre dispersão” não ideal (b-1), imagem HAADF da amostra A-sc-LCM (c),	

modelo de dispersão sobre o suporte (c-1) e imagem HAADF da amostra sc-LCM (d), Adaptado de (ZHANG et al., 2012).	43
Figura 19 – Estrutura esquemática da perovskita suportada antes e após a redução, Adaptado de ZHAO et al. (2016).	44
Figura 20 – Esquema da síntese da perovskita pelo método de Pechini, Adaptado de DANKS; HALL; SCHNEPP (2016).	48
Figura 21 – Ilustração da estrutura perovskita obtida após calcinação Adaptado de YANG; JU (2016).	48
Figura 22 – Reação de transesterificação entre o ácido cítrico e o etileno glicol o método de Pechini, Adaptado de DANKS; HALL; SCHNEPP (2016).	48
Figura 23 – Esquema ilustrativo da síntese da SBA-15, Adaptado de GARCIA (2015).	50
Figura 24 – Esquema da preparação das perovskitas mássicas pelo método de complexação do citrato.	52
Figura 25 – Esquema do método de preparo da SBA-15, Adaptado de (DE LIMA et al., 2009).	53
Figura 26 – Esquema das etapas de preparação da perovskita suportada, Adaptado de DUAN et al. (2017).	54
Figura 27 – DRX em baixo ângulo para o suporte SBA-15.	62
Figura 28 – Padrão de difração de Raios-X da SBA-15 (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).	63
Figura 29 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ da SBA-15.	64
Figura 30 – Distribuição BJH do diâmetro de poros da SBA-15.	64
Figura 31 – Difractogramas dos precursores perovskita suportados 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P). Os picos indicados são relativos às fases: (#) LaNiO ₃ JCPDS 33-711 e (*) NiO JCPDS 44-1159.	66
Figura 32 – Difractograma da perovskita 33%(m/m) LaNiO ₃ /SiO ₂	67
Figura 33 – DRX em baixo ângulo para as perovskitas suportadas 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P).	69
Figura 34 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ de 33LN/SBA-15 (P), obtida a partir de análise realizada no Laboratório de Catálise Heterogênea do IQSC/USP.	71
Figura 35 – Perfis de redução das perovskitas suportadas 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P).	72
Figura 36 – Perfil experimental de redução de 33LN/SBA-15 (C) (preto) e curva ajustada a partir das deconvoluções (vermelho).	74
Figura 37 – Perfil experimental de redução de 33LN/SBA-15 (P) (preto) e curva ajustada a partir das deconvoluções (vermelho).	74
Figura 38 – Imagens de MET do precursor de 33LN/SBA-15 (C).	75
Figura 39 – Imagens de MET dos precursores: (a) 33LN/SBA-15 (C) e (b) 33LN/SBA-15 (P).	76
Figura 40 – Rendimento dos produtos gasosos H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ e C ₂ H ₄ para o catalisador 33LN/SBA-15 (C).	77
Figura 41 – Rendimento dos produtos gasosos H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ e C ₂ H ₄ para o catalisador 33LN/SBA-15 (P).	78

Figura 42 – Difractogramas obtidos para os catalisadores 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P) após o teste de estabilidade. Os picos indicados são relativos às fases: (+) Ni JCPDS 4-850 e (\oplus) La ₂ O ₃ JCPDS 5-602.....	81
Figura 43 – Difractogramas obtidos para 33LN/SBA-15 (P), 42LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15. Os picos indicados são relativos às fases: (#) LaNiO ₃ JCPDS 33-711, (*) NiO JCPDS 44-1159. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller.	82
Figura 44 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ de 33LN/SBA-15 (P) e 42LN/SBA-15 (P), obtidas a partir de análises realizadas no Laboratório de Catálise Heterogênea do IQSC/USP.....	84
Figura 45 – Perfil de redução das perovskitas suportadas 33LN/SBA-15 (P), 42LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15 (P).	85
Figura 46 – Perfil experimental de redução de 33LN/SBA-15 (P) (preto), com respectivas deconvoluções (verde) e curva ajustada (vermelho).	86
Figura 47 – Perfil experimental de redução de 42LN/SBA-15 (P) (preto), com respectivas deconvoluções (verde) e curva ajustada (vermelho).	86
Figura 48 – Perfil experimental de redução de 60LN/SBA-15 (P) (preto), com respectivas deconvoluções (verde) e curva ajustada (vermelho).	87
Figura 49 – Rendimento dos produtos gasosos H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ e C ₂ H ₄ para o catalisador 33LN/SBA-15 (P).....	89
Figura 50 – Rendimento dos produtos gasosos H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ e C ₂ H ₄ para o catalisador 60LN/SBA-15 (P).....	89
Figura 51 – Rendimento de H ₂ por mol de etanol alimentado no sistema para os catalisadores 33LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15 (P).	90
Figura 52 – Difractogramas obtidos para os catalisadores 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P) após o teste de estabilidade. Os picos indicados são relativos às fases: (+) Ni JCPDS 4-850, (*) NiO JCPDS 47-1049, (\oplus) La ₂ O ₃ JCPDS 5-602, (&) La ₂ O ₂ CO ₃ JCPDS 37-804, (!) La(OH) ₃ JCPDS 36-1481 e (%) Carbono (C) JCPDS 3-401.....	92
Figura 53 – Difractogramas dos precursores perovskita LN, LNC e LC, sendo os picos indicados relativos às fases: (#) LaNiO ₃ JCPDS 33-711, (\otimes) LaNi _{0,6} Co _{0,4} O ₃ JCPDS 32-296 e (\times) LaCoO ₃ JCPDS 25-1060. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller.	94
Figura 54 – Difractograma dos picos principais das amostras LN, LNC e LNC para 2 θ entre 32° e 34°.....	95
Figura 55 – Tratamento de dados pelo método de Rietveld para o precursor LN.....	96
Figura 56 – Tratamento de dados pelo método de Rietveld para o precursor LNC.....	96
Figura 57 – Tratamento de dados pelo método de Rietveld para o precursor LC.....	97
Figura 58 – Perfis de redução das perovskitas LN, LNC e LC.	99
Figura 59 – Perfil experimental de redução de LN (preto), com respectivas deconvoluções (verde) e curva ajustada (vermelho).	100
Figura 60 – Perfil experimental de redução de LNC (preto), com respectivas deconvoluções (verde) e curva ajustada (vermelho).	100
Figura 61 – Perfil experimental de redução de LC (preto), com respectivas deconvoluções (verde) e curva ajustada (vermelho).	101

Figura 62 – Difractogramas dos precursores perovskita suportados 33LN/SBA-15 (P), 33LNC/SBA-15 (P) e 33LC/SBA-15 (P). Os picos indicados são relativos às fases: (#) LaNiO_3 JCPDS 33-711, (*) NiO JCPDS 44-1159, (\otimes) $\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ JCPDS 32-296 e (\times) LaCoO_3 JCPDS 25-1060. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller.	105
Figura 63 – Rendimento dos produtos gasosos H_2 , CH_4 , CO , CO_2 e C_2H_4 para o catalisador LN.	107
Figura 64 – Rendimento de H_2 , CH_4 , CO , CO_2 e C_2H_4 para o catalisador 33LN/SBA-15 (P).	109
Figura 65 – Rendimento de H_2 , CH_4 , CO , CO_2 e C_2H_4 para o catalisador 33LNC/SBA-15 (P).	109
Figura 66 – Rendimento de H_2 , CH_4 , CO , CO_2 e C_2H_4 para o catalisador 33LC/SBA-15 (P).	110
Figura 67 – Difractogramas obtidos para os catalisadores 33LN/SBA-15 (C), 33LNC/SBA-15 (P) e 33LC/SBA-15 (P), após o teste de estabilidade. Os picos indicados são relativos às fases: (+) Ni JCPDS 4-850, (\circ) Ni-Co , (\bullet) Co JCPDS 15-806, (*) NiO JCPDS 47-1049, (\oplus) La_2O_3 JCPDS 5-602, (&) $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ JCPDS 37-804, (!) $\text{La}(\text{OH})_3$ JCPDS 36-1481 e (%) Carbono (C) JCPDS 3-401.	113
Figura 68 – Termogramas das amostras após teste de estabilidade em 550°C por 5 horas. .	115
Figura 69 – DTG's das amostras após teste de estabilidade em 550°C por 5 horas.....	116
Figura 70 – Rendimento de H_2 por mol de etanol alimentado no sistema para os catalisadores 33LN/SBA-15 (P), 60LN/SBA-15 (P) e LN.	117
Figura 71 – Perda de massa (%) e 1^{a} derivada da perda de massa ($\%/^\circ\text{C}$) para 33LN/SBA-15 (P) e LN.	118
Figura 72 – Perda de massa (%) para 33LN/SBA-15 (C).	127
Figura 73 – Perda de massa (%) para 33LN/SBA-15 (P).....	127
Figura 74 – Perda de massa (%) para 60LN/SBA-15 (P).....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial energético de diferentes combustíveis, Adaptado de DUTTA (2014)...	18
Tabela 2 – Descrição dos reagentes utilizados na síntese das perovskitas mássicas.....	53
Tabela 3 – Descrição dos reagentes utilizados na síntese da SBA-15.....	54
Tabela 4 – Nomenclatura definida como referência para os catalisadores sintetizados.....	55
Tabela 5 – Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros.	65
Tabela 6 – Proporção Ni/La obtida por Fluorescência de Raios-X.	70
Tabela 7 – Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros da amostra 33LN/SBA-15 (P).....	71
Tabela 8 – Grau de redução (%) estimado para 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P).	75
Tabela 9 – Desempenho dos catalisadores 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P) baseada na média dos dados obtidos durante o período de reação.	78
Tabela 10 – Taxa de formação de carbono durante a RVE.	80
Tabela 11 – Tamanho de cristalito da perovskita do tipo LaNiO ₃ suportada em SBA-15.....	83
Tabela 12 – Proporção molar Ni/La para a perovskita suportada em SBA-15.	83
Tabela 13 – Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros.	84
Tabela 14 – Características de redutibilidade da perovskita do tipo LaNiO ₃ suportada em SBA-15.	88
Tabela 15 – Desempenho dos catalisadores 33LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15 (P) baseada na média dos dados obtidos durante o período de reação.	90
Tabela 16 – Taxa de formação de carbono para os catalisadores durante RVE.....	91
Tabela 17 – Composição química das perovskitas mássicas.....	93
Tabela 18 – Indicadores Estatísticos obtidos para o refinamento de Rietveld realizado no software TOPAS®	97
Tabela 19 – Resultados obtidos do tratamento de dados de DRX pelo método de Rietveld. .	97
Tabela 20 – Tamanho de cristalito para as perovskitas mássicas.....	98
Tabela 21 – Área específica de superfície (m ² /g) para as perovskitas mássicas.	98
Tabela 22 – Características de redutibilidade das perovskitas mássicas.	101
Tabela 23 – Proporção Ni/La obtida por fluorescência de raios-X.	104
Tabela 24 – Tamanho de cristalito das perovskitas do tipo LaNi _x Co _{1-x} O ₃ suportadas.....	106
Tabela 25 – Desempenho do catalisador LN baseada na média dos dados obtidos durante o período de reação.....	107
Tabela 26 – Desempenho dos catalisadores de Ni, Ni-Co e Co derivados das perovskitas suportadas em SBA-15.	110
Tabela 27 – Tamanho de cristalito estimado através da equação de Scherrer para as estruturas precursoras e conversão obtida para os catalisadores derivados desses materiais.	111
Tabela 28 – Tamanho de cristalito estimado para as partículas monometálicas e bimetálicas após teste de estabilidade.....	114
Tabela 29 – Taxa de formação de carbono para os catalisadores durante RVE.....	115
Tabela 30 – Performance dos catalisadores 33LN/SBA-15 (P), 60LN/SBA-15 (P) e LN baseada na média dos dados obtidos durante o período de reação.....	118
Tabela 31 – Taxa de formação de carbono para os catalisadores.....	119

1. INTRODUÇÃO

Na atualidade, diversas pesquisas são realizadas com o objetivo de desenvolver e aprimorar tecnologias para a produção e uso de fontes alternativas e renováveis de energia. A diversificação da matriz energética mundial, através da substituição dos combustíveis fósseis por essas fontes de energia, reduz a emissão de poluentes causadores do aquecimento global, assim como contribui para diminuir a dependência em relação ao petróleo, um recurso natural não renovável, que concentra suas principais reservas em regiões de forte instabilidade política e apresenta alta volatilidade de preço (DUTTA, 2014; DA SILVA VERAS; MOZER; DA SILVA CÉSAR, 2017).

Dentre as fontes alternativas de energia, destaca-se o hidrogênio, um combustível com poder energético cerca de 2,5 vezes maior que o de hidrocarbonetos como gasolina, gásóleo, metano, propano, etc., e que apresenta durante sua combustão apenas a formação de água (DUTTA, 2014). A importância do hidrogênio se torna ainda mais evidente, com o desenvolvimento da célula a combustível e, dessa forma, a partir do momento em que a aplicação e uso dessa tecnologia for viável, um aumento na demanda por hidrogênio será registrado. No entanto, a maior parte do hidrogênio produzido hoje é proveniente da reforma do metano (gás natural), um recurso não-renovável, que tem grande parcela de sua produção destinada aos processos de refino do petróleo (CGEE, 2010; DA SILVA VERAS; MOZER; DA SILVA CÉSAR, 2017).

Diante disso, diversos estudos têm sido dedicados ao desenvolvimento de processos viáveis para a produção de H_2 a partir de matérias-primas renováveis (DA SILVA VERAS; MOZER; DA SILVA CÉSAR, 2017). No Brasil, o uso do etanol surge como uma fonte alternativa promissora, dada a posição de destaque do país na produção e desenvolvimento de tecnologias do etanol. A reforma a vapor é, entre os processos capazes de gerar hidrogênio a partir do etanol, aquele que apresenta o maior rendimento (MATTOS et al., 2012; RABENSTEIN; HACKER, 2008; ZANCHET et al., 2015).

Os materiais mais investigados para a catálise dessa reação têm sido aqueles suportados, os quais apresentam como fase ativa metais nobres, como Rh, Pt, Pd, Ru, e metais não nobres, como Ni e Co. Os metais nobres quando comparados aos não nobres, apresentam maiores atividade e seletividade para o hidrogênio, contudo apresentam custo mais elevado, o que torna o uso de metais como Ni e Co mais viável, mesmo diante da maior tendência que apresentam à desativação (AUPRÊTRE; DESCORME; DUPREZ, 2002; FRUSTERI et al., 2004; LIGURAS; KONDARIDES; VERYKIOS, 2003).

Estruturas como óxidos do tipo perovskita (ABO_3), possuem propriedades que tem despertado o interesse na aplicação desses materiais em catálise, células combustíveis, sensores eletroquímicos, dentre outros usos. Dentre essas propriedades, destacam-se: comportamento condutor, capacidade de adsorção de moléculas, mobilidade dos íons de oxigênio na rede cristalina, capacidade redox, presença de defeitos estruturais, estabilidade térmica e química, além de propriedades fotocatalíticas, termoelétricas e dielétricas. Assim, muitos esforços têm sido realizados na tentativa de desenvolver catalisadores altamente estáveis a partir de precursores óxidos do tipo perovskita. Através dessa estrutura é possível obter, após tratamento de redução, um material ativo composto pelo metal de transição B bem disperso sobre uma matriz óxida do metal A (CHEN et al., 2010a; DE LIMA et al., 2010).

Contudo, os óxidos de perovskita também mostram limitações para sua aplicação em catálise, como baixas atividade e estabilidade em determinadas condições experimentais. Isto se deve à baixa área superficial apresentada pelas perovskitas, em decorrência das altas temperaturas de calcinação necessárias para a formação da estrutura (TONIOLO; SCHMAL, 2016).

Dessa forma, modificações estruturais nas perovskitas são estudadas para o aumento de sua performance catalítica, dentre estas a substituição parcial dos íons A e B e a síntese de perovskitas suportadas em materiais de alta área superficial. A substituição dos cátions A e B pode promover modificações na estrutura da perovskita, tais como distorções da rede cristalina, estabilização de estados de oxidação e geração de vacâncias catiônicas e aniônicas. Já perovskitas suportadas em materiais de alta área superficial podem apresentar aumento em sua atividade catalítica, desde que obtida uma maior dispersão dos metais na superfície do catalisador, ou seja, uma maior superfície específica ativa (ATTA; GALAL; EKRAM, 2016; TONIOLO; SCHMAL, 2016).

Diante disso, a proposta desse trabalho foi avaliar a performance na reforma a vapor do etanol de catalisadores de Ni, Ni-Co e Co, obtidos a partir de precursores do tipo perovskita, $LaNi_xCo_{1-x}O_3$, suportados em SBA-15, material mesoporoso de alta área específica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Hidrogênio: Fonte alternativa de energia

No cenário energético mundial, os combustíveis fósseis ainda representam a principal fonte de energia, conforme mostra a Figura 1 para o fornecimento de energia primária mundial total no período de 1971 a 2015.

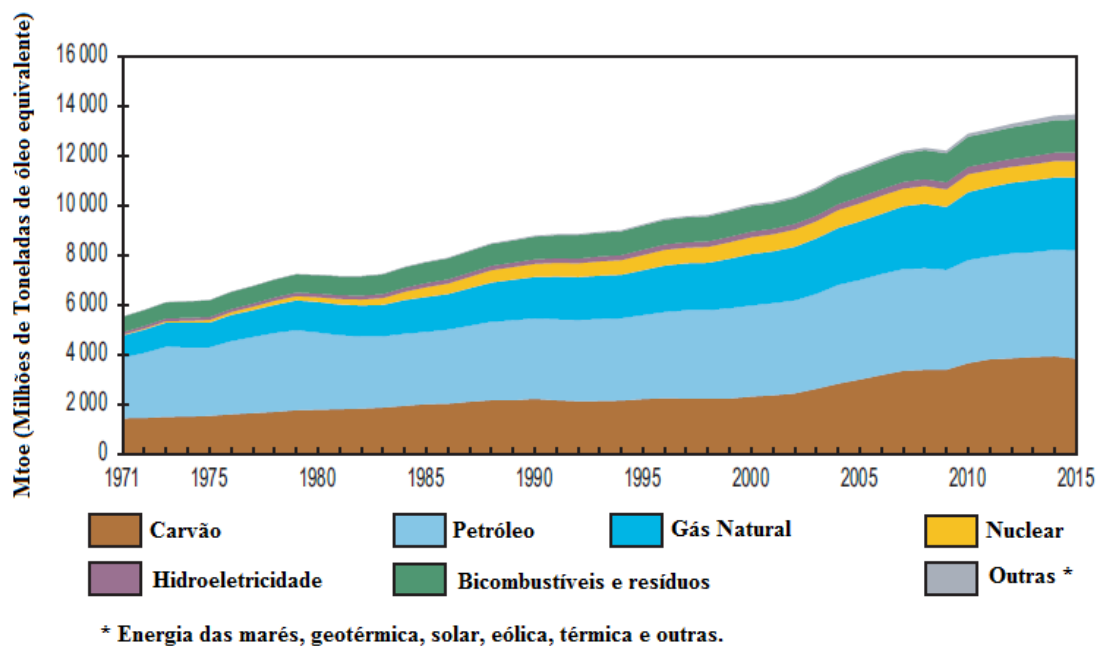


Figura 1 – Fornecimento de energia primária mundial total (TPES, do inglês World total primary energy supply) de 1971 a 2015 por combustível, Adaptado de “Key World Energy Statistics” (IEA, 2017).

De acordo com a última previsão para o mercado do petróleo realizada pela Agência Internacional de Energia (IEA, do inglês International Energy Agency, 2017), caso novos investimentos, que assegurem o aumento da produção do petróleo nos próximos anos, não sejam aprovados no setor energético, o fornecimento mundial de petróleo poderá ser comprometido. Conforme mostra esse mesmo estudo, novos investimentos devem ser principalmente destinados a países como Estados Unidos, Canadá e Brasil que tem potencial capacidade de aumento da produção de petróleo.

A problemática em torno dos investimentos no setor petrolífero é consequência da política econômica que governa seu mercado e que está relacionada diretamente com o preço do barril do petróleo. Dessa forma, a instabilidade apresentada nos investimentos neste setor está associada, principalmente, com a alta volatilidade no preço do barril de petróleo, que depende das políticas adotadas pelos produtores a baixo custo. Esses são representados, em sua

maioria, por países localizados em regiões de alta tensão política, conforme se encontra relacionado na Figura 2 os principais produtores e exportadores de petróleo no mundo.

Produtores	Mt	% Total Mundial
Arábia Saudita	583	13,5
Rússia	546	12,6
Estados Unidos	537	12,4
Canadá	220	5,1
República Islâmica do Irã	200	4,6
República Popular da China	200	4,6
Iraque	191	4,4
Emirados Árabes Unidos	182	4,2
Kuwait	159	3,7
Restante dos países do mundo	1368	34,9
Produção Total Mundial	4321	100

Exportadores	Mt
Arábia Saudita	369
Rússia	243
Iraque	148
Emirados Árabes Unidos	125
Canadá	116
Nigéria	104
Kuwait	100
Venezuela	98
Angola	86
República Islâmica do Irã	64
Outros	539
Total	1992

Figura 2 – Principais produtores e exportadores de petróleo no mundo, Adaptado de “Key World Energy Statistics” (IEA, 2017).

O aumento da demanda de petróleo está relacionado, principalmente, ao crescimento populacional e econômico dos países em desenvolvimento, com destaque para aqueles localizados no continente asiático, dentre os quais destacam-se Índia e China. Segundo estudo da Agência Internacional de Energia (IEA, do inglês International Energy Agency, 2017), em

cada 10 barris extras produzidos 7 são destinados a países da Ásia. A Figura 3 mostra o fornecimento de energia por regiões do mundo.

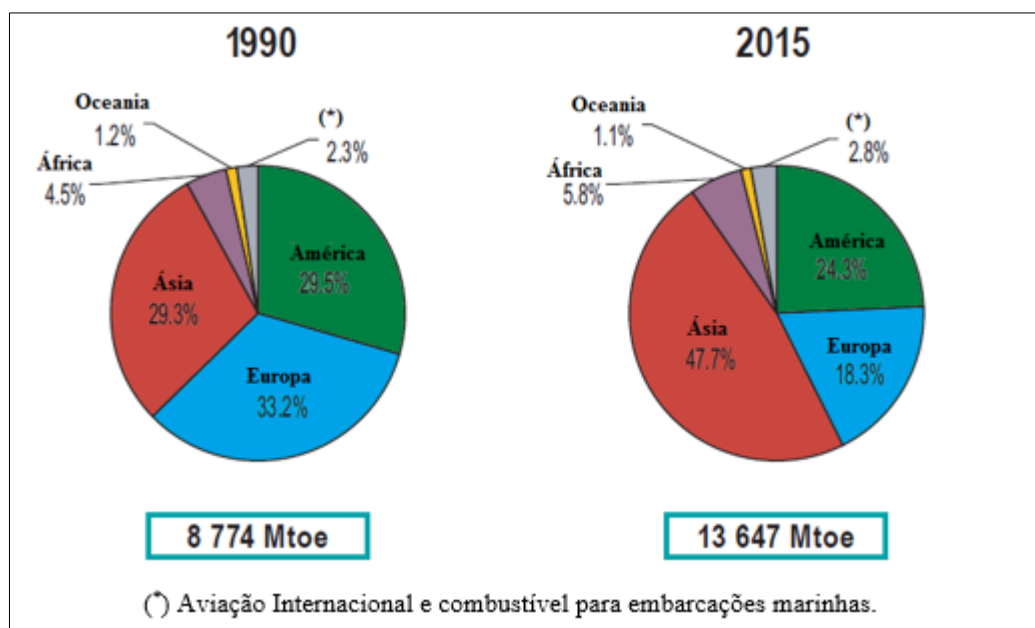


Figura 3 – Fornecimento de energia mundial por regiões do mundo em 1990 e 2015, Adaptado de “Key World Energy Statistics” (IEA, 2017).

O aumento das emissões de CO₂ está relacionado diretamente com o uso de combustíveis fósseis, como pode ser identificado pela Figura 4, que representa as emissões de gás carbônico por país de 1973 a 2015.

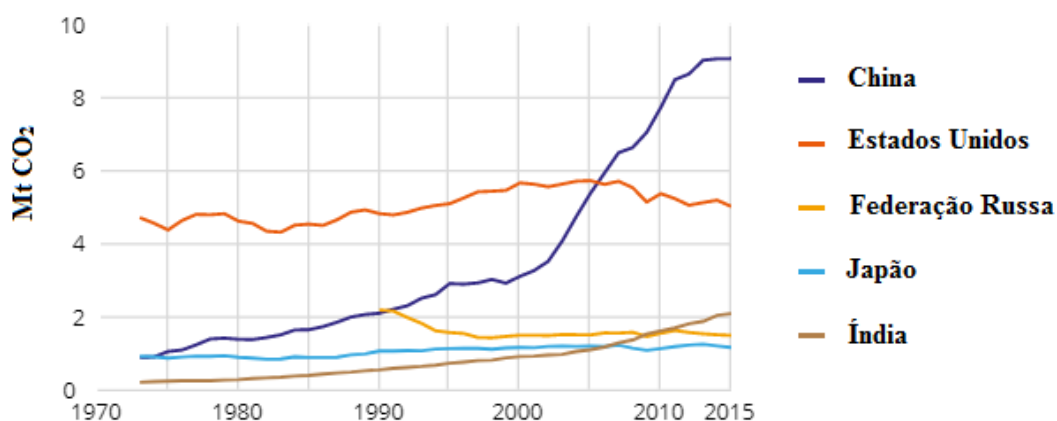


Figura 4 – Emissões de CO₂ por país de 1973 a 2015, Adaptado de Agência Internacional de Energia (IEA, do inglês International Energy Agency, 2017).

As emissões de CO₂ de combustíveis fósseis totalizaram 32,3 Gt em 2015, sendo os principais países responsáveis pelas emissões China (28%), Estados Unidos (15%), União

Européia (10%), Índia (6%), Federação Russa (5%), Japão (4%), Coréia (2%), Canadá (2%), Brasil (1%) e México (1%) de acordo com a Figura 4.

A redução da oferta de petróleo diante do aumento da demanda, associada à volatilidade no preço do barril e aos problemas ambientais decorrentes de uma economia mundial baseada no uso de combustíveis fósseis, mostram a necessidade de diversificação da matriz energética mundial. Neste contexto, segurança energética e redução dos impactos ambientais são as principais razões para a busca de fontes alternativas de energia (CGEE, 2010).

Dentre essas fontes, o hidrogênio destaca-se pelo seu potencial energético, que é superior ao de hidrocarbonetos comuns, como a gasolina, metano, conforme mostra a Tabela 1, e reduzido impacto ambiental, já que apenas água é obtida durante sua combustão. Além disso, o desenvolvimento da tecnologia das células a combustível que permitem converter hidrogênio em eletricidade, seja para aplicações veiculares ou para a geração de energia estacionária, demonstra o potencial do hidrogênio como fonte de energia em substituição aos combustíveis fósseis (DA SILVA VERAS; MOZER; DA SILVA CÉSAR, 2017).

Tabela 1 – Potencial energético de diferentes combustíveis, Adaptado de DUTTA (2014).

Combustível	Potencial energético (MJ/Kg)
Hidrogênio	120
Gás natural liquefeito	54,4
Gasolina automotiva	46,4
Diesel automotivo	45,6
Etanol	29,6
Madeira	16,2
Bagaço	9,6

No entanto, o hidrogênio (H₂) não está disponível na natureza em sua forma livre, já que se encontra ligado a outro elemento ou composto químico, sendo, portanto, necessário um processo para sua obtenção. Atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido é proveniente da reforma a vapor do metano, que é o principal componente do gás natural, um combustível de origem fóssil. Esse processo é ainda o mais econômico e viável do ponto de vista operacional para a geração de hidrogênio (CGEE, 2010; DA SILVA VERAS; MOZER; DA SILVA CÉSAR, 2017).

Diante disso, a produção de hidrogênio a partir de fonte renováveis, como biocombustíveis líquidos derivados da biomassa, a exemplo do etanol, ou através da eletrólise

da água utilizando energia elétrica obtida de fontes hidráulica, eólica ou solar, tem sido estudada, uma vez que são formas ambientalmente mais interessantes.

No Brasil, o potencial de aplicação dessas fontes renováveis para a obtenção de hidrogênio é alto, já que o país tem a maior parte de sua energia obtida de hidroelétricas, além da capacidade para a produção de energia solar e eólica, e por apresentar um dos programas mais bem sucedidos para a produção de bioetanol a partir da fermentação da cana-de-açúcar, com o domínio da produção, armazenamento e distribuição desse biocombustível. Conforme reporta DEMIRBAS (2017), o baixo rendimento, em torno de 25%, do processo de eletrólise da água tem destacado ainda mais a necessidade de desenvolvimento do processo de produção de hidrogênio a partir do etanol.

A Figura 5 mostra a produção ano-safra de etanol no Brasil. O aumento da produção ao longo dos anos é resultado de investimento em melhorias na qualidade da cana-de-açúcar e em tecnologias que permitiram a otimização do processo produtivo.

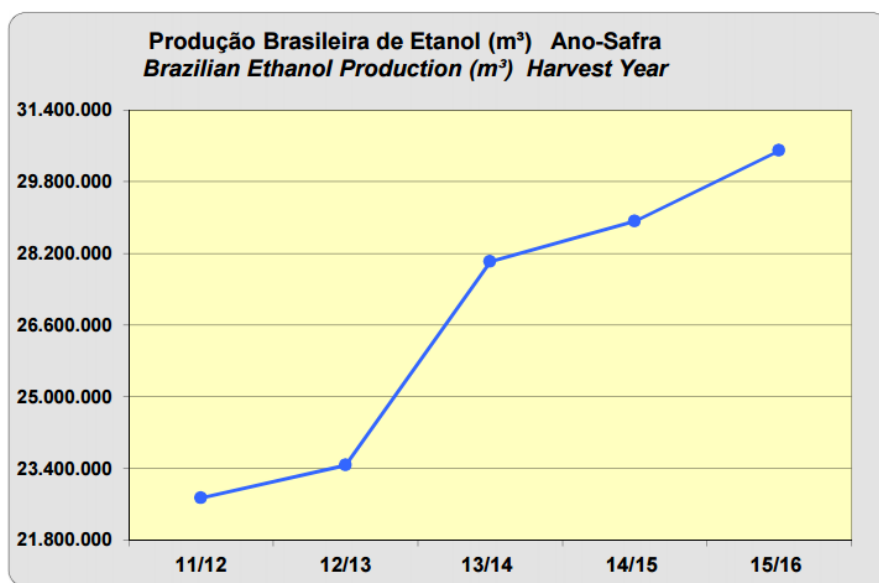
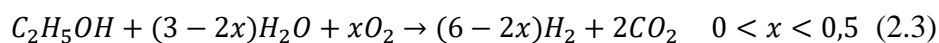
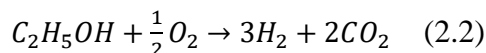
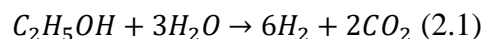


Figura 5 – Produção Brasileira de Etanol Ano-Safra (“Produção Brasileira de Etanol”, DCAA/SPAE/MAPA, 2017).

O principal processo avaliado para a conversão do etanol em hidrogênio, consiste na reforma catalítica desse biocombustível com vapor de água. A reforma a vapor quando comparada com a oxidação parcial, que envolve a reação química do etanol com oxigênio, e a reforma a vapor oxidativa, que combina a reação do etanol com uma mistura de vapor de água e oxigênio, é aquela que proporciona maior rendimento em hidrogênio, conforme mostram as Equações 2.1, 2.2 e 2.3 (MATTOS et al., 2012).



No entanto, essa reação é endotérmica e, portanto, altas temperaturas de reação são necessárias. Ao contrário da reação de oxidação parcial que é rápida e exotérmica, por isso não demanda fornecimento contínuo de energia, mas é de difícil controle devido a formação de pontos quentes no reator e possui menor rendimento de hidrogênio quando comparada com as reações apresentadas acima. Já a reforma a vapor oxidativa, tem por objetivo diminuir o consumo de energia e a formação de carbono através da alimentação de O_2 no meio reacional, mas sem reduzir de forma tão significativa, como ocorre na reação de oxidação parcial, a seletividade para a formação de hidrogênio (MATTOS et al., 2012; ZANCHET et al., 2015).

A produção atual de hidrogênio é destinada principalmente para o hidrotreatamento de derivados do petróleo, produção de fertilizantes e hidrogenação de olefinas. No entanto, o maior interesse no desenvolvimento de um processo para a geração de hidrogênio a partir de fontes renováveis, como o etanol, é a sua conversão em energia em células a combustível. Segundo DA SILVA VERAS; MOZER; DA SILVA CÉSAR (2017), essa é a forma mais vantajosa para aplicação energética do hidrogênio. Conforme reporta CGEE (2010), o uso da tecnologia das células a combustível em veículos tem cada vez mais destaque no cenário atual, seja pela eficiência superior na transformação de energia ou pela baixa emissão de poluentes e ruídos quando comparada com os motores a combustão.

A célula a combustível é um dispositivo semelhante a uma célula eletroquímica, que se diferencia apenas pela produção contínua de energia, dada a alimentação de combustível e oxidante. Dentre os tipos de células já desenvolvidos, existem aquelas que permitem a operação somente com hidrogênio, assim como outras que utilizam metano, gás natural ou álcoois como metanol e etanol.

A possibilidade de reformar internamente os hidrocarbonetos em células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC) pode representar uma alternativa em relação ao desenvolvimento de processos para a produção de H_2 a partir da reforma a vapor do etanol. No entanto, como esse tipo de célula precisa de uma temperatura mínima em torno de $650\text{ }^\circ\text{C}$ para iniciar seu funcionamento, o tempo necessário para obter essa condição representa uma desvantagem em aplicações veiculares (CAMARGO, 2004; MATTOS et al., 2012). Ainda muitos avanços são necessários para o desenvolvimento dessa tecnologia, segundo MATTOS et al. (2012) os materiais baseados em Ni/YSZ empregados comumente como ânodo nesse tipo de célula

promovem a formação excessiva de carbono em decorrência da alta quantidade necessária de Ni para obter condutividade elétrica.

Mesmo diante da possibilidade apresentada de uso direto do etanol em células a combustível, o desenvolvimento do processo de produção de H₂ a partir da reforma a vapor do etanol é importante, já que alguns dos tipos de células funcionam apenas com H₂ e a célula SOFC, assim como o processo de reforma, ainda são tecnologias em desenvolvimento.

Por fim, a inserção de hidrogênio na matriz energética mundial ainda apresenta diversos contrapontos, não apenas com relação a produção e utilização energética em células a combustível, que ainda demandam esforços e investimentos para a solução de problemas, mas também em relação aos sistemas de produção, armazenamento, transporte, distribuição e conversão do hidrogênio, que também enfrentam gargalos tecnológicos e econômicos.

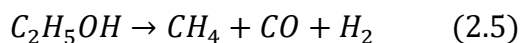
2.2. Reforma a vapor do etanol

Dentre os processos termoquímicos para a geração de hidrogênio a partir de combustíveis, a reforma a vapor é o processo industrialmente mais empregado, já que proporciona maiores rendimentos do produto desejado. Diante da necessidade de diversificação da matriz energética mundial, a aplicação do etanol é avaliada nesse processo para a produção de hidrogênio. Na Equação 2.4 a reação principal do processo de reforma a vapor do etanol é apresentada. Estequiometricamente são obtidos 6 mols de hidrogênio por mol de etanol através dessa reação, que é endotérmica, $\Delta H = + 173,1 \text{ kJ/mol}$, sendo por isso, realizada na faixa de temperatura de 400 °C a 700 °C.

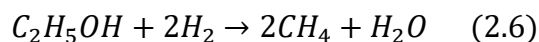


No entanto, simultaneamente a essa reação ocorrem outras reações competitivas, representadas pelas Equações de 2.5 a 2.14, que diminuem o rendimento e a seletividade a hidrogênio e algumas das quais levam a formação de carbono sobre os sítios ativos.

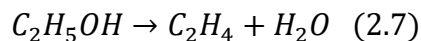
(1) Decomposição do etanol

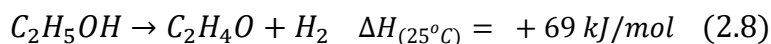
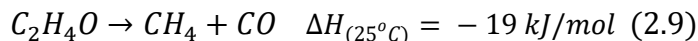
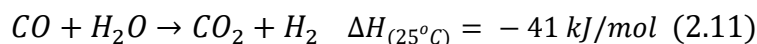
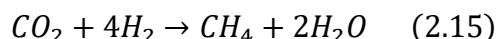
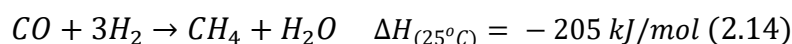


(2) Hidrogenação (hidrogenólise do etanol)

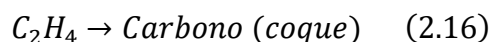
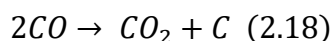
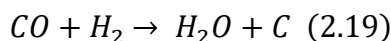
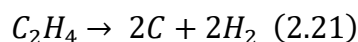
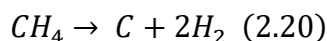


(3) Desidratação do etanol



(4) Desidrogenação do etanol**(5) Decomposição do acetaldeído****(6) Formação da acetona através da condensação aldólica, seguida pela desidrogenação****(7) Reação de deslocamento gás-água (WGS, do inglês Water Gas Shift)****(8) Reforma a vapor do metano****(9) Reforma seca do metano****(10) Metanação****(11) Formação de carbono**

As principais reações que contribuem para a formação de carbono durante a reforma a vapor do etanol são representadas abaixo (MATTOS et al., 2012).

Polimerização do etilenoCondensação aldólica da acetona e posterior desidratação para óxido mesitiloReação de BoudouardReação de gaseificação reversa do carbonoDecomposição de hidrocarbonetos

As condições da reação, como temperatura, composição da alimentação e tempo de residência, e a escolha do catalisador estão associadas diretamente com a importância relativa

de cada uma das reações presentes no processo de reforma a vapor do etanol (MATTOS et al., 2012).

2.2.1. Influência das condições de reação

A escolha das condições de reação apropriadas tem por objetivo maximizar a produção de hidrogênio e reduzir a formação de monóxido de carbono, assim como evitar a formação de coque que leva à perda de atividade do catalisador.

No estudo termodinâmico realizado por RABENSTEIN; HACKER (2008) foi possível verificar que para temperaturas acima de 400 °C a formação de produtos como etano, etileno, álcool isopropílico, n-butanol, n-propanol, ácido acético, dentre outros, não é mais favorecida termodinamicamente. A distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico em função da temperatura foi obtida nesse mesmo trabalho e está apresentada na Figura 6. A interpretação desses resultados mostra que baixas temperaturas favorecem a formação de metano e dióxido de carbono e o aumento da temperatura proporciona maior produção de H₂ e diminui a produção de metano. Na temperatura de 550 °C a concentração de H₂ já é relativamente superior àquela dos outros produtos, sendo que para temperaturas acima desta, um aumento na formação de CO, composto indesejado, é observada. Maiores temperaturas favorecem a reação reversa de deslocamento gás-água, representada pela Equação 2.10, que é do tipo exotérmica. Aumento da razão molar H₂O/etanol (S/E) favorece reforma e WGS. Ocorre aumento de formação de H₂ pelo deslocamento do equilíbrio da reação de WGS em direção aos produtos.

A avaliação termodinâmica dessa reação mostra que para uma razão molar H₂O/etanol igual a 3 e temperaturas acima de 550 °C, o rendimento de H₂ é superior a 4 mols por mols de etanol. Já para temperaturas em torno de 600-700 °C e razão molar H₂O/etanol superior a 6, o rendimento a H₂ atinge um máximo de cerca de 5,5 mols por mol de etanol.

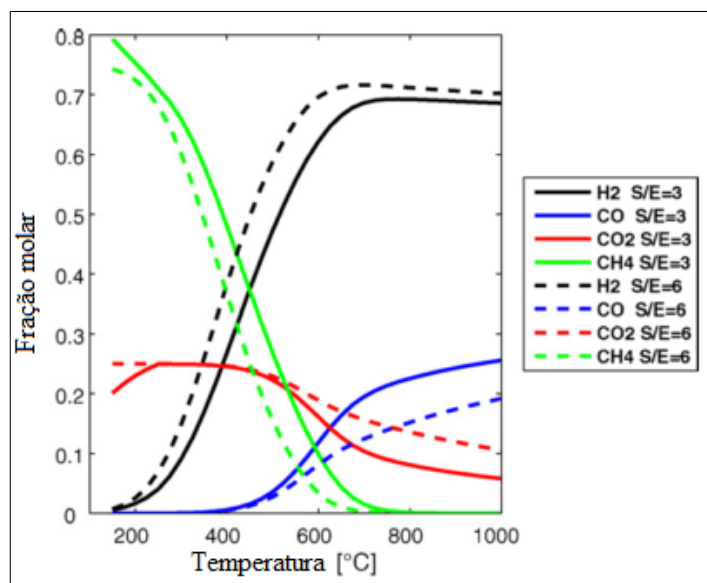


Figura 6 – Avaliação termodinâmica da reforma a vapor do etanol em função da temperatura e da razão molar água/etanol na pressão atmosférica, Adaptado de RABENSTEIN; HACKER (2008).

A Figura 7 mostra que em baixa razão molar água/etanol a formação de coque é ainda considerável e que com o aumento dessa proporção para valores acima de 3, a formação de carbono não é favorecida termodinamicamente.

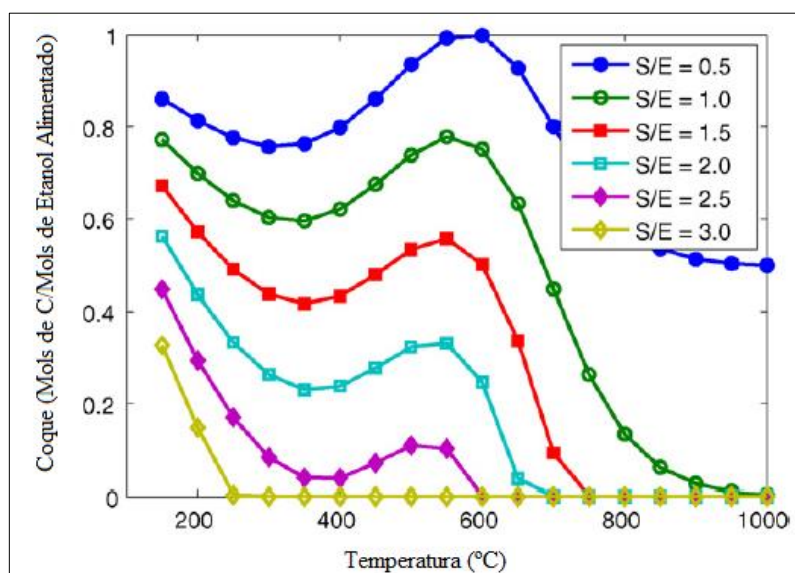


Figura 7 – Termodinâmica da formação de carbono na reforma a vapor do etanol em função da temperatura e da razão molar água/etanol (S/E), Adaptado de RABENSTEIN; HACKER, (2008).

Através da Figura 8, observa-se que a ativação do etanol é distinta conforme a natureza do metal e pode ocorrer de três formas: as etapas de 1 a 5, na superfície de Ni e Co devem-se à quebra da ligação OH e posterior desidrogenação para a formação de intermediários como acetaldeído (CH_3CHO^*), acetil ($\text{CH}_3\text{C}^*\text{O}$), ceteno ($^*\text{CH}_2\text{C}^*\text{O}$) e cetenil ($^*\text{CHC}^*\text{O}$); já as etapas de 1A-2A representam a ativação através da ligação CH seguida pela desidrogenação para a formação de intermediários do tipo $^*\text{CH}_y\text{CH}_x^*\text{OH}$ sobre a superfície de Pd e Pt. Por fim, a última possibilidade de ativação é descrita para o Rh, etapa 1B, e ocorre através da ruptura da ligação OH e CH para formar um intermediário oxametálico ($^*\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^*$). Após essa etapa de ativação do etanol, ocorre a quebra da ligação C-C e desidrogenação/hidrogenação das espécies CH_x^* , além da ativação da água e oxidação dos intermediários C^* .

Na Figura 9 são apresentadas de forma resumida as etapas características dessa reação sobre catalisadores metálicos suportados.

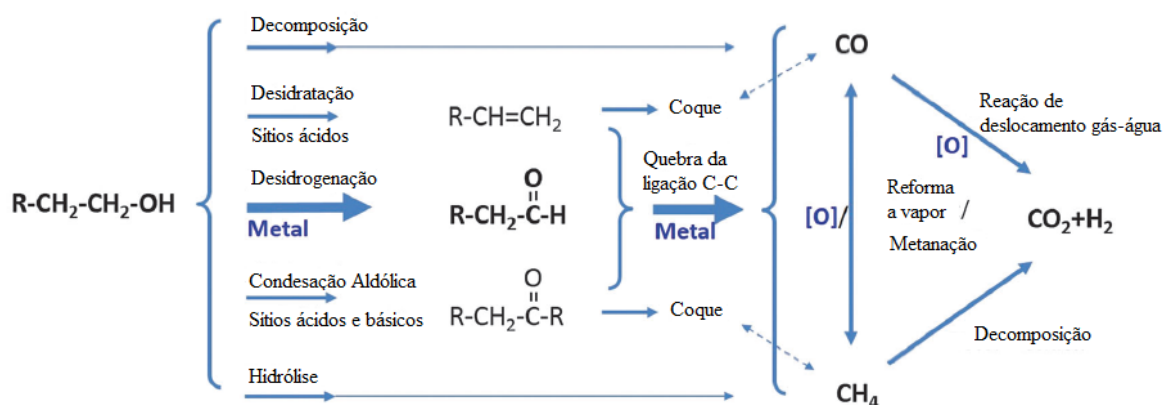


Figura 9 – Etapas da reação de reforma a vapor do etanol em catalisadores metálicos suportados em um óxido, Adaptado de (LI; GONG, 2014).

De acordo com a Figura 9, a primeira etapa da reação é caracterizada pela desidrogenação e posterior quebra da ligação C-C catalisadas pelo metal ativo do material utilizado. A decomposição e hidrólise do etanol são reações paralelas, que ocorrem simultaneamente nesse processo, em razão das condições operacionais, alta temperatura e presença de vapor de água. Além dessas reações, a desidratação do etanol para eteno e a condensação aldólica do etanol para acetona são promovidas sobre suportes com sítios ácidos e ácidos/básicos, respectivamente. Os produtos dessas reações são compostos precursores da formação de coque. Os suportes que apresentam mobilidade de oxigênio em sua estrutura, representados na Figura 10 por [O], ajudam na ativação da água, promovem a reação de deslocamento gás-água e a remoção de carbono da superfície do metal.

No trabalho de SONG; OZKAN (2009), foi demonstrada a importância da mobilidade de oxigênio na performance catalítica durante a reação de reforma a vapor do etanol. Ao comparar os catalisadores 10%Co/ZrO₂, 10%Co/10%CeO₂-ZrO₂, 10%Co/CeO₂ foi observado um maior rendimento de H₂ para 10% Co/CeO₂ em toda a faixa de temperatura avaliada, sendo que devido à rápida desativação e aumento da pressão do sistema não foi possível avaliar em estado estacionário o material 10%Co/ZrO₂. Os valores de TOF obtidos para esses materiais na temperatura de 450 °C e razão molar etanol/água de 1:10 mostraram a seguinte ordem de atividade para a reação: Co/ZrO₂ < Co/10%CeO₂-ZrO₂ < Co/CeO₂. Em relação à estabilidade, com Co/CeO₂ tanto a conversão como a distribuição dos produtos foi mantida durante as 45 horas de reação. Já com Co/10%CeO₂-ZrO₂ foi possível verificar um princípio de desativação após 15 horas da reação e com Co/ZrO₂ apenas houve atividade na primeira 1 hora de reação, sendo posteriormente identificada a deposição de carbono em sua superfície, principalmente na forma de fibras de carbono, que tem seu crescimento catalisado pelas partículas metálicas de Co. Diante desses resultados e através de técnicas de caracterização, foi possível concluir que a adição de Ce aumenta a estabilidade do catalisador, o que foi justificado por sua maior capacidade de estocagem e mobilidade de oxigênio, como mostra a Figura 10. A capacidade de estocagem de oxigênio foi obtida por quimissorção de pulsos O₂ e a mobilidade de oxigênio foi avaliada pela técnica de troca de oxigênio isotópico.

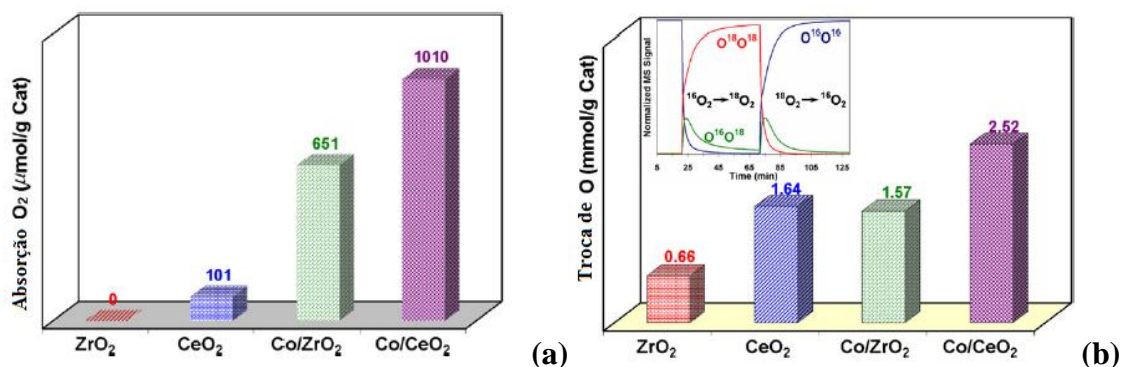


Figura 10 – Capacidade de estocagem de oxigênio (a) e Mobilidade de oxigênio (b), Adaptado de SONG; OZKAN (2009).

Essas características de suportes como CeO₂ não apenas contribuem para a redução da formação de carbono e manutenção da superfície metálica ativa através da gaseificação-oxidação do carbono depositado, mas também permitem que oxigênio da estrutura se encontre disponível para as espécies etóxi, e assim ocorra com maior facilidade a oxidação completa do carbono para CO₂, que aumenta o rendimento de H₂ no processo. Na Figura 11, é apresentado

o mecanismo ilustrativo de remoção do carbono depositado sobre a superfície metálica de materiais suportados em óxidos com alta mobilidade de oxigênio.

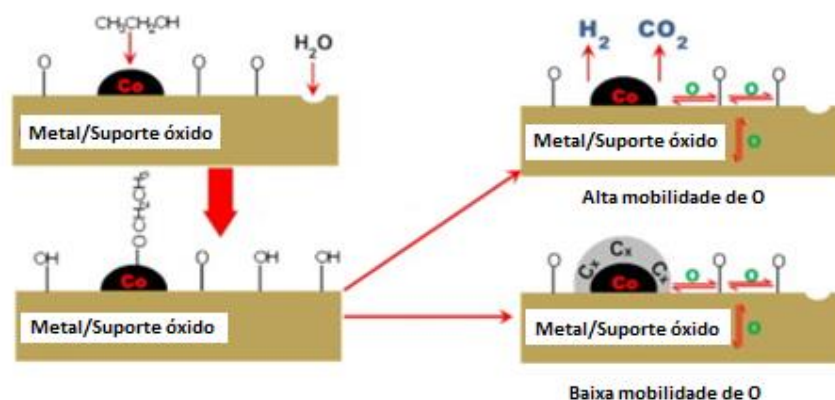


Figura 11 – Mecanismo de remoção de carbono em suportes com alta mobilidade de oxigênio, Adaptado de SONG; OZKAN (2009).

2.2.3. Catalisadores metálicos suportados em óxidos

AUPRÊTRE; DESCORME; DUPREZ (2002) avaliaram a performance catalítica de diferentes metais na reforma a vapor do etanol, sendo estudados metais ativos para a reação de reforma a vapor, como o Rh e Ni, e metais ativos para a reação de deslocamento gás-água (WGS, do inglês Water Gas Shift), como Pt, Cu, Zn e Fe, ambos suportados em γ -Al₂O₃. Na temperatura de 700 °C e com relação de alimentação do reator H₂O:C₂H₅OH na razão molar estequiométrica (3:1), os catalisadores de Rh/ γ -Al₂O₃ e Ni/ γ -Al₂O₃ foram os mais ativos e aqueles que mostraram maior rendimento na produção de hidrogênio, porém com baixa seletividade para o CO₂. Já os catalisadores de Pt, Cu, Zn e Fe suportados em γ -Al₂O₃ apresentaram baixa atividade na reação e também baixa seletividade para CO₂. A partir desse trabalho foi concluído que metais altamente ativos para a reação de reforma e pouco eficientes na reação de deslocamento gás-água apresentam performance catalítica superior na reação de reforma a vapor do etanol, quando comparados aos catalisadores conhecidos por sua atividade na reação shift, que além da baixa atividade para a reação também apresentaram baixa seletividade para o CO₂.

FRUSTERI et al. (2004) estudou a atividade catalítica de Pd, Rh, Ni e Co suportados em MgO na reforma a vapor do etanol sob a temperatura de 650 °C. Os resultados obtidos mostraram que Rh/MgO foi o catalisador mais ativo e estável, contudo o catalisador Ni/MgO apresentou maior seletividade para a produção de H₂ (> 95%). Estudos cinéticos mostraram que a atividade do Rh é cerca de 2,2, 3,7 e 5,8 vezes maior que a de Pd, Co e Ni, respectivamente.

Os catalisadores baseados em Ni, Co e Pd foram desativados, principalmente, pela sinterização da partícula metálica. Também é importante ressaltar que o estudo mostrou que, assim como no catalisador Rh/MgO, no catalisador Ni/MgO a taxa de formação de coque foi baixa.

KARIM et al. (2010) comparou catalisadores de Co e Rh suportados em ZnO na reforma a vapor do etanol realizada em altas pressões (acima de 15 bar). Os resultados mostraram que a diferença entre o mecanismo reacional sobre a superfície desses metais justifica a maior seletividade para a formação de metano em catalisadores baseados em Rh quando comparado àqueles baseados em Co, que apresentam maior formação de H₂ e CO₂. Contudo, o catalisador de Co apresentou uma maior taxa de formação de carbono que aquele baseado em Rh.

A partir desses trabalhos é evidenciado que os catalisadores que tem metais nobres como fase ativa, com destaque para o Rh, são os mais ativos para a reação de reforma a vapor do etanol. No entanto, o alto custo destes quando comparado a metais como Ni e Co, que também tem atividade na quebra das ligações C-C, tem despertado o interesse em catalisadores baseados nesses metais de transição (ZANCHET et al., 2015). O principal problema da aplicação desses metais em reações de reforma é o acúmulo de carbono na superfície do catalisador. Além disso, a reforma a vapor do etanol apresenta outro inconveniente, a formação de metano diminui o rendimento para o H₂.

Em reações realizadas com catalisadores baseados em Ni em baixas temperaturas (400 °C) a atividade para a hidrogenação apresentada por esse metal é alta, já em temperaturas mais altas (550 °C) a ativação do etanol ocorre em uma taxa maior que a remoção de carbono. Como mostrado na Figura 8, os catalisadores de Co apresentam mecanismo reacional semelhante ao exibido pelo Ni, no entanto tem menor atividade para a hidrogenação em baixas temperaturas. Os estudos reportados na literatura também mostram que o Co favorece mais a desidrogenação do etanol que a quebra da ligação C-C, ao contrário do Ni. No entanto, por apresentar menor densidade eletrônica de cargas, o Co possui maior reatividade e assim maior tendência à oxidação de suas partículas (CHEN et al., 2012; LAW et al., 2014).

Em razão desse comportamento dos catalisadores baseados em Ni na reação de reforma a vapor do etanol, estão reportados na literatura diversos estudos que buscam aumentar a performance catalítica desses materiais, entre os quais destaca-se a síntese de compostos bimetalícos de Ni-Co. Esse tipo de material apresenta propriedades eletrônicas e estruturais diferentes daquelas apresentadas pelos respectivos catalisadores monometálicos e, portanto, diferente performance catalítica. RESINI et al. (2008) demonstrou que a formação de metano na reforma a vapor do etanol foi menor nos catalisadores Ni-Co/YSZ quando comparado a

Ni/YSZ e Co/YSZ. Assim, a partir da formação da liga foi também possível obter maior rendimento de H_2 .

A dispersão da fase ativa em suportes óxidos tem por objetivo promover uma maior dispersão das partículas metálicas e reduzir a sinterização dessas através da interação metal-suporte (MSI, do inglês metal–support interactions) (LIU et al., 2016). Além disso, as propriedades superficiais do suporte são importantes na determinação do mecanismo reacional nos processos de reforma. Suportes com sítios ácidos, como por exemplo a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, promovem a desidratação de álcoois para formar alquenos que podem se polimerizar e formar carbono sobre os sítios catalíticos. Já suportes óxidos que apresentam na superfície alta mobilidade de oxigênio (OM, do inglês oxygen mobility) contribuem para a ativação da H_2O , promovem a reação de deslocamento gás-água (WGS, do inglês Water Gas Shift) e a remoção oxidativa do carbono depositado na superfície do catalisador. Dessa forma, esse tipo de óxido aumenta a seletividade e a estabilidade da reação (LI; GONG, 2014).

FATSIKOSTAS; KONDARIDES; VERYKIOS (2002) investigaram a reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Ni suportados em La_2O_3 , Al_2O_3 , YSZ e MgO em diferentes condições de temperatura, razão molar água-etanol e velocidade espacial. O suportado em La_2O_3 foi o mais ativo e seletivo para a produção de H_2 . Nesse trabalho, é destacado o resultado obtido em relação à estabilidade do material em extensos testes reacionais, de cerca de 120 hrs, o que foi ainda mais evidente em baixas temperaturas e razão molar água-etanol. De acordo com esse estudo, a maior estabilidade dos catalisadores de Ni/ La_2O_3 pode ser explicada pelo modelo proposto na Figura 12.

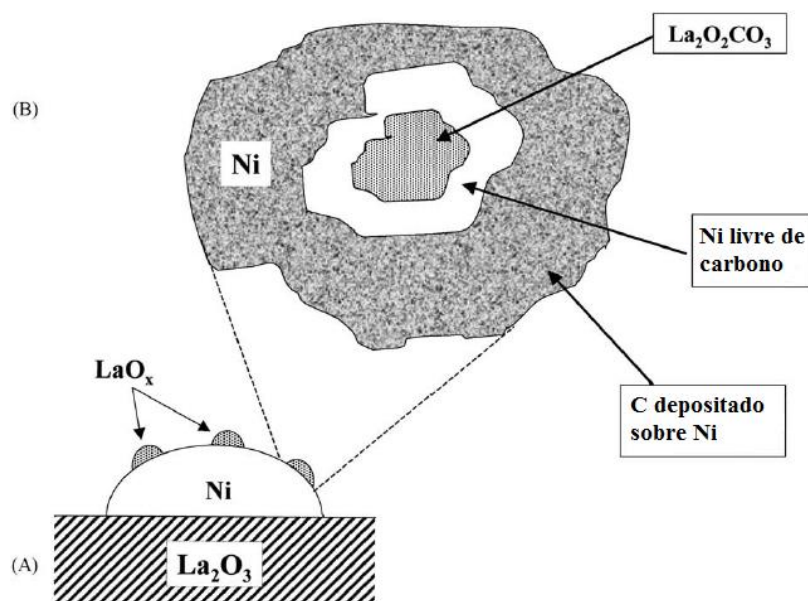


Figura 12 – Representação esquemática do modelo proposto para justificar a estabilidade do catalisador de Ni/La₂O₃ sob as condições de reforma (FATSIKOSTAS; KONDARIDES; VERYKIOS, 2002).

Nesse modelo, após o tratamento térmico e/ou teste catalítico em alta temperatura, uma fina camada de LaO_x é formada sobre a partícula metálica, o que foi verificado em trabalhos anteriores, através de técnicas como DRX, MET/EDX e quimissorção de H₂ e CO. Posteriormente, sob as condições da reação as espécies que compõem essa camada reagem com o CO₂ para formar La₂O₂CO₃ (dioxicarbonato de lantânio), de acordo com a Equação 2.22.



Então, esse composto reage com o carbono formado ao seu entorno, agindo na redução da aglomeração de coque na superfície do Ni, conforme Equação 2.23.



Em trabalho mais recente desenvolvido por CHEN et al. (2010b), foi possível verificar através de técnicas como DRX, espectroscopia FTIR e Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, com as correspondentes imagens de transformada de Fourier (FFT), a transformação de La₂O₃ em La₂O₂CO₃ durante a reação de reforma a vapor oxidativa do etanol. A Figura 13 apresenta o DRX do catalisador de Ir/La₂O₃ avaliado nesse trabalho, em diferentes etapas, após calcinação, redução e em diversos intervalos de tempo da reação.

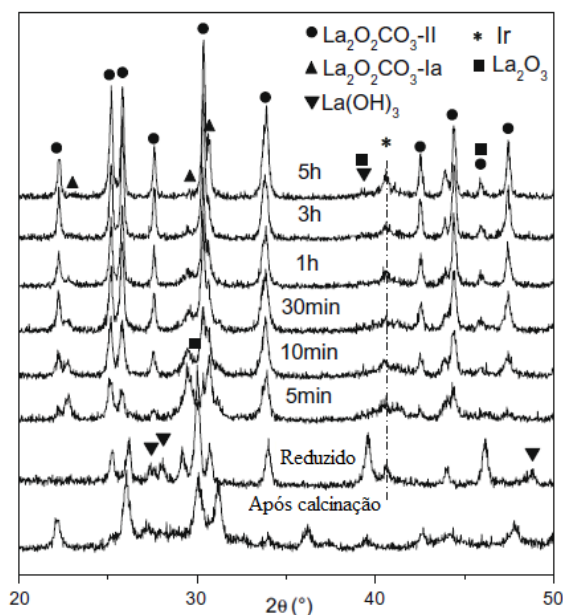


Figura 13 – DRX do catalisador Ir/La₂O₃ após calcinação, redução e para diferentes intervalos de tempo durante a reação, Adaptado de CHEN et al.(2010b).

Esses resultados mostram o desaparecimento dos picos relativos ao La₂O₃ após 5 min de reação na temperatura de 650 °C, enquanto surgem picos relativos às fases polimorfas Ia e II do La₂O₂CO₃, sendo que após um tempo maior de reação, a conversão completa para a fase II do La₂O₂CO₃ é observada. Nesse trabalho, as imagens de MET não mostraram a formação de coque sobre o catalisador Ir/La₂O₃, ao contrário do observado para Ir/Al₂O₃, o que é outro indicativo de que o La₂O₃ atua como uma efetiva reserva de carbono, sendo completamente convertido para La₂O₂CO₃.

2.2.4. Desativação do catalisador

O desenvolvimento de catalisadores estáveis é um dos maiores desafios para o desenvolvimento de processos como a reforma a vapor do etanol. Como mostrado na seção 2.2.3 a desativação é mais severa sobre catalisadores baseados em metais não nobres, como Ni e Co. Esse processo de perda da atividade catalítica durante as reações de reforma é geralmente devido à deposição de carbono, sinterização e/ou oxidação das partículas metálicas.

As reações paralelas que levam a formação de carbono foram apresentadas na seção 2.2 e como pode ser visto, um primeiro tipo de carbono é resultado da polimerização do etileno e da oligomerização do óxido de mesitilo obtido da condensação aldólica da acetona. Mas carbono também é produzido a partir da decomposição dos hidrocarbonetos presentes na reação. Conforme reporta ZANCHET et al. (2015) e DE LIMA et al. (2008), o mecanismo

reacional baseado na adsorção dissociativa dos hidrocarbonetos para posterior quebra da ligação C-H, gera espécies do tipo CH_x , que podem produzir carbono adsorvido, caso não haja um balanço entre a taxa de decomposição das espécies hidrogenadas e a taxa de dessorção dessas espécies como CH_4 . De acordo com esses estudos, compostos oxigenados, como o etanol, apresentam adsorção do tipo dissociativa mais rápida que o metano e por essa razão a formação de carbono é mais pronunciada.

Em catalisadores metálicos suportados, o carbono formado pode ser do tipo amorfo ou filamentosos. O primeiro promove o encapsulamento da partícula metálica e leva à perda de sítios ativos. Já o segundo tipo, difunde-se através da partícula metálica e precipita-se na forma de carbono filamentosos, que promove a elevação do metal da superfície de suporte, e não necessariamente resulta na perda de atividade catalítica, uma vez que a superfície do metal pode permanecer limpa (LIU et al., 2015).

As partículas metálicas sinterizam-se devido as condições reacionais, altas temperaturas e presença de vapor de água. Esse processo é termodinamicamente favorável, já que quanto menor a partícula maior sua energia de superfície e, desse modo, maior sua tendência a sinterizar como forma de chegar a um estado de menor energia. A oxidação das partículas metálicas também pode ocorrer durante a reação, em função da presença de H_2O e/ou O_2 como compostos com potencial oxidante (MATTOS et al., 2012; ZANCHET et al., 2015).

2.3. Óxidos do tipo perovskita

2.3.1. Características gerais das perovskitas

As perovskitas são estruturas cristalinas de fórmula geral ABO_3 , sendo primeiramente identificadas pelo mineralogista L. A. Perovski (1792-1856) quando da descoberta do mineral CaTiO_3 . Por isso, em sua homenagem, tanto esse mineral quanto estrutura cristalina de arranjo atômico similar, foram denominados de perovskita (ATTA; GALAL; EKRAM, 2016; TONIOLO, 2010).

Óxidos do tipo perovskita podem apresentar uma diversidade de propriedades, dentre as quais elétricas, óticas e magnéticas, o que está diretamente relacionado com a flexibilidade de composição apresentada para a formação da estrutura, sendo possível incorporar íons de vários tamanhos. De acordo com ATTA; GALAL; EKRAM (2016), cerca de 90% dos elementos da tabela periódica podem ser estáveis em uma estrutura do tipo perovskita e além do que a possibilidade de substituição parcial dos cátions A e B ($\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$) demonstra ainda mais a ampla quantidade de materiais que podem ser obtidos com essa estrutura cristalina.

Na estrutura perovskita (ABO_3), o íon B é um metal de transição de raio menor que o íon A, já que este é um metal alcalino terroso ou um lantanídeo (ATTA; GALAL; EKRAM, 2016). O arranjo atômico ideal consiste em uma célula unitária do tipo cúbica, em que o cátion A está coordenado a 12 íons oxigênio e o cátion B coordenado a 6 íons oxigênio (TONIOLO, 2010). O cátion A está no centro da célula e o cátion B no centro de um octaedro, onde os vértices representam os ânions de oxigênio. A Figura 14 apresenta esse arranjo ideal da perovskita.

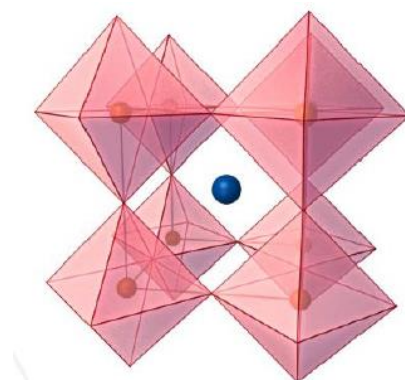


Figura 14 – Célula unitária cúbica, correspondente a estrutura ideal de uma perovskita, Adaptado de ATTA; GALAL; EKRAM (2016).

As distorções dessa estrutura ideal mais comumente apresentadas pelas perovskitas são a forma ortorrômbica, romboédrica, hexagonal e tetragonal. Nessas estruturas é mantida a coordenação dos cátions A e B, através da inclinação do octaedro e deslocamento associado do cátion A (ATTA; GALAL; EKRAM, 2016).

GOLDSCHMIDT (1926) apud PENA; FIERRO (2001) introduziu o fator de tolerância t , que permite avaliar a viabilidade da combinação dos cátions para a formação de uma estrutura do tipo perovskita, assim este parâmetro é também uma estimativa do grau de distorção da perovskita formada da estrutura cristalina cúbica ideal. Ao considerar que na estrutura ideal os átomos se tocam foi definido o fator de tolerância t apresentado na Equação 2.24.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{2^{\frac{1}{2}}(r_B + r_O)} \quad (2.24)$$

Em que r_A é o raio do cátion A, r_B é raio do cátion B e r_O é o raio do íon oxigênio (O^{2-}), ambos valores empíricos obtidos a temperatura ambiente.

Para a formação da estrutura perovskita, a relação entre os raios dos cátions definida pelo parâmetro t , deve estar no intervalo de $0,75 < t < 1$. Conforme TONIOLO (2010), a

estrutura cristalina do tipo perovskita não é estável caso o fator de tolerância não esteja nesse intervalo. Para valores de t não pertencentes a esse intervalo, a estrutura estável deixa de ser a perovskita e se torna, por exemplo, a ilmenita, calcita e aragonita. A estrutura ideal aparece em poucos casos, para valores de t próximo a 1 e em altas temperaturas.

A estabilidade da estrutura depende diretamente da geometria do octaedro e dodecaedro formados pelo arranjo entre os cátions e o íon oxigênio. Segundo PENA; FIERRO, (2001), um octaedro estável é obtido para cátions B^{x+} com raio maior que 0,51 Å. A inserção do cátion na estrutura cubooctaedral de arranjo BO_6 leva a distorção dos octaedros e por essa razão as estruturas perovskita mais estáveis são do tipo ortorrômbica e romboédrica.

Além disso, para a formação da estrutura perovskita também é necessário a eletroneutralidade de cargas, conforme mostra sua fórmula ABO_3 . Assim, a soma das cargas dos cátions A e B deve obrigatoriamente ser igual à soma das cargas dos ânions oxigênio (ATTA; GALAL; EKRAM, 2016; TONIOLO, 2010). Uma apropriada distribuição de cargas nessas estruturas deve ter as seguintes formas: $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{4+}B^{2+}O_3$ or $A^{3+}B^{3+}O_3$.

Como em uma estrutura do tipo perovskita é possível combinar diferentes elementos químicos, seja pela mudança dos cátions A e/ou B ou através da substituição parcial desses cátions por outros de valências iguais ou mesmo diferentes, materiais de distintas propriedades e conseqüentemente aplicações podem ser obtidos (ROYER et al., 2014; ZHU et al., 2014).

A combinação ou substituição apropriada dos elementos constituintes da perovskita permite o controle das propriedades químicas, elétricas e magnéticas do material visando determinada aplicação. Por exemplo, algumas perovskitas apresentam condutividade elétrica comparada a dos metais, sendo que algumas são até mesmo supercondutoras, enquanto outras podem ser caracterizadas como materiais isolantes. Conforme reporta ROYER et al. (2014), a escolha apropriada do elemento de terra rara permite mudar um material de condutor para semicondutor, assim como também relaciona-se diretamente com a variação das propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas. Essas propriedades justificam a aplicabilidade das perovskitas em dispositivos eletrônicos. As perovskitas também são utilizadas como sensores para gases, já que suas propriedades eletromagnéticas são alteradas quando da interação química com o gás. Quanto a aplicação química, esses materiais se destacam pelo seu uso como catalisadores, eletrodos e eletrólitos sólidos.

De acordo com ZHU et al. (2014), as perovskitas são o tipo de óxidos mistos mais estudados na catálise heterogênea. Os primeiros trabalhos relacionados a aplicação de óxidos do tipo perovskita na catálise foram reportados por Parravano na década de 1950 e relatam o estudo da performance catalítica de perovskitas do tipo $NaNbO_3$, $KNbO_3$ e $LaFeO_3$ na oxidação

do CO. No entanto, foi a partir de estudos publicados na década de 1970, que reportaram alta atividade catalítica das perovskitas para a oxidação de CO, remoção de NO_x e aplicação como eletrodo em células a combustível, que muitos estudos passaram a ser desenvolvidos visando a aplicação dos óxidos de perovskita como catalisadores de reações heterogêneas.

As propriedades desses materiais, como estabilidade térmica e química, permitem o emprego em reações em fase gasosa ou sólida em condições de alta temperatura ou em reações em fase líquida que ocorrem a temperatura ambiente e mesmo seu emprego naquelas conduzidas sob irradiação. Além disso, suas propriedades redox que conferem atividade catalítica para a redução do oxigênio ou ativação do oxigênio, justificam o particular comportamento das perovskitas como catalisadores para reações de oxidação de acordo com ATTA; GALAL; EKRAM (2016) e DE ARAUJO et al., (2005). Apesar dos óxidos do tipo perovskita ainda não serem aplicados na indústria, tem se mostrado, a partir dos trabalhos da literatura, o alto potencial catalítico desses materiais (ZHU et al., 2014).

Na catálise heterogênea, os sistemas mais estudados são os que apresentam um elemento alcalino, alcalino terroso ou lantanídeo na posição A, e um metal de transição da primeira série na posição B (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu).

2.3.2. Perovskitas como precursores catalíticos

Os trabalhos reportados na literatura e citados no decorrer deste texto tem mostrado que apesar de apresentarem uma melhor performance, catalisadores baseados em metais nobres possuem limitações para aplicação em maior escala, devido ao seu alto custo quando comparado a metais como Ni e Co. Esses últimos apresentam atividade catalítica na quebra da ligação C-C comparável com a dos metais nobres, porém a formação de carbono sobre sua superfície ativa é maior. Diante disso, diversas estratégias vêm sendo descritas na literatura com o objetivo de obter materiais baseados nesses metais que tenham maior estabilidade durante a reação.

No trabalho de PENG et al. (2012), foi avaliado o efeito da forma e do tamanho de partícula no crescimento de carbono em nanopartículas de Pt suportadas em MgO. Como mostra o esquema apresentado na Figura 15, o tamanho da partícula do metal tem relação direta com o tipo de carbono formado sobre sua superfície. Como pode ser visto, o carbono formado promove o encapsulamento em partículas grandes, maiores que 6 nm. Já nas partículas médias, com tamanho em torno de 2 a 6 nm, é possível verificar o crescimento de nanotubos e por fim, partículas menores que 2 nm mostram a formação de folhas de carbono que migram para o suporte.

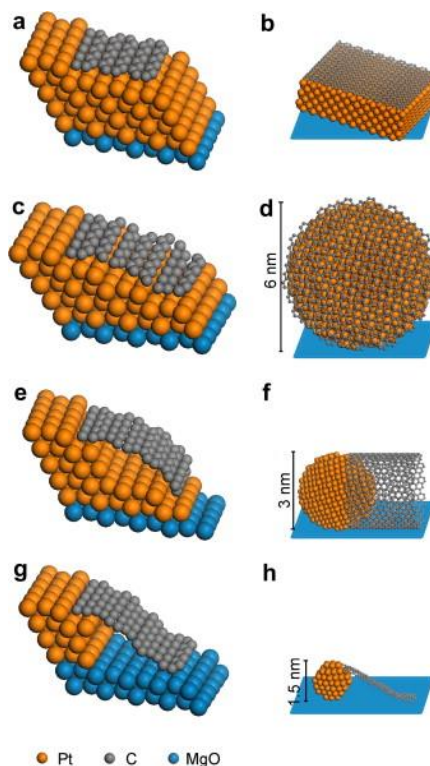


Figura 15 – Esquema ilustrativo da formação de carbono em partículas de Pt, (PENG et al., 2012).

BOELLAARD et al. (1985) e KOCK et al. (1985) também mostraram a partir de seu estudo com o catalisador Ni/SiO₂, que o tamanho da partícula metálica é um fator determinante no mecanismo de formação de carbono, sendo observada a inibição da deposição de coque para partículas de Ni com tamanho aproximado de 10 nm. No trabalho de RIBEIRO et al. (2009), foi avaliado o efeito do tamanho da partícula de Co/SiO₂ na formação de carbono. Foi obtida uma taxa média de formação de carbono entre 0,010 e 0,002 mg g_{cat}⁻¹ h⁻¹ para partículas de diâmetro entre 7,8 e 3,2 nm, respectivamente.

Dentre as estratégias reportadas na literatura para obter catalisadores suportados com partículas metálicas bem dispersas e de menor tamanho, é destacada aquela baseada no preparo desses materiais a partir de estruturas do tipo perovskita, que permitem a distribuição homogênea dos cátions metálicos em um cristal bem definido. Essas estruturas são formadas após calcinação e as partículas metálicas dispersas em um suporte óxido são obtidas após a redução.

Diante disso DE LIMA et al. (2010) avaliou em seu trabalho a performance catalítica de catalisadores de Ni/La₂O₃ obtidos a partir da perovskita LaNiO₃ nas reações de reforma a vapor e oxidativa do etanol. A perovskita foi preparada pelo método de precipitação e um catalisador com 23% de Ni suportado em La₂O₃ foi preparado por impregnação via úmida para

fins de comparação com aquele obtido a partir do precursor perovskita. Os testes catalíticos mostraram que o aumento na razão molar H₂O/Etanol garante uma maior estabilidade reacional ao catalisador, assim como a alimentação simultânea de O₂ e H₂O. A reforma a vapor oxidativa do etanol também apresentou maior seletividade para a formação de CO₂ e apenas traços de acetaldeído foram detectados. A literatura reporta que a adição de O₂ promove a quebra da ligação C-C e, por isso, a redução na formação de acetaldeído (KUGAI et.al (2005) apud DE LIMA et.al (2010)). Ao comparar os catalisadores obtidos de precursores do tipo perovskita com aqueles sintetizados pelo método convencional, foi verificada uma formação significativamente maior de carbono para o último, cerca de seis vezes superior à quantidade formada sobre o primeiro. Esses resultados são justificados pela maior dispersão obtida para as partículas de Ni a partir do precursor perovskita, o que é verificado através da determinação do tamanho da partícula pela análise de MET, sendo de 8,8 nm e 21,5 nm, para o catalisador derivado da perovskita e aquele obtido por impregnação da fase ativa no suporte, respectivamente.

Diferentes precursores do tipo óxidos de perovskita LaMnO₃, LaFeO₃, LaCoO₃ e LaNiO₃ foram sintetizados pelo método de complexação do citrato (método de Pechini modificado) e avaliados na reforma autotérmica do etanol por (CHEN et al., 2010a). Também foram sintetizados por impregnação úmida catalisadores com 10% e 23,9% de Ni suportados em La₂O₃ para comparação com a performance de catalisadores obtidos a partir de precursores do tipo perovskita. Após redução em 500 °C, foi observada destruição total da estrutura perovskita para LaNiO₃ e LaCoO₃, já para as perovskitas LaFeO₃ e LaMnO₃ essa estrutura foi mantida após redução. Os materiais foram aplicados na reforma autotérmica do etanol e conversões maiores que 80% foram verificadas para todos os materiais. Conforme justifica o autor, as perovskitas também apresentam atividade para a reforma do etanol, no entanto a seletividade dessas estruturas para a produção de H₂ é menor. Assim, para os materiais investigados a seletividade do H₂ variou entre 20% e 80% na seguinte ordem: LaMnO₃ < LaFeO₃ < LaCoO₃ < LaNiO₃. Ao comparar os métodos de preparo dos catalisadores de Ni/La₂O₃ foi observada atividade similar entre aquele obtido do precursor perovskita e o de mesmo percentual metálico (23,9%) sintetizado pelo método convencional. No entanto, a seletividade a produtos foi diferente para cada um destes materiais, sendo que o catalisador derivado da perovskita foi mais seletivo para o H₂, enquanto foi possível avaliar uma maior seletividade para o C₂H₄O no catalisador obtido por impregnação, o que mostra uma menor atividade desse material para a quebra da ligação C-C. As análises de DRX dos catalisadores após reação mostraram a formação de dioxicarbonato de lantânio hexagonal (La₂O₂CO₃-II) e

de carbono do tipo grafite em apenas 23,9% Ni/La₂O₃, sendo que para o material obtido do precursor perovskita esse pico não foi observado. Esses resultados são corroborados pelas imagens de MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) dos catalisadores usados, que não identificaram a presença de coque nos catalisadores derivados de óxidos do tipo perovskita, mas mostram, conforme Figura 16, a formação de coque nos catalisadores preparados por impregnação. Nesta figura, também é possível observar a distribuição do tamanho das partículas do metal e perceber que um menor tamanho médio é apresentado pelo material obtido de LaNiO₃, o que justifica a menor formação de carbono sobre esse catalisador.

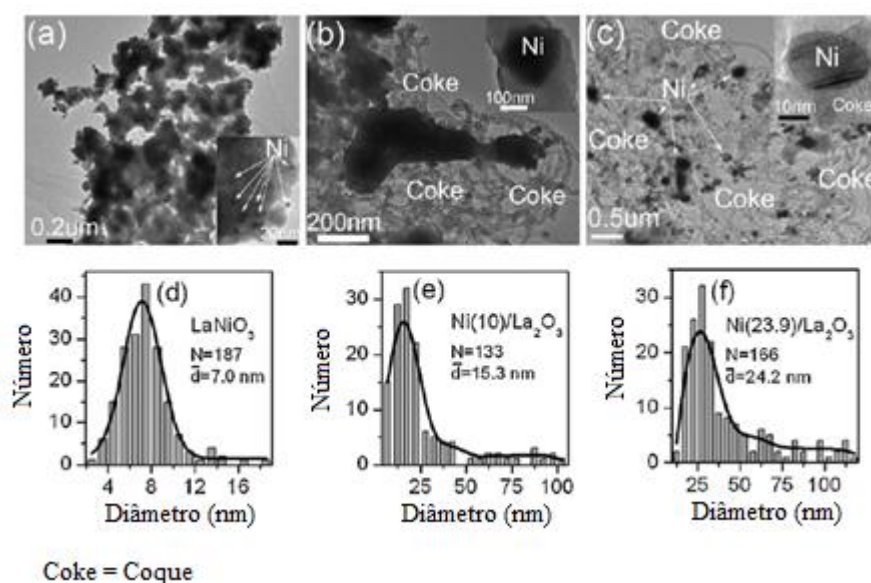


Figura 16 – Microscopia eletrônica de transmissão e respectivos histogramas de distribuição do diâmetro da partícula de Ni para os catalisadores após a reação, Adaptado de CHEN et al. (2010a).

A substituição parcial de cátions nas posições A e B da estrutura perovskita permite obter grande diversidade de materiais com diferentes propriedades e aplicações. Essa substituição no sítio A da perovskita de LaNiO₃ por cério (Ce⁺³) foi investigada no trabalho de DE LIMA et al. (2012) para a síntese de precursores de catalisadores para a reforma a vapor oxidativa do etanol. O efeito dessa substituição foi avaliado em relação a estabilidade do catalisador e a quantidade e natureza do carbono formado. O material foi sintetizado pelo método do citrato amorfo, razão AC:Metais 1:1, de modo a permitir a complexação completa dos íons metálicos. A área superficial dos materiais foi menor que 10 m²/g, sendo característica desses materiais calcinados em alta temperatura. Os padrões de DRX mostraram a formação da estrutura perovskita como fase principal para x=0 e x=0,1, para x=0,05 foi observada a formação da fase secundária La₂NiO₄. Para um grau de substituição de x ≥ 0,4 foi observada a

diminuição na intensidade das linhas de difração correspondente a perovskita e a segregação para a formação de NiO e CeO₂, conforme sugere as análises de XPS reportadas na literatura para a perovskita de La_{1-x}Ce_xCoO₃, que mostram a predominância de Ce⁺⁴ na superfície do material. Todos os catalisadores apresentaram atividade na reação e seletividade para o hidrogênio, mas apenas para o material obtido da perovskita parcialmente substituída no sítio A com 10% de céria não foi observada a formação de carbono. A capacidade de estocagem e mobilidade de oxigênio obtida pela substituição parcial da céria, justifica a maior estabilidade obtida durante os testes catalíticos com esse material.

LIU et al. (2015) sintetizou pelo método de complexação do citrato (método de Pechini modificado) perovskitas do tipo LaCo_xNi_{1-x}O₃ como materiais precursores de catalisadores bimetálicos Ni-Co suportados em La₂O₃. As técnicas de caracterização, difração de Raios-X, redução a temperatura programada (TPR) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), indicaram a formação da liga entre Ni e Co, com tamanho aproximado de 12 nm. Os testes catalíticos em 550°C e razão molar H₂O/etanol igual a 3, mostraram a desativação dos catalisadores com maior percentual de Co, LaCo_{0,7}Ni_{0,3}O₃ e LaCoO₃, após cerca de 7 e 3 horas de reação, respectivamente. Essa desativação foi atribuída à formação de carbono que, apesar de ser menor para os materiais com maior proporção metálica de Co, é do tipo amorfo segundo análises de TG, DTA e MET. Este se deposita sobre os sítios ativos e leva à perda da atividade. O contrário do observado nos catalisadores com maior proporção em Ni, nos quais carbono do tipo filamentosos foi identificado. Esse tipo de carbono se difunde através das partículas metálicas na superfície do material e, desse modo, a perda de sítios ativos é menor. Em relação à distribuição dos produtos, traços de acetaldeído e acetona foram obtidas para LaNiO₃, LaCo_{0,3}Ni_{0,3}O₃ e LaCo_{0,5}Ni_{0,5}O₃ e para LaCo_{0,7}Ni_{0,3}O₃ e LaCoO₃ uma proporção maior na formação desses compostos foi registrada. Esse resultado é explicado pela maior atividade do Ni em relação ao Co na quebra da ligação C-C. Os testes reacionais em alta temperatura (700 °C) permitiram verificar uma menor tendência à sinterização das partículas bimetálicas quando comparado às monometálicas. Antes da reação nessa temperatura, o tamanho de ambas as partículas se concentravam na faixa de 10-13 nm e após a reação esses valores foram para a faixa de 24-26 nm para Ni-Co, 32,7 nm para o Ni e 34,2 nm para o Co. A taxa de formação de carbono nos materiais avaliados foi menor nessa temperatura em relação a reação realizada 550 °C, uma vez que maiores temperaturas favorecem a eliminação do carbono através da reação reversa de Boudouard e gaseificação do coque.

2.3.3. Perovskita suportada: Estratégia para aumento do desempenho catalítico

Os óxidos de perovskita também mostram limitações para aplicação em catálise, uma vez que apresentam baixa área específica em decorrência das altas temperaturas de calcinação necessárias para sua formação (TONIOLO; SCHMAL, 2016). Diante disso, o confinamento da estrutura perovskita em materiais porosos tem por objetivo proporcionar a obtenção de materiais de melhor performance catalítica. Conforme reporta LI; GONG (2014), o uso desses suportes além de proporcionar uma maior área superficial para a dispersão das partículas metálicas, o que aumenta a exposição dos sítios ativos ao meio reacional, também promove a redução da sinterização dessas partículas pela restrição espacial que impõe, como mostra a Figura 17.

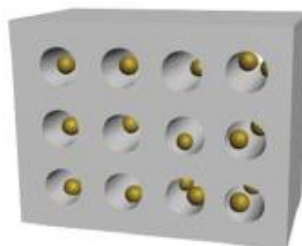


Figura 17 – Confinamento em estrutura mesoporosa, Adaptado de LI; GONG (2014).

YI et al. (2005) avaliou o desempenho catalítico de perovskitas do tipo LaCoO_3 suportadas em SBA-15 na oxidação do metano. Os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente, sendo que para obter uma proporção de 60% m/m de perovskita sobre o suporte, o procedimento foi realizado em seis etapas idênticas e sequenciais, de modo que cada impregnação era realizada com o objetivo de aumentar em 10% a proporção mássica de perovskita no material. Após a síntese, o material foi seco em estufa a vácuo e, posteriormente, submetido a dois tipos distintos de tratamento térmico, um em forno micro-ondas, com temperatura máxima de 700°C durante 6 minutos, e o outro em forno mufla com temperatura de 600°C durante 6 horas em ar. A perovskita LaCoO_3 também foi sintetizada pelo método citrato amorfo e sua atividade catalítica foi avaliada com o objetivo de comparar com a perovskita suportada no material mesoporoso de alta área superficial. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) permitiram verificar a dispersão da perovskita LaCoO_3 sobre a SBA-15, que tem sua estrutura mantida mesmo após a impregnação dessa estrutura cristalina. Os testes reacionais mostraram que o catalisador obtido pelo tratamento térmico em forno micro-ondas foi mais ativo que aquele obtido por calcinação em mufla com ar, sendo que ambos apresentaram maior atividade que o catalisador não suportado. A melhor

performance catalítica do material sintetizado por tratamento térmico via micro-ondas é justificada por suas propriedades texturais, maiores volume, diâmetro de poros e área específica e também pela presença de defeitos estruturais.

RIVAS et al. (2010) sintetizou perovskitas do tipo LaNiO_3 , com o sítio A parcialmente substituído por Ca^{2+} e o sítio B por Co^{3+} , em sua forma mássica e também suportadas em SBA-15. Esses materiais foram avaliados na reação de reforma seca do metano. A perovskita mássica foi sintetizada pelo método de complexação do citrato (método de Pechini modificado) e as suportadas, 10% (m/m) de Ni no catalisador, pelo método do citrato amorfo, conforme descrito por YI et al. (2005). A substituição parcial dos cátions nos sítios A e B não apresentou melhorias no desempenho dos materiais. Contudo, a incorporação dessas estruturas na SBA-15 aumentou a conversão, devido a maior superfície ativa.

ZHANG et al. (2012) comparou o desempenho de catalisadores do tipo $\text{LaCoO}_3/\text{MgO}$ sintetizados pelo método com uso de água supercrítica com o obtido pela rota tradicional do citrato amorfo na reação de oxidação do tolueno e metano. Os materiais preparados pelo método que emprega água do tipo supercrítica apresentaram melhor dispersão, como mostra a Figura 18, e maior capacidade de dessorção de oxigênio. O ambiente de cristalização incomum e rápido da rota com água supercrítica mostrou-se capaz de produzir perovskita altamente dispersa e com maior interação com o suporte. Por isso, a maior habilidade do material obtido a partir desse método para não sinterizar e a maior capacidade de dessorção de oxigênio, já que o maior contato entre perovskita e suporte aumenta a deficiência de oxigênio na estrutura e a quantidade de oxigênio fracamente quimissorvido.

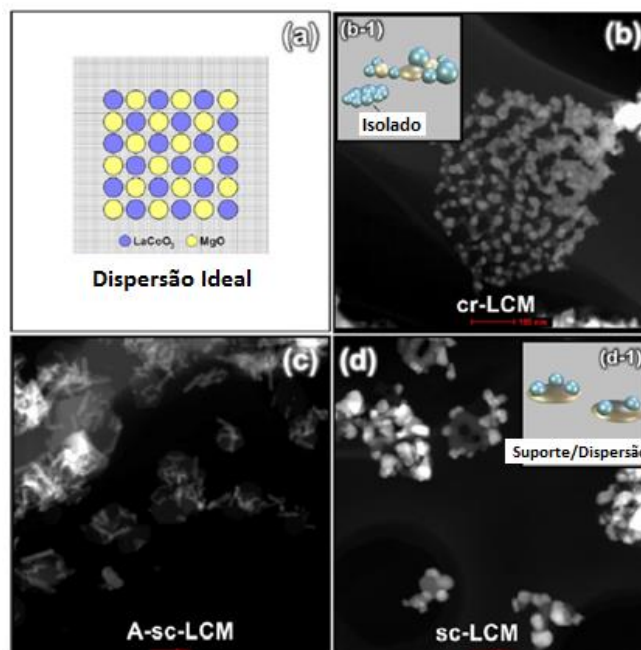


Figura 18 – Modelo de dispersão ideal (a), imagem HAADF da amostra cr-LCM (b), modelo de dispersão “entre dispersão” não ideal (b-1), imagem HAADF da amostra A-sc-LCM (c), modelo de dispersão sobre o suporte (c-1) e imagem HAADF da amostra sc-LCM (d), Adaptado de (ZHANG et al., 2012).

Óxido do tipo perovskita LaNiO_3 suportado em diferentes materiais mesoporosos, SBA-15, MCM-41 e SiO_2 , foram avaliados por WANG et al. (2013) na reforma seca do metano para a produção de gás síntese. Os materiais foram sintetizados a partir do método do citrato amorfo. A caracterização dos materiais através de DRX em baixo ângulo, fisissorção de N_2 e microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram que foi possível dispersar a perovskita dentro dos poros do suporte sem que sua estrutura mesoporosa fosse destruída. O catalisador $\text{LaNiO}_3/\text{MCM-41}$ foi o que apresentou maior atividade no início da reação, seguido por $\text{LaNiO}_3/\text{SBA-15}$ e $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$. O menor tamanho de partícula metálica foi obtido para a perovskita suportada na MCM-41. No entanto, esse catalisador foi menos estável que aquele suportado em SBA-15, sendo esse resultado justificado pela manutenção da estrutura dos poros da SBA-15 mesmo após a reação, o que não ocorreu em relação a estrutura da MCM-41. A modificação desse material permitiu, ao que indicam os resultados, a agregação das partículas metálicas.

MARINHO et al. (2016) comparou catalisadores de Ni obtidos a partir do precursor perovskita do tipo LaNiO_3 e $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$ na reforma a vapor do etanol. O material não suportado foi obtido pelo método da combustão e o suportado foi sintetizado através da impregnação da perovskita mássica sobre o suporte (CeSiO_2), em uma proporção de 30% m/m

no catalisador. Durante a reação uma diminuição significativa na conversão do etanol foi observada nas primeiras 5 horas de reação e somente após 22 horas a estabilidade foi verificada. Essa perda de atividade indica a formação de carbono. Os resultados da análise termogravimétrica mostraram menor formação de carbono na perovskita suportada, sendo obtido, após 28 horas de reação em 773 K, um total de $15,7 \text{ mg g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ de carbono para LaNiO_3 e $3,1 \text{ mg g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$. Essa redução na formação de carbono é atribuída à mobilidade de oxigênio na estrutura do suporte, que promove a remoção do coque depositado sobre a superfície do catalisador e também ao menor tamanho de partícula metálica na perovskita suportada em comparação com a mássica.

ZHAO et al. (2016) aplicou perovskitas do tipo $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ suportadas em ZrO_2 na reforma a vapor do etanol. A perovskita mássica foi preparada pelo método de complexação do citrato (método de Pechini modificado) e a impregnação dessa estrutura (32% m/m) sobre o suporte foi baseada nesse método. A Figura 19, representa a estrutura da perovskita suportada antes e após a redução.

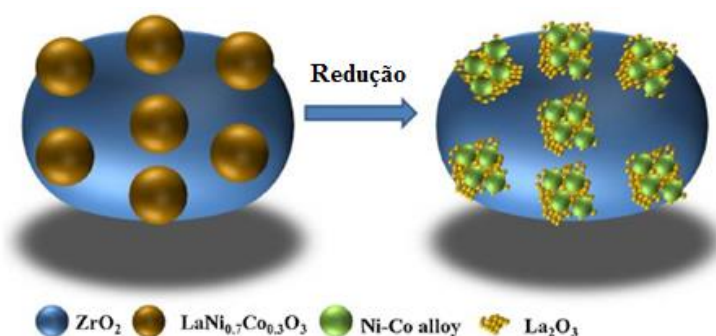


Figura 19 – Estrutura esquemática da perovskita suportada antes e após a redução, Adaptado de ZHAO et al. (2016).

A temperatura para a conversão completa do etanol nesses catalisadores foi de 450°C , 400°C e 550°C , para $\text{LaNiO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{LaNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ e $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$. Assim, conclui-se que o catalisador bimetálico apresentou maior atividade quando comparado aos monometálicos e o catalisador de Ni foi mais ativo que o de Co. Já a seletividade para o H_2 e CH_4 do catalisador bimetálico, ficou entre a apresentada pelo de Co e Ni, sendo que o primeiro, por apresentar menor atividade na quebra da ligação C-C, possui maior seletividade para o H_2 que o material baseado em Ni, que proporciona maior formação de CH_4 . O tamanho das partículas metálicas, obtidas por DRX e MET, foram de aproximadamente 8 nm e após a reação de 11 nm, sugerindo que realmente a dispersão em um suporte de alta área, como a ZrO_2 ($92 \text{ m}^2/\text{g}$), reduz a desativação do catalisador por sinterização. A interação entre o metal e o La_2O_3 , assim como a

interação desse óxido com a ZrO_2 , também são determinantes para reduzir a sinterização das partículas do metal. Os catalisadores bimetálicos foram estáveis durante as 50 horas de reação e os monometálicos apresentaram desativação gradual após as primeiras 3 horas de reação. Essa perda de atividade está relacionada à formação de carbono, já que a sinterização, ou seja, o aumento no tamanho da partícula do metal não é significativo. A formação da liga bimetálica mostrou habilidade para reduzir a formação de coque. A fase ativa desse material, que possui propriedades eletrônicas distintas dos materiais monometálicos, mostra um estabelecimento maior do equilíbrio entre decomposição e desidrogenação do etanol e posterior remoção das espécies CH_x formadas na superfície metálica.

Dentre as possibilidades apresentadas na literatura para proporcionar aumento da área superficial de perovskitas, a nanomoldagem em materiais mesoporosos, como SBA-15 e KIT-6, antes aplicada principalmente para a obtenção de materiais óxidos e carbono de maior área, é também estudada para a síntese de perovskitas mesoporosas aplicadas a reações em fase gasosa, como reforma e oxidação de metano, oxidação de metanol, produção de álcoois de cadeias maiores (C_2+), entre outras.

O pesquisadores NAIR; KALIAGUINE; KLEITZ (2014) compararam os desempenhos de catalisadores do tipo Ni/La_2O_3 obtidos do precursor perovskita do tipo $LaNiO_3$ sintetizado pelo método convencional do citrato amorfo e pelo método da nanomoldagem, que utilizou SBA-15 para a síntese da perovskita mesoporosa. As análises de DRX mostraram para ambos materiais a formação da estrutura perovskita e comportamentos de redução similares, de acordo com os resultados obtidos através da redução a temperatura programada em atmosfera redutora (RTP – H_2). Entretanto, como esperado o catalisador obtido da perovskita mesoporosa apresentou, quando comparado a perovskita sintetizada pelo método convencional, maior área específica, sendo estas nas respectivas amostras reduzidas iguais a 50 e 18 m^2/g . Os resultados dos testes catalíticos mostraram uma maior conversão com a perovskita mesoporosa, não sendo quantificado por análise termogravimétrica (ATG) e também não observado por microscopia eletrônica de transmissão (MET) a formação de carbono nesse catalisador, o que justifica sua maior estabilidade. O melhor desempenho desse material é atribuída ao maior contato proporcionado pelo aumento da área específica entre os reagentes e os sítios ativos do catalisador, além do efeito de confinamento que leva à estabilização das nanopartículas de Ni.

DUAN et al. (2017) também preparou perovskitas mesoporosas a partir do método de nanomoldagem com SBA-15 e comparou com a perovskita obtida pelo método do citrato na reação de oxidação parcial do metano. Em relação ao método de síntese proposto por NAIR; KALIAGUINE; KLEITZ (2014), foram realizadas algumas modificações, como a adição de

etapas de tratamento do material suportado em ultrassom e estufa a vácuo, para permitir que a maior quantidade possível da solução precursora adentre os poros do material e não fique na superfície externa do molde (SBA-15). A alta área específica do material possibilita melhor dispersão das partículas de Ni e, dessa forma, diminui a possibilidade de sinterização dessas partículas. O aumento da superfície ativa, através da maior exposição dos sítios metálicos ao meio reacional, mostra a obtenção de maior conversão com o material mesoporoso obtido a partir da nanomoldagem em SBA-15, sendo obtido apenas quantidades traço de carbono depositado sobre esse material após 96 horas de reação em condições severas.

2.3.4. Síntese dos óxidos do tipo perovskita

O método de síntese tem influência nas propriedades dos catalisadores e, portanto, na atividade catalítica desses materiais. Conforme reporta a literatura, propriedades como textura, homogeneidade, área superficial específica, estado de oxidação dos cátions e estequiometria da estrutura dependem do método de preparo. Assim, é importante escolher um método que permita um controle eficiente das variáveis experimentais durante o preparo do material e que seja, portanto, um método reprodutível (TONIOLO, 2010).

Para o preparo dos óxidos do tipo perovskita diversos métodos são reportados na literatura. Os mais tradicionais são baseados na mistura de óxidos, hidróxidos ou carbonatos dos elementos constituintes da perovskita. No entanto, como esses métodos requerem repetidas misturas dos compostos precursores e tratamento térmico prolongado em altas temperaturas para a formação de materiais homogêneos e de fase única, apresentam desvantagens como a obtenção de materiais com maior tamanho de partícula e de menor área superficial.

Por esses motivos, metodologias como a sol-gel e coprecipitação têm sido reportadas na literatura para o preparo de perovskitas. Durante a síntese por esses métodos a maior mistura entre os precursores favorece a difusão no estado sólido e, portanto, menores temperaturas são necessárias para a formação do óxido de perovskita quando comparadas àquelas requeridas pelos métodos tradicionais. Conseqüentemente, são métodos que proporcionam um melhor controle de estrutura, melhor controle de estequiometria e pureza, e maior habilidade para controlar tamanho de partícula. Partir de soluções proporcionam melhor homogeneidade e maior reatividade. As reações em estado sólido acontecem mais rapidamente e em menores temperaturas. Como resultado, obtem-se catalisador com menor tamanho de partícula e mais reativo.

Segundo KAKIHANA (1996), os processos sol-gel têm uma potencial vantagem sobre os outros métodos, já que além de proporcionar uma mistura homogênea dos cátions em escala

atômica, também são capazes de formar filmes, fibras, monólitos e outros materiais de uso de engenharia a partir de géis. Esse método consiste basicamente na formação de uma rede orgânica e/ou inorgânica através de reação química em baixa temperatura seguida pela transição de solução para sol coloidal e por fim para um gel.

De acordo com o tipo de precursor utilizado, o método sol-gel pode ser classificado em três tipos:

- (1) Rota sol-gel baseada na hidrólise-condensação de alcóxidos metálicos;
- (2) Rota quelato-gel baseada na concentração de soluções aquosas quelato-metal;
- (3) Rota do complexo polimerizável.

As rotas (2) e (3) apresentam vantagens em relação a rota (1) que são em decorrência, principalmente, do alto custo, indisponibilidade, toxicidade e rápida taxa de hidrólise que tem a maioria dos alcóxidos metálicos, que pode tornar difícil o controle da homogeneidade.

A rota do complexo polimerizável, denominada método de Pechini, é muito utilizada na síntese de óxidos metálicos multicomponentes por proporcionar elevada homogeneidade. Esse consiste inicialmente na formação de complexos metálicos, seguida por uma polimerização de orgânicos *in situ*. Segundo KAKIHANA (1996), a principal ideia do método de Pechini é diminuir as individualidades de cada íon metálico, o que se torna possível a partir da formação dos complexos metálicos e da rede polimérica.

A síntese de perovskitas a partir desse método pode ser descrita por três etapas reacionais, em que a primeira representa a formação de quelatos dos cátions metálicos dissolvidos em solução com um ácido α -hidróxi-carboxílico, a segunda é a reação de esterificação dos complexos metálicos com um poli-hidróxi-álcool, e por último a poliesterificação que ocorre quando a mistura é aquecida para formar uma solução coloidal homogênea em que íons são uniformemente distribuídos pela matriz polimérica (LIN et al., 2007). Posteriormente, o solvente é removido para formar uma resina polimérica estável, que após uma etapa de calcinação para a remoção das substâncias orgânicas origina a estrutura óxida do tipo perovskita (QUINELATO et al., 2001). A Figura 20 e a Figura 21 mostram as etapas dessa síntese.



Figura 20 – Esquema da síntese da perovskita pelo método de Pechini, Adaptado de DANKS; HALL; SCHNEPP (2016).

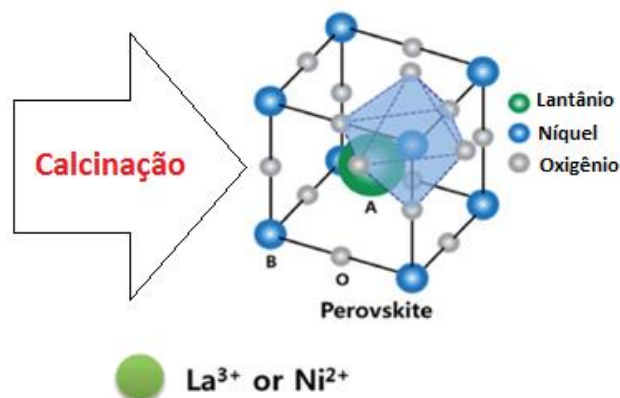


Figura 21 – Ilustração da estrutura perovskita obtida após calcinação Adaptado de YANG; JU (2016).

Como agente complexante, o ácido α -hidróxi-carboxílico mais empregado é o ácido cítrico. Esse forma complexos estáveis com a grande maioria dos cátions metálicos, exceto aqueles monovalentes como sódio e potássio, uma vez que possui em sua estrutura molecular dois grupos ácidos carboxílicos (-COOH) e um grupo hidroxila (-OH). Além disso, essa estrutura do ácido cítrico permite que reações sucessivas de esterificação ocorram entre esse composto e um poli-hidróxi-álcool, de acordo com a Figura 22, como o etileno glicol ou polietilenoglicol, para formar a rede polimérica orgânica (KAKIHANA, 1996; LIN et al., 2007).

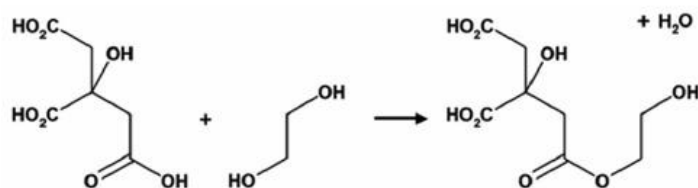


Figura 22 – Reação de transesterificação entre o ácido cítrico e o etileno glicol o método de Pechini, Adaptado de DANKS; HALL; SCHNEPP (2016).

A imobilização dos complexos metálicos na matriz polimérica reduz a segregação das partículas dos íons metálicos, o que permite um melhor controle da estequiometria e homogeneidade química do material, mesmo após o processo de calcinação em altas temperaturas para decomposição da matéria orgânica e formação da fase óxida metálica multicomponente.

2.4. SBA-15 (Santa Bárbara Amorphous)

A sílica mesoporosa altamente ordenada SBA-15 foi obtida a partir de modificações realizadas por ZHAO et al. (1998a, 1998b) na metodologia desenvolvida pela Mobil Corporation Laboratories para a síntese de materiais mesoporosos. O uso de um surfactante não iônico e polimérico em um meio aquoso ácido, com pH de aproximadamente 2, deu origem a família de sílicas mesoporosas conhecidas como SBA em homenagem aos pesquisadores da Universidade de Santa Bárbara, nos Estados Unidos, que sintetizaram pela primeira vez essa estrutura mesoporosa.

Esse material apresenta poros ordenados em simetria hexagonal similar à MCM-41, porém com paredes mais espessas, entre 3 e 6 nm quando comparadas às paredes finas da MCM-41, com espessura entre 1 e 1,5 nm. Em razão da maior espessura da parede dos mesoporos, a SBA-15 possui maior estabilidade térmica e hidrotérmica quando comparado a sílica mesoporosa convencional MCM-41. A área específica é elevada (600 – 1000 m²/g) e apresenta microporos e mesoporos em sua estrutura. Possui estreita distribuição do tamanho dos mesoporos, com diâmetro na faixa de 4 a 14 nm, e microporos com diâmetro entre 0,5 e 3 nm, o que é definido pelas condições de síntese temperatura, pH, tempo de cristalização, composição molar da mistura reacional e natureza dos materiais precursores (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

A síntese desse material envolve três reagentes básicos: direcionador de estrutura, solvente e a fonte de silício. Copolímeros triblocos são empregados como direcionador de estrutura (SDA, do inglês *Structure Directing Agent*) e são responsáveis por arquitetar a matriz inorgânica. Esse polímero apresenta fórmula geral OE_nOP_mEO_n e é formado por blocos de óxido de etileno (OE)_n e de óxido de propileno (OP)_m. Neste trabalho, foi utilizado o Pluronic-123 (P-123), com formula molecular PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀.

O copolímero em contato com o solvente inicia a formação de micelas poliméricas, em um processo denominado modelamento de Cristal Líquido (LCT – Liquid Crystal Templating). Como as cadeias do polímero de óxido de etileno são hidrofílicas, enquanto as cadeias do polímero de óxido de propileno são hidrofóbicas, a formação de micelas cilíndricas é então

conduzida com as cadeias do polímero de óxido de etileno localizadas no lado externo das micelas.

Nesse processo, as cadeias do polímero de óxido de etileno podem ser ocluídas nas paredes do silicato e assim, após calcinação, a estrutura resultante apresenta mesoporos e microporos formados durante a remoção do polímero de óxido de propileno e do polímero de óxido de etileno, respectivamente.

O ácido clorídrico é utilizado como solvente sendo bastante útil, pois ajuda na solubilização do surfactante, além de fornecer um mediador Cl^- , interação entre o surfactante e a fonte de silício, e reduzir o pH da solução abaixo do ponto isoelétrico da sílica.

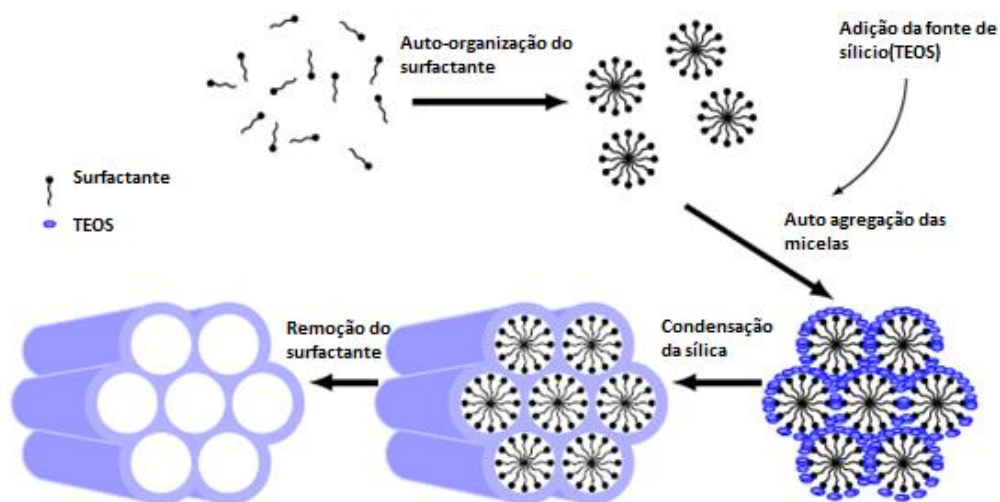


Figura 23 – Esquema ilustrativo da síntese da SBA-15, Adaptado de GARCIA (2015).

A rede inorgânica de sílica formada é composta por grupos siloxanos (Si-O-Si) e grupos silanóis (Si-OH) na superfície, sendo que esses podem estar ligados em ponte, a moléculas de água ou livres, e os mesmos são responsáveis por algumas propriedades, tais como polaridade e reatividade química. A baixa acidez dos materiais mesoporos contendo apenas silício também é atribuída aos grupos silanóis, presentes em sua superfície.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em avaliar o desempenho de catalisadores de Ni, Ni-Co e Co obtidos de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ suportadas em SBA-15 na reforma a vapor do etanol.

3.2. Objetivos Específicos

- Definir um método para o preparo das perovskitas suportadas, através de ensaio catalítico com os materiais obtidos a partir de impregnações baseadas nos métodos de Pechini modificado e citrato amorfo;
- Avaliar a influência da proporção de perovskita sobre o suporte na atividade catalítica e estabilidade dos catalisadores de Ni;
- Estudar as diferenças no desempenho de catalisadores de Ni, Ni-Co e Co;
- Comparar a atividade catalítica e estabilidade dos catalisadores Ni, Ni-Co e Co derivados da perovskita mássica com aqueles obtidos da perovskita suportada em SBA-15.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Síntese dos catalisadores

4.1.1. Perovskita mássica

As perovskitas não suportadas foram obtidas pela rota de complexação do citrato, método de Pechini modificado, de acordo com LIU et al. (2015) e TONIOLO (2010). A descrição das etapas do processo de preparo é apresentada na Figura 24.

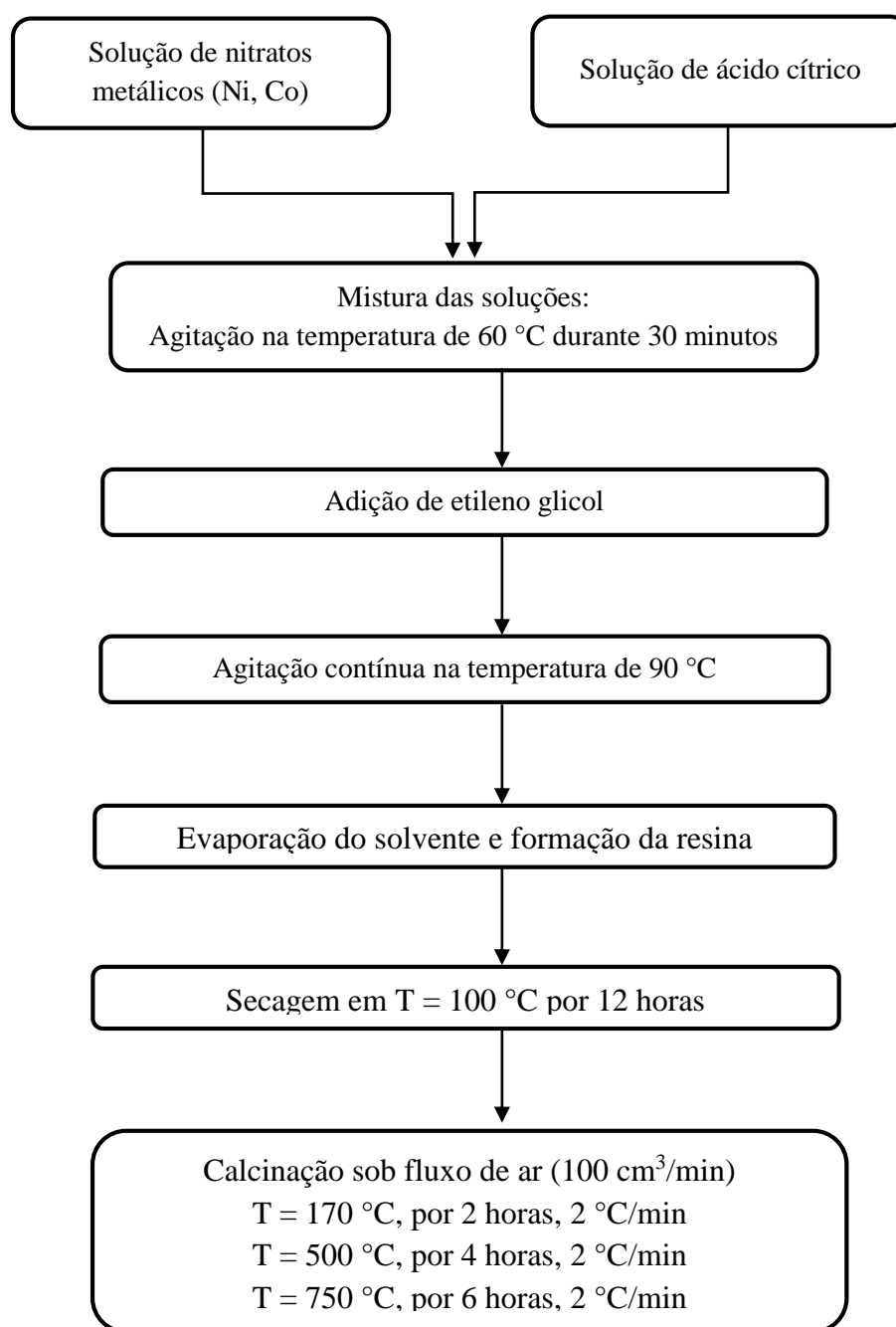


Figura 24 – Esquema da preparação das perovskitas mássicas pelo método de complexação do citrato.

A relação entre o número de mols total de cátions metálicos e o número de mols total de ácido cítrico (M:AC) foi de 1,2:1. Já o etileno glicol foi adicionado na proporção molar de 2:3 em relação ao ácido cítrico, EG:AC = 2:3. Na Tabela 2 é apresentada a descrição dos reagentes utilizados.

Tabela 2 – Descrição dos reagentes utilizados na síntese das perovskitas mássicas.

Reagentes	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Pureza (%)	Fabricante
La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	433,0114	99	Sigma-Aldrich
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	290,7944	97	Sigma-Aldrich
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	291,0342	98	Sigma-Aldrich
C ₆ H ₈ O ₇ (Ácido cítrico)	192,1232	99,5	Synth
C ₂ H ₆ O ₂ (Etileno Glicol)	62,0676	99,8	Ecibra

4.1.2. Suporte – SBA-15

A sílica mesoporosa SBA-15 foi preparada de acordo com o método descrito no trabalho de OEMAR et al. (2016), que é baseado em modificações do procedimento desenvolvido por ZHAO et al. (1998a, 1998b). As etapas do preparo desse material são descritas na Figura 25.

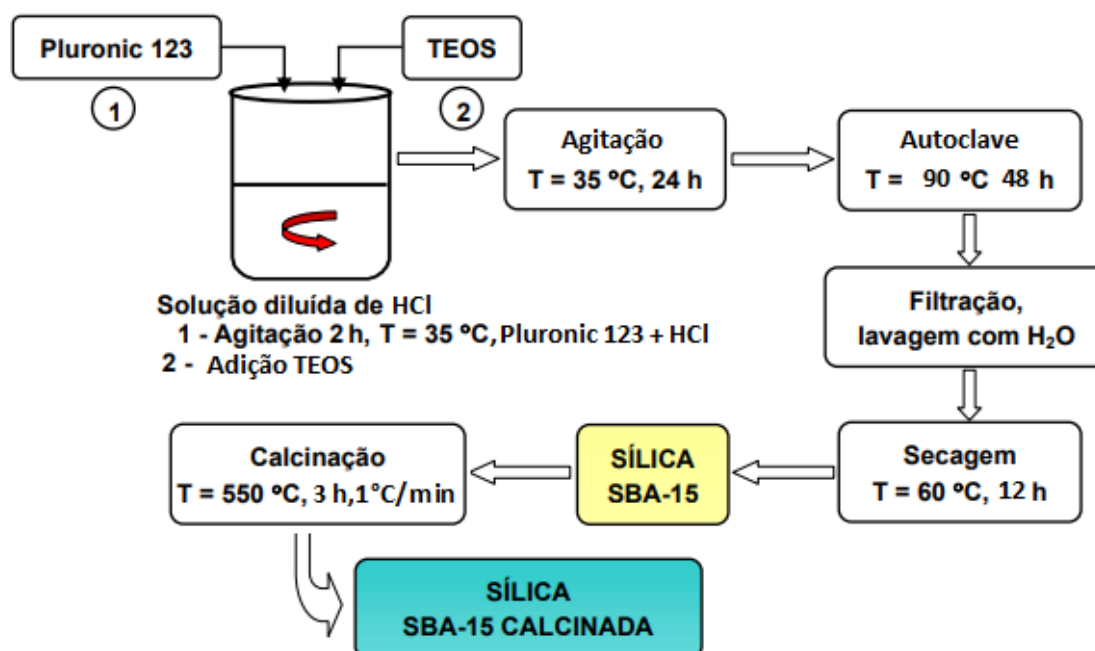


Figura 25 – Esquema do método de preparo da SBA-15, Adaptado de (DE LIMA et al., 2009).

Os reagentes foram adicionados na proporção molar de 1 TEOS: 0,0169 P123: 5,85 HCl: 142 H₂O deionizada. Na Tabela 3, estão descritos os reagentes necessários para a obtenção da SBA-15.

Tabela 3 – Descrição dos reagentes utilizados na síntese da SBA-15.

Reagentes	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Pureza (%)	Fabricante
P123 (Pluronic 123)	5800	-	Sigma-Aldrich
HCl	36,46	38	Sigma-Aldrich
TEOS (Tetraetilortossilicato)	208,29	99	Sigma-Aldrich

4.1.3. Perovskita suportada

As perovskitas suportadas foram preparadas de modo similar ao descrito na Figura 24 para as perovskitas mássicas. Algumas modificações foram necessárias para permitir a dispersão dos sais precursores da estrutura cristalina sobre o suporte.

O processo inicial que permite a complexação dos metais com o ácido cítrico é similar, sendo o suporte adicionado após 30 minutos da adição do etileno glicol. Essa mistura (solução precursora + suporte) é agitada por cerca de 4 horas em 60 °C. Posteriormente, a temperatura foi elevada para 90 °C, para evaporação do solvente e compostos voláteis formados durante a síntese. O material foi seco e calcinado nas mesmas condições definidas para a perovskita mássica. Essa rota de síntese foi denominada “impregnação baseada no método de Pechini modificado” e a rota sem a adição do etileno glicol “impregnação baseada no método do citrato amorfo”. Na Figura 26 é apresentada uma ilustração simplificada da obtenção da perovskita suportada.

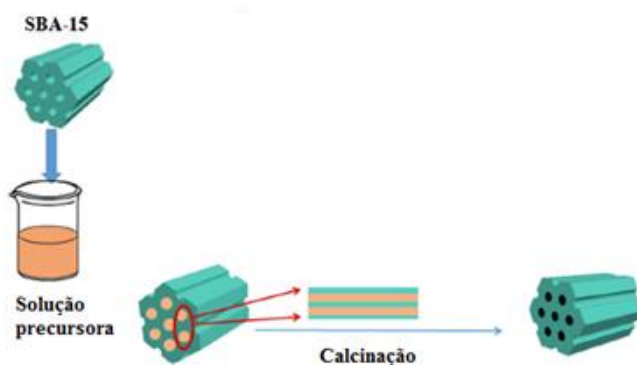


Figura 26 – Esquema das etapas de preparação da perovskita suportada, Adaptado de DUAN et al. (2017).

4.1.4. Nomenclatura adotada para os catalisadores

Na Tabela 4, é apresentada a nomenclatura definida como referência para cada um dos catalisadores sintetizados.

Tabela 4 – Nomenclatura definida como referência para os catalisadores sintetizados.

Catalisador	Nomenclatura
LaNiO ₃	LN
LaCoO ₃	LC
LaNi _{0,7} Co _{0,3} O ₃	LNC
33% LaNiO ₃ /SBA-15 Citrato Amorfo	33LN/SBA-15 (C)
33% LaNiO ₃ /SBA-15 Pechini	33LN/SBA-15 (P)
42% LaNiO ₃ /SBA-15 Pechini	42LN/SBA-15 (P)
60% LaNiO ₃ /SBA-15 Pechini	60LN/SBA-15 (P)
33% LaCoO ₃ /SBA-15 Pechini	33LC/SBA-15 (P)
33% LaNi _{0,7} Co _{0,3} O ₃ /SBA-15 Pechini	33LNC/SBA-15 (P)

4.2. Caracterização dos catalisadores

As técnicas de caracterização são utilizadas com o objetivo de investigar a estrutura dos materiais e assim relacionar esses resultados com a atividade e estabilidade do catalisador durante a reação (CHEN et al., 2010a). Neste trabalho foram realizadas as análises de Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Fisissorção de N₂, Redução a Temperatura Programada (RTP), Análise Termogravimétrica (TG), derivada (DTG) e diferencial (DTA) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

4.2.1. Difração de Raios X (DRX)

A difração de Raios-X é muito utilizada para a determinação da composição de materiais, através da identificação das fases presentes na amostra. Essa técnica consiste na incidência de uma radiação característica sobre a amostra e na detecção e transformação dos raios difratados em sinais. Esses sinais ou picos de difração são obtidos a partir da interferência construtiva das ondas espalhadas, que somente ocorre quando a condição definida pela Equação 4.1, conhecida como lei de Bragg, é obedecida:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

Em materiais cristalinos, em que os átomos estão arrançados periodicamente no espaço, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg. Assim, quando aplicada em nível de planos cristalinos, θ é o ângulo medido entre o feixe incidente e determinado plano do cristal e d é a distancia entre os planos de átomos.

A identificação das substâncias cristalinas é realizada através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (International Center for Diffraction Data, antigo JCPDS-Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Neste trabalho, o equipamento utilizado foi o difratômetro Rigaku Miniflex, radiação K-alfa Cu, comprimento de onda 1,5406 angstrom, 40 kV e 30 mA.

O tamanho médio de cristalito (L_{hkl}) foi determinado usando a equação de Scherrer (Equação 4.2).

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.2)$$

K = Constante de Scherrer, assumindo 0,9 independentemente da morfologia ou índice de reflexão (HARGREAVES, 2016);

λ = 1,54178 Å;

β = Largura à meia altura do pico de difração (*FWHM*);

θ_{hkl} = Ângulo de Bragg do plano dividido por 2.

4.2.2. Redução a Temperatura Programada (RTP-H₂)

Essa técnica é uma das mais utilizadas para caracterizar materiais a base de metais. Já que nos precursores esses se encontram em sua grande maioria em forma de óxidos, é possível identificar a partir dessa análise a temperatura necessária para a obtenção de partículas metálicas a partir da redução com H₂. Assim, é possível calcular o grau de redução da amostra e também é possível avaliar a interação metal-suporte a partir dessa análise.

Foram utilizadas 75 mg de amostra, que foi submetida a um pré-tratamento em 200°C por 1 hora para eliminar traços de água adsorvida em sua superfície. O perfil de redução foi obtido através do aquecimento do material da temperatura ambiente até 800°C, em uma taxa de 10°C por min, sob fluxo de 30 ml/min de uma corrente gasosa 10% H₂/N₂. O equipamento utilizado foi o Micromeritics Auto Chem II Chemisorption Analyser.

O grau de redução dos catalisadores corresponde à razão entre o número de mols de metal reduzidos experimentalmente e o número teórico de mols de metal presente na amostra, sendo calculado pela Equação 4.3.

$$\alpha = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2(\text{teórico})}} * 100\% \quad (4.3)$$

n_{H_2} = Quantidade de H₂ consumido ao longo do ensaio de redução;

$n_{H_2(\text{teórico})}$ = Quantidade de H₂ estimada para a redução de toda a fase metálica com base em sua proporção mássica no material.

Neste trabalho foi realizada uma estimativa para o consumo de H₂ teórico, na qual foi considerado que todo o lantânio se encontra na estrutura da perovskita e o níquel presente em excesso no material está na forma de cátion Ni²⁺.

4.2.3. Fisissorção de Nitrogênio

Essa técnica consiste na obtenção do volume de N₂ fisicamente adsorvido a temperatura de -196 °C na superfície do material, em diferentes pressões relativas. A partir desses dados é possível calcular, empregando-se a Equação 4.4, que descreve o fenômeno de adsorção descrito por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.), o volume de nitrogênio (V_M) necessário para formar uma monocamada sobre a superfície do material.

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_M} + \frac{(C - 1)}{C \cdot V_M} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4.4)$$

Na Equação 4.2, V é o volume de N₂ adsorvido à pressão relativa P/P₀, V_M o volume de N₂ necessário para formar a monocamda sobre a superfície do material, P a pressão parcial do N₂, P₀ a pressão de saturação do N₂ líquido e C uma constante relacionada exponencialmente aos calores de adsorção e liquefação do gás (interação gás-sólido).

A área específica é então determinada a partir do valor de V_M, obtido da linearização da Equação 4.2 que descreve a isoterma de adsorção. A Equação 4.5 descreve o cálculo necessário para a obtenção da área específica.

$$S = \frac{V_M \cdot \alpha \cdot N_A}{V \cdot M} \quad (4.5)$$

Em que V_M é o volume de N₂ necessário para formar a monocamada sobre a superfície do material, S a área específica da amostra, α a área de projeção da molécula de N₂ para a monocamada (16 Å²), N o número de Avogrado, V o volume molar do N₂ e M a massa da amostra. Para a determinação da área é necessário que a isoterma de adsorção seja obtida até

razões P/P_0 de aproximadamente 0,3, que garantem a formação de apenas monocamada de N_2 sobre a superfície do material.

O volume e a distribuição do tamanho dos poros são determinados pelo método B.J.H.(Barret-Joyner-Halenda) a partir da isoterma completa de adsorção e dessorção. A geometria dos poros é assumida como cilíndrica e a fórmula de Kelvin, descrita pela Equação 4.6, é utilizada para a determinação da distribuição do tamanho do raio dos poros.

$$R_k = \frac{2 \cdot Y \cdot V^L}{R \cdot T \cdot \ln(P_0/P)} \cdot \cos \theta = \frac{K_{ads}}{\ln(P_0/P)} \cdot \cos \theta \quad (4.6)$$

Nessa equação, R é o raio de Kelvin para uma determinada pressão relativa P/P_0 , Y a tensão superficial na temperatura de -196 °C, V o volume molar do nitrogênio líquido, R a constante universal dos gases ideais, T a temperatura absoluta, P a pressão de vapor de equilíbrio, P_0 a pressão de vapor de saturação do adsorbato e K_{ads} uma constante de adsorção.

O volume específico de microporos foi determinado pelo método t-plot. Nesse método, uma curva do volume de N_2 adsorvido em função da espessura média da camada (t) é obtida a partir do cálculo de t pela Equação 4.7, denominada fórmula de Halsey.

$$t = 3,54 \cdot \left[\frac{5}{2,303 \cdot \log(P/P_0)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.7)$$

O aparelho utilizado neste trabalho foi o Micrometrics ASAP 2020, sendo empregada uma massa de aproximadamente 100 mg de material. Os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento em 200 °C por 2 horas, para a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos.

4.2.4. Fluorescência de Raios-X (FRX)

Essa técnica permite identificar e quantificar os elementos químicos presentes em determinada amostra, através da emissão de radiação gama do elemento ródio sobre a mesma. Essa radiação promove a excitação dos elétrons do material, que saltam para níveis mais altos de energia e ao retornarem ao seu estado inicial emitem um espectro de energia que é característico de cada elemento. A técnica, como pode ser visto, é do tipo não destrutiva. O equipamento utilizado foi o Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, modelo Ray Ny EDX-720, da Shimadzu, do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

4.2.5. Análise Termogravimétrica (TG), derivada (DTG) e Análise Termodiferencial (DTA)

Na análise termogravimétrica (ATG), a variação da massa de determinada amostra é obtida através de uma microbalança sensível. As curvas de TG-DTA permitem identificar, com o aumento da temperatura, transformações químicas e físicas de natureza endotérmica ou exotérmica que resultem em variação de massa da amostra. Já as curvas de DTG identificam a temperatura em que se concentra a maior taxa de perda de massa e foi utilizada para determinar o tipo de carbono formado sobre a superfície do catalisador. A amostra foi seca em estufa e homogeneizada, sendo empregada aproximadamente 10 mg para a análise. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 1000°C sob fluxo de ar 50 ml/min com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e a perda de massa em decorrência da eliminação do carbono foi medida. O equipamento utilizado foi o Simultaneous DTA-TG Apparatus, modelo ATG-DTG 60 H, da Shimadzu.

4.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A estrutura das amostras dos precursores foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para gerar as imagens, emprega-se um feixe de elétrons que interage com a amostra, alcançando assim elevado limite de resolução. As imagens de MET foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico por transmissão JEOL, modelo JEM 2100, operado a 200 kV, pertencente ao Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo (IQSC-USP).

4.4. Ensaio catalítico

A avaliação do desempenho catalítico dos materiais sintetizados na reforma a vapor do etanol foi realizada em reator de quartzo de leito fixo. Foi utilizada uma massa de aproximadamente 33 mg de catalisadores derivados de perovskitas mássicas e 100 mg daqueles obtidos de perovskitas suportadas em SBA-15. Em função da necessidade de manter a mesma quantidade de metal nos catalisadores mássicos e suportados para a comparação do desempenho catalítico desses materiais, é que se fez necessário o emprego de massas diferentes.

A redução dos catalisadores foi realizada *in situ* antes do início da reação e consistiu no aquecimento do material, sob um fluxo de H₂ de 30 ml/min, da temperatura ambiente até 750°C, sendo mantido nesta temperatura por 1 hora. Nessas condições ocorre a destruição da estrutura perovskita para a obtenção das partículas metálicas dispersas no suporte óxido. A temperatura de redução foi previamente definida através da análise de TPR. A limpeza da linha reacional

foi realizada após a redução do material, através de um fluxo de 80 ml/min de N₂ durante cerca de 30 min.

A mistura etanol e água, razão molar H₂O/etanol de 3, foi alimentada no sistema através de uma bomba dosadora, com fluxo de aproximadamente 1,7 ml/h. Essa mistura foi então vaporizada a 180 °C antes de sua entrada no meio reacional.

Os produtos gasosos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás modelo Varian Chrompack, modelo 3800, equipado com dois detectores de condutividade térmica (TCD, do inglês Thermal Conductivity Detectors). O H₂ foi analisado no TCD 1, através de seu arraste com gás N₂ por uma coluna empacotada do tipo peneira molecular 13X. Já o N₂, CH₄, CO, CO₂ E C₂H₄ foram analisados no TCD 2, através do arraste desses gases com He por uma coluna empacotada do tipo Porapak N.

Os produtos líquidos foram condensados na saída do reator e armazenados a frio. A quantificação desses compostos foi realizada em um cromatógrafo a gás modelo CG da Shimadzu, com detector do tipo ionização de chamas (FID) e coluna capilar RTX1. Previamente, foram obtidas duas curvas de calibração, uma para o etanol e outra para o acetaldeído.

A conversão para o etanol determinada segundo a Equação 4.8.

$$X(Etanol) = \frac{n_e - n_s}{n_e} * 100\% \quad (4.8)$$

Em que n_e é o número de mols alimentados e n_s é o número de mols não convertidos durante o período de reação.

O rendimento a produtos gasosos foi determinado pela Equação 4.9.

$$R_i = \frac{n_{P(i)}}{n_e} \quad (4.9)$$

Em que R_i e $n_{P(i)}$ são, respectivamente, o rendimento e o número de mols produzidos de cada produto gasoso.

A seletividade média para os produtos ao final do ensaio de estabilidade de 5 horas é determinada pela Equação 4.10.

$$S_i = \frac{F_{P(i)}}{\sum F_{P(i)}} * 100\% \quad (4.10)$$

$F_{P(i)}$ = Fluxo molar médio do produto i (i = H₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄ e C₂H₄O);

$\sum F_{P(i)}$ = Fluxo total médio de produtos.

Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Catálise Heterogênea do Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo (IQSC-USP).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do suporte SBA-15

A estrutura da SBA-15, assim como a da MCM-41, é formada por um arranjo hexagonal de mesoporos uniformes, sendo a parede dos poros desse material de natureza amorfa. Diante disso, os picos apresentadas no padrão de DRX são provenientes desse ordenamento dos mesoporos, que são uma organização de longo alcance e por isso apenas reflexões em baixo ângulo são possíveis (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

A Figura 27 apresenta o difratograma obtido para a SBA-15 em baixo ângulo, 2θ entre 1° a 5° .

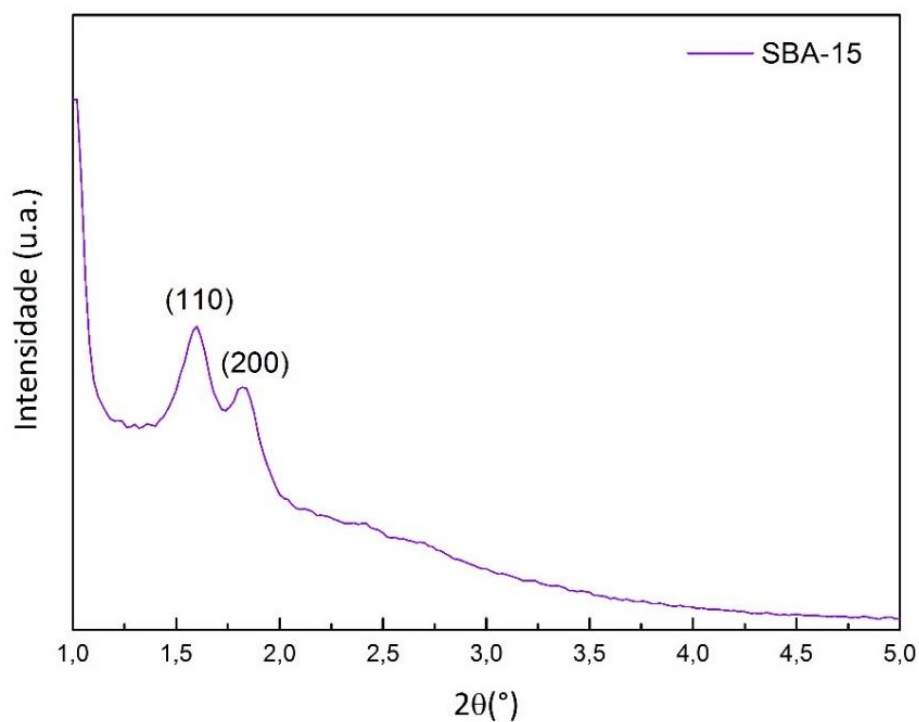


Figura 27 – DRX em baixo ângulo para o suporte SBA-15.

É possível verificar a exibição de dois picos bem definidos no padrão de difração desse material, em 2θ correspondentes a $1,6^\circ$ e $1,82^\circ$. No entanto, como o pico principal da SBA-15 somente é observado para valores de 2θ menores que 1° , conforme mostra a Figura 28, este não foi identificado no difratograma obtido para a SBA-15, uma vez que o equipamento utilizado na análise não permite avaliar a presença de reflexões em ângulos menores que 1° .

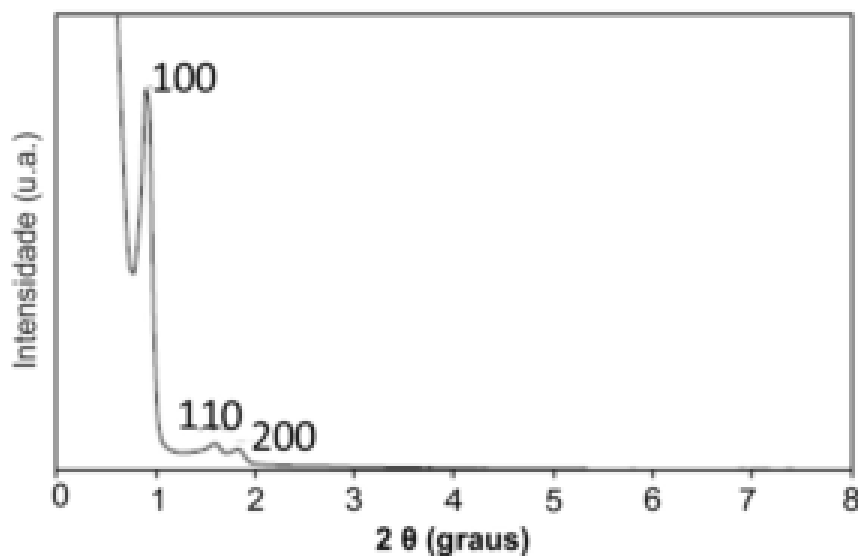


Figura 28 – Padrão de difração de Raios-X da SBA-15 (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

No entanto, é possível avaliar a posição do pico principal a partir de sua indexação à reflexão correspondente aos planos (110) e (200), que é obtida a partir da relação entre a lei de Bragg e a geometria hexagonal do arranjo dos poros desse material. Em relação ao plano (100), a reflexão do pico principal se encontra em 2θ igual a $0,92^\circ$ e em relação ao plano (110) esse pico está em 2θ igual a $0,91^\circ$. Como os valores obtidos para o ângulo de Bragg (ou de difração 2θ) correspondente a reflexão do pico principal em relação aos picos secundários são próximos, é indicada a formação da estrutura da SBA-15.

Características específicas desse tipo de material também podem ser avaliadas a partir de suas propriedades texturais, por fisissorção de nitrogênio. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e a distribuição de diâmetros de poros (método BJH) para a SBA-15 são mostradas na Figura 29 e Figura 30.

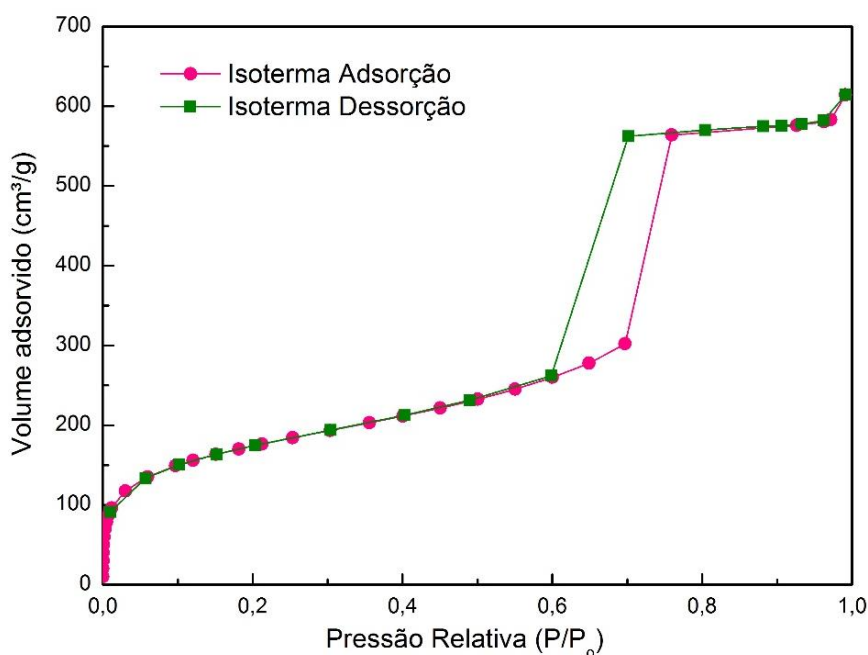


Figura 29 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da SBA-15.

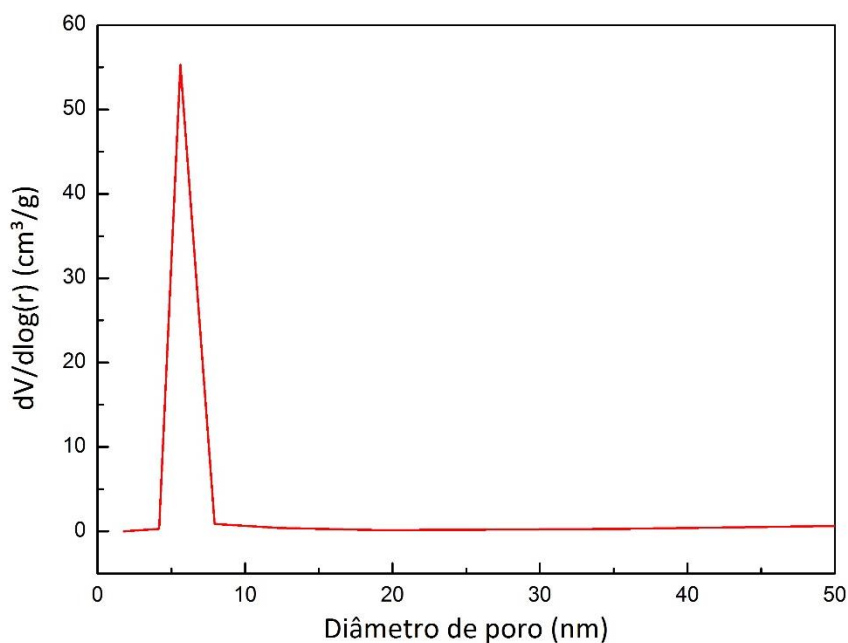


Figura 30 – Distribuição BJH do diâmetro de poros da SBA-15.

A isoterma apresentada por esse material é do tipo IV, típica de materiais mesoporosos, conforme classificação IUPAC (OEMAR et al., 2016). Em baixas pressões, na faixa de P/P_0 entre 10^{-5} e 10^{-2} , essa curva apresenta um aumento inicial do volume adsorvido, que é relativo ao preenchimento dos microporos ($d_p < 2$ nm). Outros dois patamares são observados em sequência nessa curva e correspondem à formação da monocamada e preenchimento dos mesoporos ($2 \text{ nm} < d_p < 50$ nm), respectivamente. Nesses materiais, o processo de condensação do gás é diferente do processo de evaporação, o qual é dificultado pelo formato do poro. Esses

diferentes caminhos caracterizam a presença de uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção. Na Tabela 5, estão dispostas as características texturais da SBA-15.

Tabela 5 – Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros.

Catalisador	S_{BET} (m²/g)	V_P (cm³/g)	D_P (nm)
SBA-15	624	0,87	6,1

5.2. Catalisadores de Ni obtidos de perovskitas do tipo LaNiO₃ suportadas em SBA-15 por impregnação baseada no método do citrato amorfo e no método de Pechini modificado

Dentre as metodologias apresentadas na literatura para a síntese de perovskitas suportadas, a impregnação baseada no método do citrato amorfo e no método de Pechini modificado são aquelas que proporcionam uma melhor dispersão da fase perovskita sobre o suporte. Diante disso, neste trabalho foi proposto inicialmente avaliar a atividade catalítica dos materiais sintetizados por essas duas diferentes rotas.

5.2.1. Caracterização dos catalisadores de Ni obtidos de perovskitas do tipo LaNiO₃ por impregnação baseada no método do citrato amorfo e no método de Pechini modificado

Os difratogramas das perovskitas suportadas em SBA-15 por impregnação baseada no método do citrato amorfo e Pechini modificado são apresentados na Figura 31.

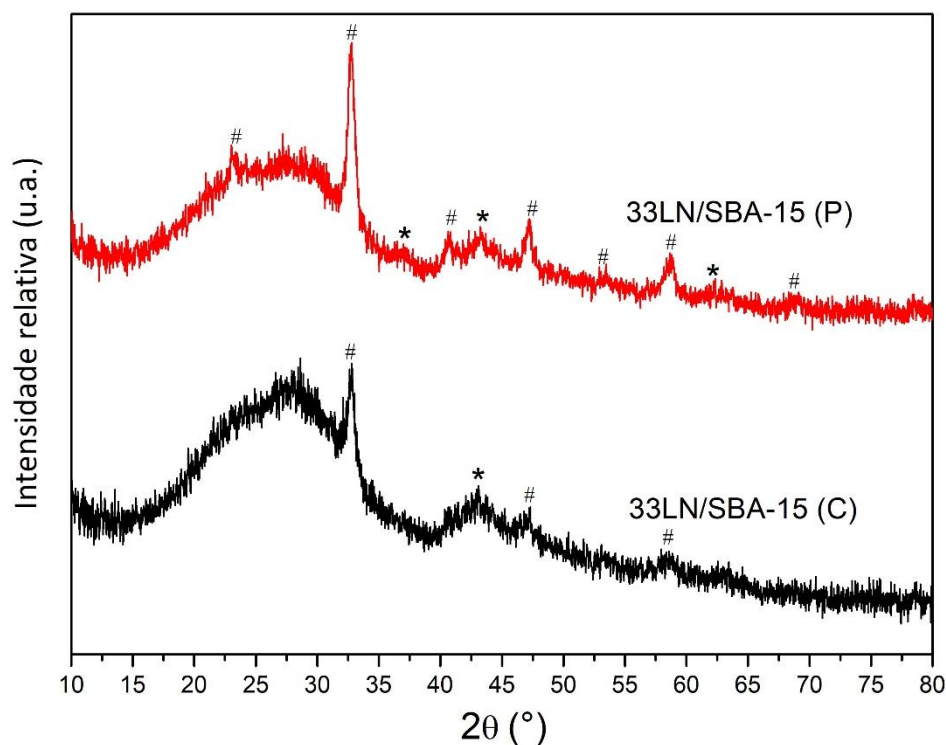


Figura 31 – Difratomogramas dos precursores perovskita suportados 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P). Os picos indicados são relativos às fases: (#) LaNiO_3 JCPDS 33-711 e (*) NiO JCPDS 44-1159.

A larga banda centrada em 2θ igual a $27,5^\circ$ está associada ao caráter amorfo do suporte mesoporoso SBA-15, que apresenta somente picos em baixo ângulo. A comparação com os padrões de NiO (JCPDS 44-1159) e LaNiO_3 (JCPDS 33-711) permite verificar a formação da estrutura perovskita e da fase NiO segregada. Com a segregação parcial do níquel, o La presente no sítio A ficou em excesso em relação ao níquel presente na rede da perovskita. Como por difração de Raios-X não foi identificada a formação de La_2O_3 , é suposto que esse óxido está bem disperso sobre a SBA-15 e, devido a baixa intensidade, seu pico principal em $2\theta = 30^\circ$, não é visível por estar sobreposto pelo halo da sílica. Em estudos reportados por WANG et al. (2013) e RIVAS et al. (2010) a formação de NiO segregado da estrutura perovskita também foi verificada para o catalisador $42\%\text{LaNiO}_3/\text{SBA-15}$, com teor de Ni correspondente a 10% (m/m), sintetizado por impregnação através do método do citrato amorfo.

LI et al. (2017) avaliou em seu trabalho a formação de diferentes proporções de perovskita em SiO_2 através de impregnação baseada no método de Pechini modificado. Fases secundárias não foram observadas por DRX nos catalisadores com percentual de perovskita sobre o suporte de 25 e 30%, porém ao aumentar essa proporção para 40%, um pico de baixa intensidade correspondente ao plano cristalino principal do NiO foi identificado.

A SiO_2 , utilizada como suporte para a perovskita no trabalho de LI et al. (2017), apresenta área específica, diâmetro e volume de poros bem semelhantes ao da SBA-15, no entanto, não apresenta microporos em sua estrutura. Assim, a inserção de solução metálica precursora nos microporos da SBA-15 foi uma hipótese proposta inicialmente neste trabalho para a segregação parcial de Ni da rede perovskita observada.

Diante disso, com o objetivo de verificar a relação da segregação de NiO com a presença de microporos na SBA-15, foi realizada neste trabalho a síntese de 33% (m/m) de LaNiO_3 em SiO_2 através de impregnação baseada no método de Pechini modificado. A sílica empregada como suporte, do tipo sílica gel 60, é um material mesoporoso com área específica e diâmetro médio de poros semelhantes ao da SBA-15 e da SiO_2 empregada por LI et al. (2017) em seu estudo, o qual foi descrito anteriormente. Na Figura 32, é apresentado o DRX desse material.

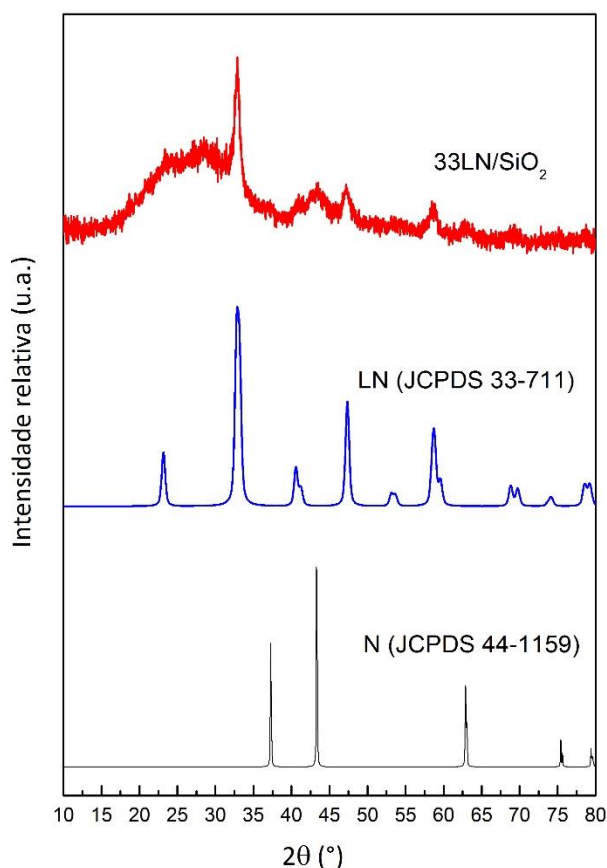


Figura 32 – Difratograma da perovskita 33%(m/m) $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$.

A comparação entre os perfis de difração permite também verificar para a perovskita suportada em SiO_2 a exibição do pico principal correspondente ao NiO. A partir desse resultado, conclui-se que a formação de espécies segregadas de Ni parece não ter relação com a microporosidade característica da SBA-15.

Ao comparar os perfis de difração apresentados por 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P) é observada uma maior cristalinidade do catalisador obtido através de impregnação baseada no método de Pechini modificado.

O trabalho de KIM et al. (2017), mostrou que a formação de $\text{LaCo}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$ suportada em KIT-6, material mesoporoso de características texturais semelhantes a SBA-15, através da impregnação pelo método do citrato amorfo apresenta limitações. Primeiramente, a partir de análise de DRX, foi observado que a síntese desse material a partir de solução precursora contendo lantânio e ácido cítrico na proporção molar 1:1, não proporcionou a formação da perovskita sobre o suporte, sendo observado no difratograma dessa amostra apenas picos de baixa intensidade correspondentes ao óxido de cobre. Já para o material obtido a partir de solução precursora contendo uma razão molar de 1:2 entre mols de La e ácido cítrico, os picos característicos da perovskita $\text{LaCo}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$ são exibidos e sua baixa intensidade, quando comparado aos picos apresentados pela perovskita mássica, sugere a formação de perovskita com menor tamanho de cristalito.

No método de Pechini modificado, o uso de ácido cítrico e etileno glicol como agentes de complexação e poliesterificação respectivamente, além de permitir a síntese de um catalisador com distribuição mais uniforme no tamanho dos seus grãos e microestrutura mais homogênea, diminui a possibilidade de formação de fases secundárias, através da formação da rede polimérica, que garante maior proximidade entre as partículas metálicas. Isso pode justificar a formação de picos melhor definidos para a perovskita no catalisador preparado por esse método, em razão da menor segregação do metal em fases secundárias (KAKIHANA, 1996; LIN et al., 2007)

Na Figura 33 é apresentado o difratograma em baixo ângulo das perovskitas suportadas, com 2θ entre 1° a 5° .

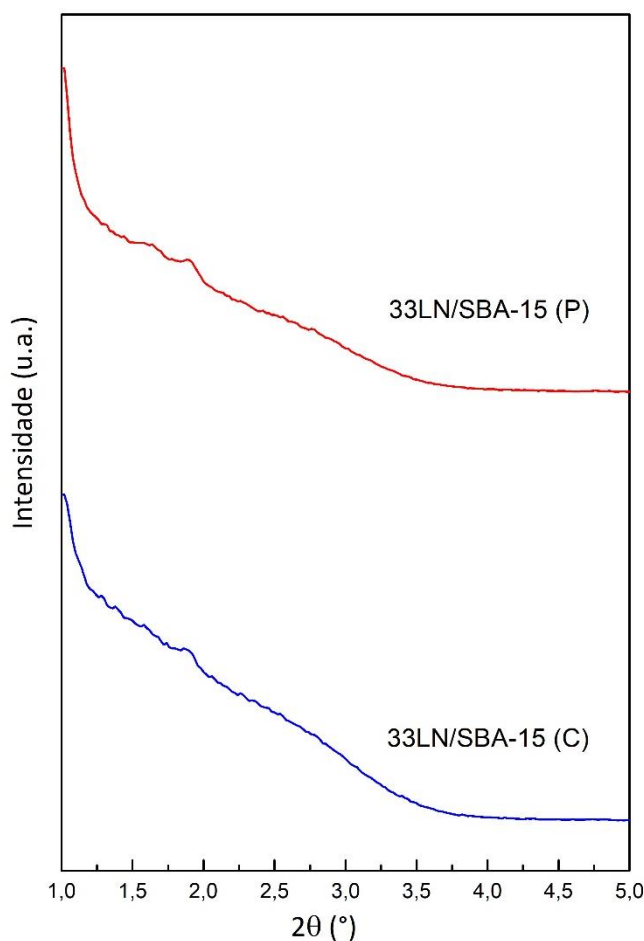


Figura 33 – DRX em baixo ângulo para as perovskitas suportadas 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P).

A formação da perovskita na SBA-15 por ambos os métodos de preparo, mostrou efeito significativo na estrutura dos poros desse material. Os picos de difração relativos aos planos (110) e (200) da SBA-15 desaparecem quase que completamente. Conforme reporta YI et al. (2005), essa diminuição na intensidade dos picos pode ser consequência do confinamento de partículas de perovskita nos poros do suporte e portanto, não representa a destruição da estrutura mesoporosa. No trabalho de WANG et al. (2013), o pico principal da SBA-15, relativo ao plano de difração (100), ainda foi exibido para os catalisadores suportados, porém com baixa intensidade e deslocado para maiores ângulos, em razão da contração da estrutura mesoporosa.

A análise química dos materiais foi realizada por Fluorescência de Raios-X (FRX) e os resultados são apresentados na Tabela 6 na forma de proporção molar entre Ni e La, diante da imprecisão na determinação dos teores mássicos, dada a não quantificação de cada uma das fases cristalinas presentes nas amostras.

Tabela 6 – Proporção Ni/La obtida por Fluorescência de Raios-X.

Catalisador	Proporção molar entre os cátions	
	Ni/La	
	Nominal	Experimental
33LN/SBA-15 (C)	1:1	1,25:1
33LN/SBA-15 (P)	1:1	1,26:1

A relação molar entre Ni e La é similar para os materiais sintetizados através dos dois métodos investigados e mostra um excesso do cátion metálico Ni em relação ao La. Esse resultado pode ter relação com a identificação de NiO segregado da estrutura da perovskita e a não identificação de picos correspondentes ao La_2O_3 . No entanto, em trabalhos reportados na literatura, apesar da relação Ni:La ser próxima à estequiométrica, segregação de NiO ainda foi observada e a presença do La_2O_3 também não foi identificada por DRX, o que pode ter relação com a baixa intensidade dos picos correspondentes a esse óxido, em razão de sua dispersão sobre a SBA-15 e também de sua baixa proporção no material, de modo que seu pico principal, em $2\theta = 30^\circ$, é sobreposto pelo halo característico do suporte de natureza amorfa (LI et al., 2017).

Assim, conclui-se que a identificação da fase segregada NiO pode ter relação com a dispersão das fases óxidas metálicas em um suporte de alta área específica, que por restrição espacial impede a reação completa entre esse óxidos para formar a estrutura da perovskita durante a etapa de calcinação. Também pode estar associada ao preparo do material com uma proporção molar Ni:La superior à relação estequiométrica necessária para a formação da perovskita.

As características texturais do catalisador sintetizado por impregnação baseada no método de Pechini modificado foram obtidas por fisissorção de N_2 . Na Figura 34, são ilustradas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 obtidas para esse material. Seus respectivos valores de área específica, volume e diâmetro médio de poros, que foram obtidos a partir do tratamento de dados das isotermas, são dispostos na Tabela 7.

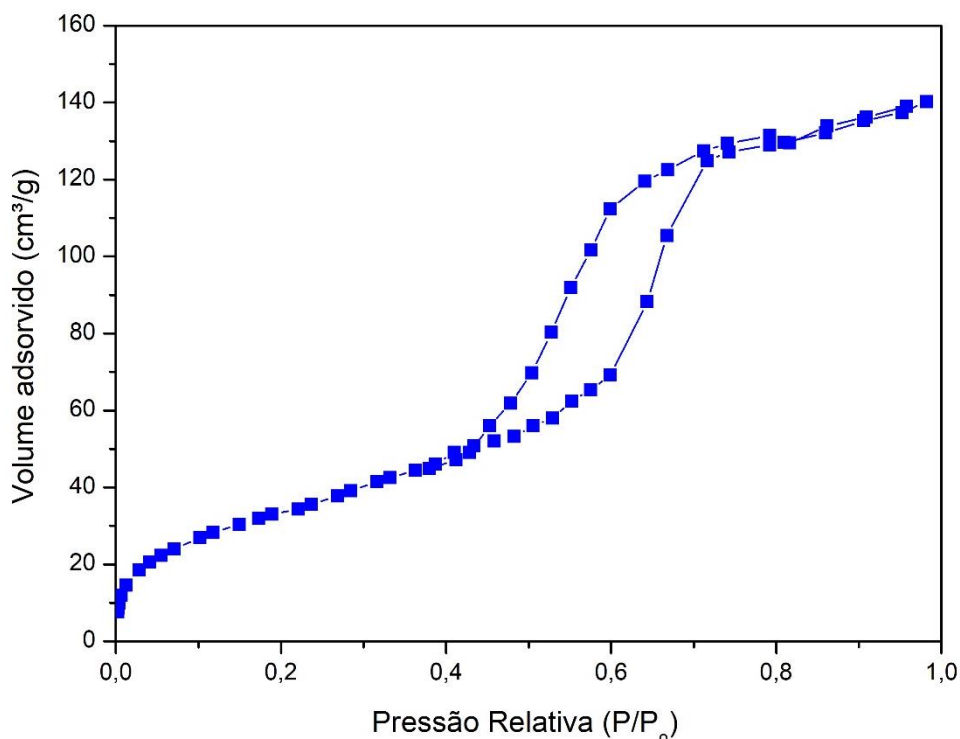


Figura 34 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ de 33LN/SBA-15 (P), obtida a partir de análise realizada no Laboratório de Catálise Heterogênea do IQSC/USP.

Tabela 7 – Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros da amostra 33LN/SBA-15 (P).

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	D _P (nm)
33LN/SBA-15 (P)	131	0,250	4,46

A isoterma obtida para esse material é do tipo IV, típica de materiais mesoporosos. A análise da Figura 34 permite verificar para baixas pressões um aumento inicial do volume adsorvido, o que indica a permanência parcial do volume de microporos do suporte mesmo após a impregnação da solução precursora.

Em relação à redutibilidade, esses materiais apresentaram, de acordo com os perfis de redução mostrados na Figura 35, um mecanismo semelhante de transformação dos compostos óxidos em metais suportados.

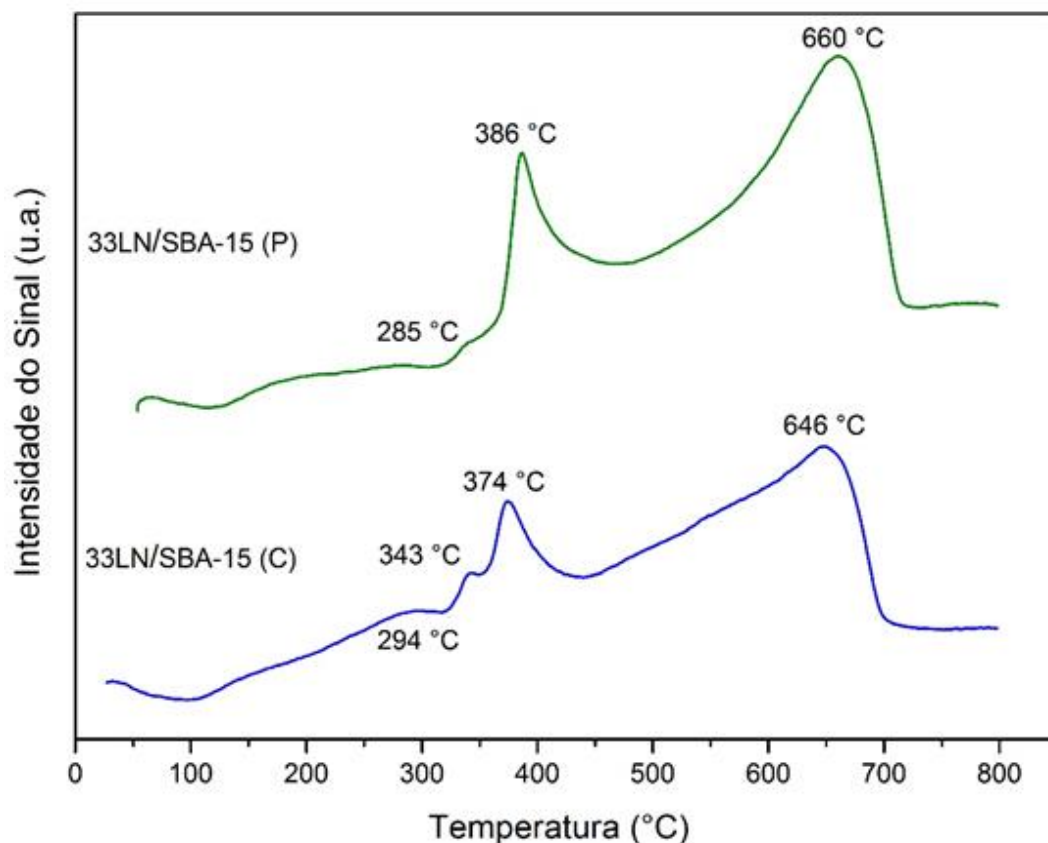


Figura 35 – Perfis de redução das perovskitas suportadas 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P).

A presença de picos em temperaturas menores que 100 °C está associada à eliminação de água adsorvida sobre o material, uma vez que, em específico para essas amostras, não foi realizado o pré-tratamento previamente estabelecido antes da obtenção do perfil de redução.

O ombro apresentado entre 100 e 350 °C, para a perovskita suportada em SBA-15 através de ambos os métodos de preparo, é atribuído à redução das espécies de NiO segregadas da estrutura perovskita (RIVAS et al., 2010; WANG et al., 2013). Em trabalhos reportados na literatura, o perfil de redução do óxido de níquel suportado em SBA-15 é exibido nessa mesma faixa de temperaturas (LI et al., 2015; CALLES; CARRERO; VIZCAÍNO, 2009).

A análise comparativa, entre os perfis de redução dos materiais sintetizados através das duas rotas de síntese, permite associar maior área ao ombro correspondente à redução de partículas de NiO para o material obtido por impregnação baseada no método de Pechini modificado, o que indica menor quantidade de partículas metálicas segregadas da estrutura da perovskita.

Em comparação com o perfil de redução da perovskita mássica apresentado na seção 5.4 deste trabalho, a redução das perovskitas suportadas tem seus picos deslocados para maiores

temperaturas, com dois máximos, o primeiro entre 350 e 450 °C e o segundo outro entre 450 e 750 °C, correspondendo à redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} e Ni^{2+} para Ni^0 , respectivamente, em um esquema de redução semelhante ao proposto para a perovskita mássica.

A dispersão da perovskita sobre o suporte diminui o contato entre as partículas de perovskita e aumenta o contato com a superfície do suporte, o que pode justificar o aumento da temperatura de redução e o alargamento do sinal dos picos (RIVAS et al., 2010; WANG et al., 2013). Nos trabalhos de LIU et al. (2016) e OEMAR et al. (2016), o amplo pico de redução em maior temperatura foi associado à liberação de Ni da matriz de sílica.

O deslocamento dos picos de redução para maiores temperaturas do material preparado por impregnação baseada no método de Pechini modificado em relação aos picos de redução do material preparado por impregnação baseada no método do citrato amorfo, pode ser consequência da menor proporção de fase secundária. Conforme mostra LIU et al. (2016) e LI et al. (2017), a obtenção de catalisadores de Ni a partir da redução de óxidos do tipo perovskita aumenta o contato entre as interfaces de Ni e La_2O_3 , que possuem maior interação física/química. Também, segundo LV et al. (2012) e QIU et al. (2016) a impregnação em SiO_2 com solução precursora contendo etileno glicol proporciona maior interação entre o metal e o suporte, devido a modificações nas propriedades superficiais do suporte quando em contato com essa solução precursora.

A Figura 36 e a Figura 37 mostram as curvas experimentais e aquelas obtidas a partir das deconvoluções para as amostras 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P), as quais são utilizadas para o cálculo do consumo de H_2 durante os ensaios de redução a temperatura programada (RTP- H_2).

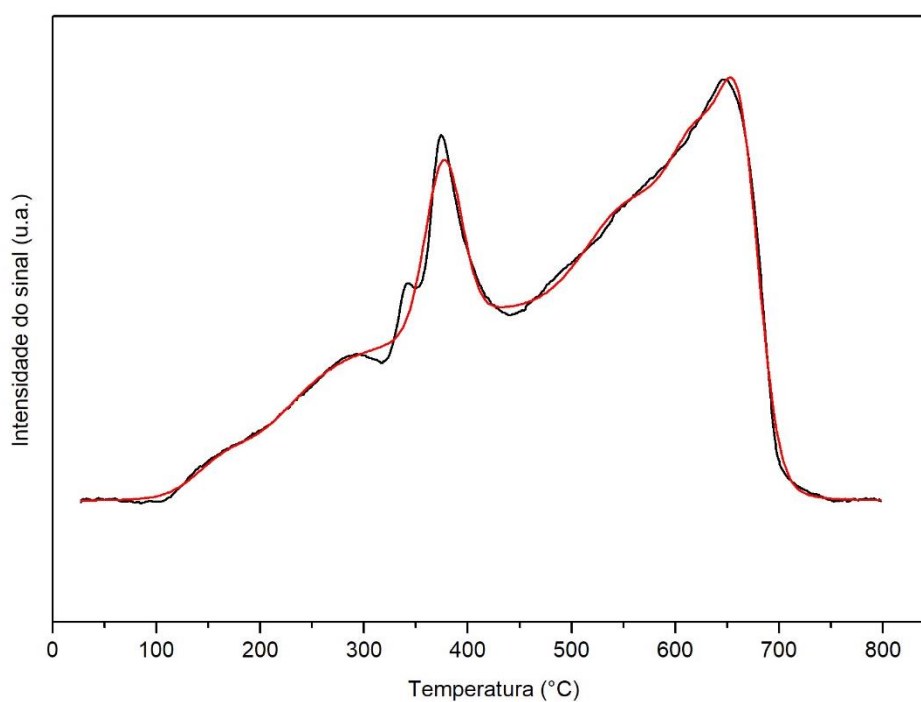


Figura 36 – Perfil experimental de redução de 33LN/SBA-15 (C) (preto) e curva ajustada a partir das deconvoluções (vermelho).

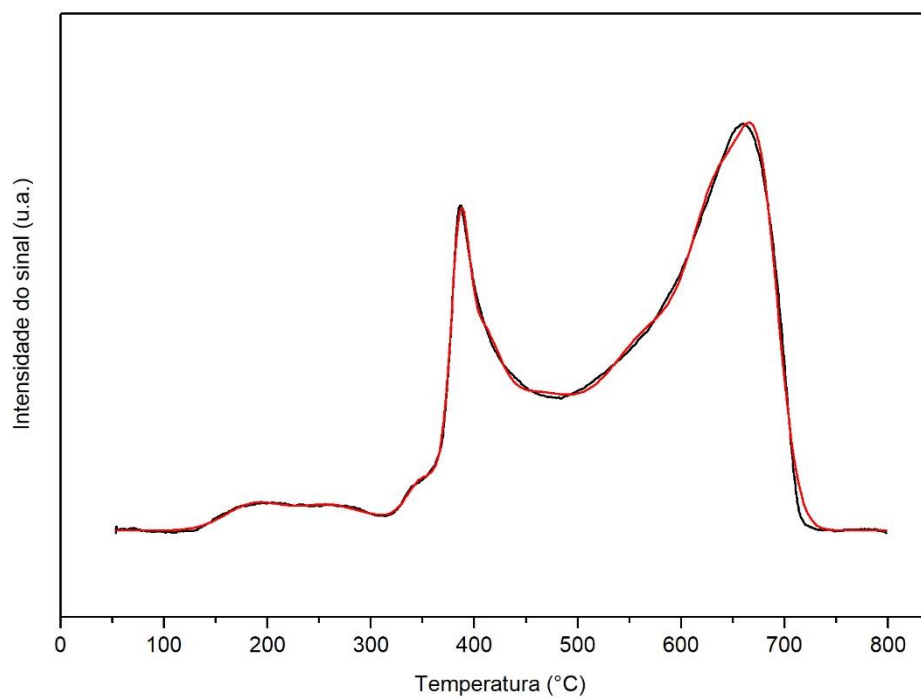


Figura 37 – Perfil experimental de redução de 33LN/SBA-15 (P) (preto) e curva ajustada a partir das deconvoluções (vermelho).

A estimativa da redutibilidade dos materiais precursores obtida a partir da razão entre o consumo de H_2 determinado experimentalmente e o consumo de H_2 teórico é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – Grau de redução (%) estimado para 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P).

Catalisador	Grau de redução (%)
33LN/SBA-15 (C)	63
33LN/SBA-15 (P)	68

O grau de redução superior de 33LN/SBA-15 (P) pode ser associado a um menor percentual de fase secundária na amostra, pois quanto maior a proporção de perovskita no material maior é o consumo de H_2 , e também pode ser relacionado a uma maior dispersão da fase ativa no suporte que facilita o processo de redução.

Na Figura 38 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) obtidas para o precursor do catalisador denominado 33LN/SBA-15 (C).

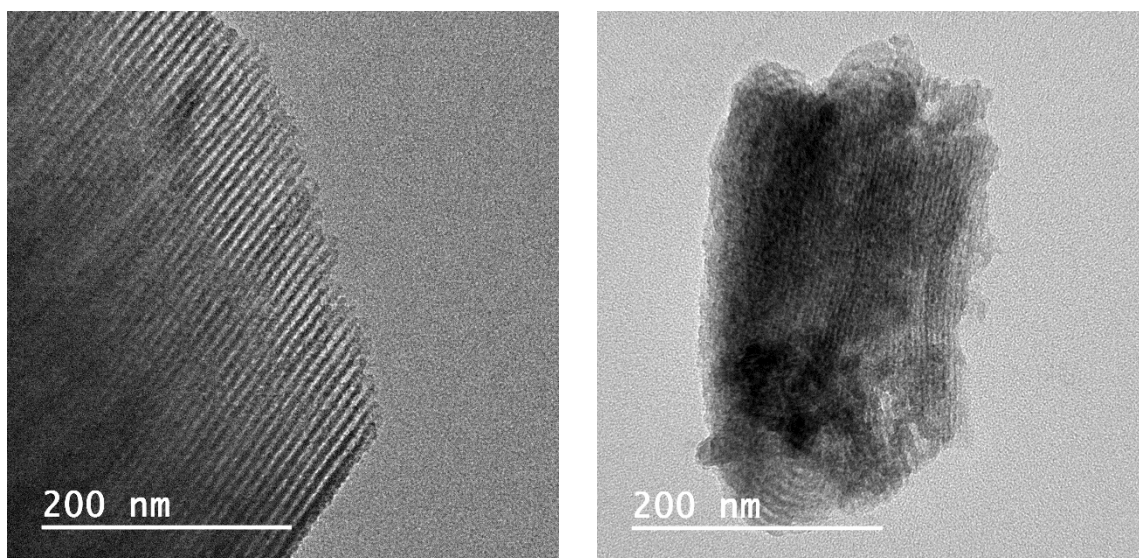


Figura 38 – Imagens de MET do precursor de 33LN/SBA-15 (C).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostram que a organização de longo alcance da SBA-15, que é resultado do ordenamento de seus poros, permanece mesmo após a formação da estrutura perovskita do tipo $LaNiO_3$ por calcinação em $750\text{ }^\circ\text{C}$ (WANG et al., 2013; YI et al., 2005).

As imagens de microscopia eletrônica dos materiais precursores obtidos pelas impregnações baseadas no método do citrato amorfo e Pechini modificado são apresentadas na Figura 39 (a) e (b), respectivamente.

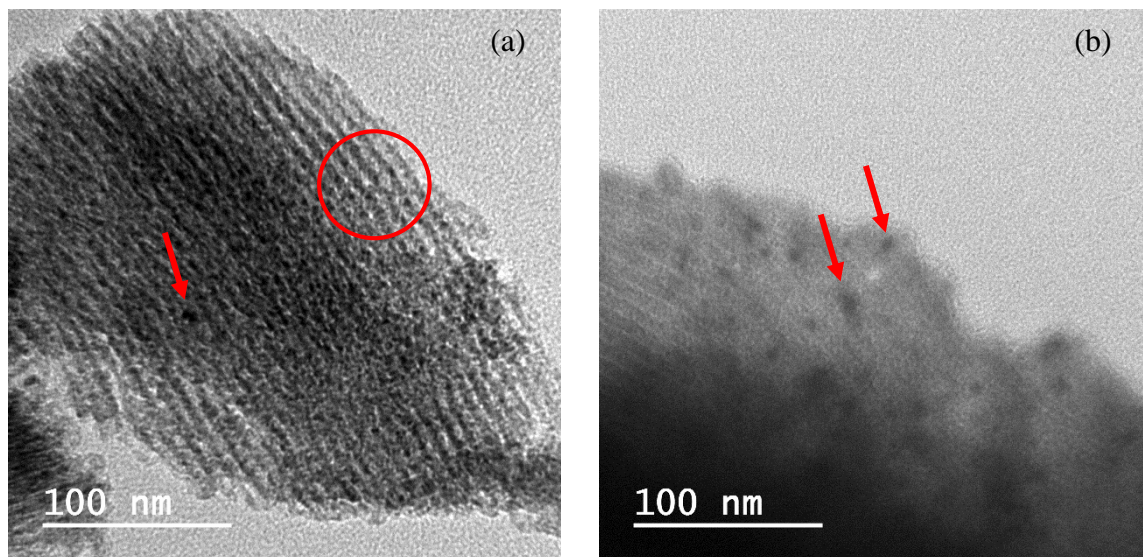


Figura 39 – Imagens de MET dos precursores: (a) 33LN/SBA-15 (C) e (b) 33LN/SBA-15 (P).

As regiões pontuais mais escuras, indicadas pelo círculo e pelas setas, podem ser atribuídas às partículas de perovskita LaNiO_3 dispersas no suporte. As menores regiões, destacadas pelo círculo, podem indicar partículas da estrutura nos poros da SBA-15. Já as regiões com maior área, destacadas pelas setas, podem estar associadas às partículas de perovskita localizadas na superfície do suporte. Segundo WANG et al. (2013), durante a calcinação ocorre a migração de espécies de perovskita para fora do suporte, como indica as setas nas imagens.

A análise comparativa das imagens dos precursores preparados a partir das duas rotas de síntese sugere a formação de partículas de maior tamanho para aquele preparado por impregnação baseada no método de Pechini modificado, o que está em acordo com os resultados obtidos para o tamanho de cristalito através do difratograma desses materiais precursores. Esses resultados se relacionam com a menor formação de fases secundárias no precursor obtido pelo método de Pechini, que proporciona maior proximidade entre as partículas metálicas através da formação da resina polimérica, o que justifica o maior tamanho de partícula.

5.2.2. *Ensaio catalítico de estabilidade dos catalisadores de Ni obtidos de perovskitas do tipo LaNiO_3 suportadas em SBA-15 por impregnação baseada no método do citrato amorfo e no método de Pechini modificado*

As técnicas de caracterização permitiram verificar diferenças nas características dos materiais suportados obtidos através de impregnação pelos métodos do citrato amorfo e de Pechini modificado. Contudo, essa análise apenas se torna relevante quando avaliado o desempenho catalítico desses materiais na reação de interesse, neste caso a reforma a vapor do etanol.

O rendimento de H_2 , CH_4 , CO , CO_2 e C_2H_4 foi avaliado ao longo de 5 horas de reação e é exibido na Figura 40 e na Figura 41 para os catalisadores 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P).

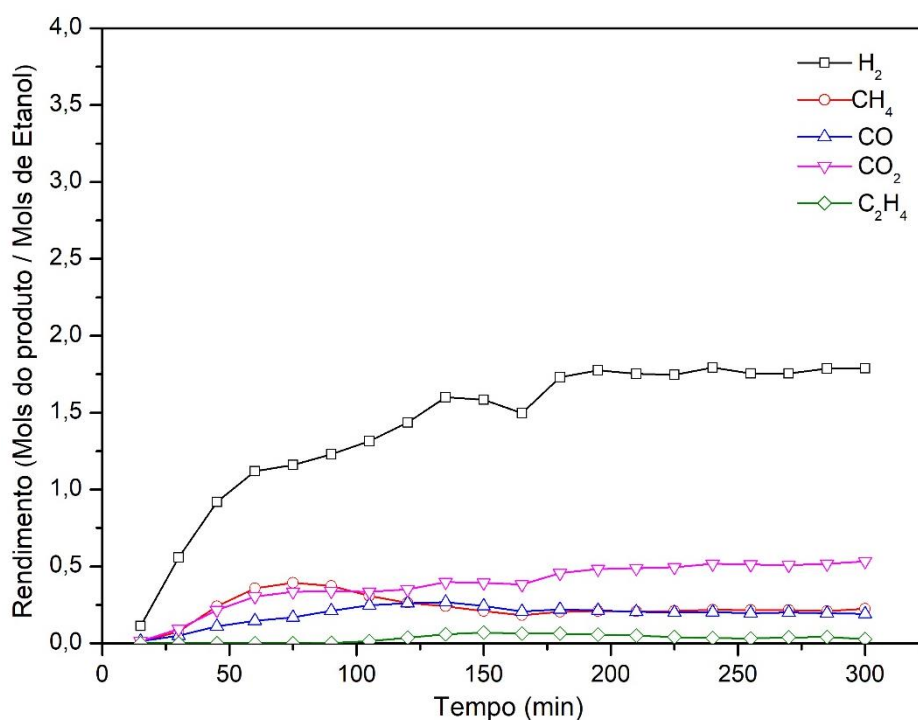


Figura 40 – Rendimento dos produtos gasosos H_2 , CH_4 , CO , CO_2 e C_2H_4 para o catalisador 33LN/SBA-15 (C).

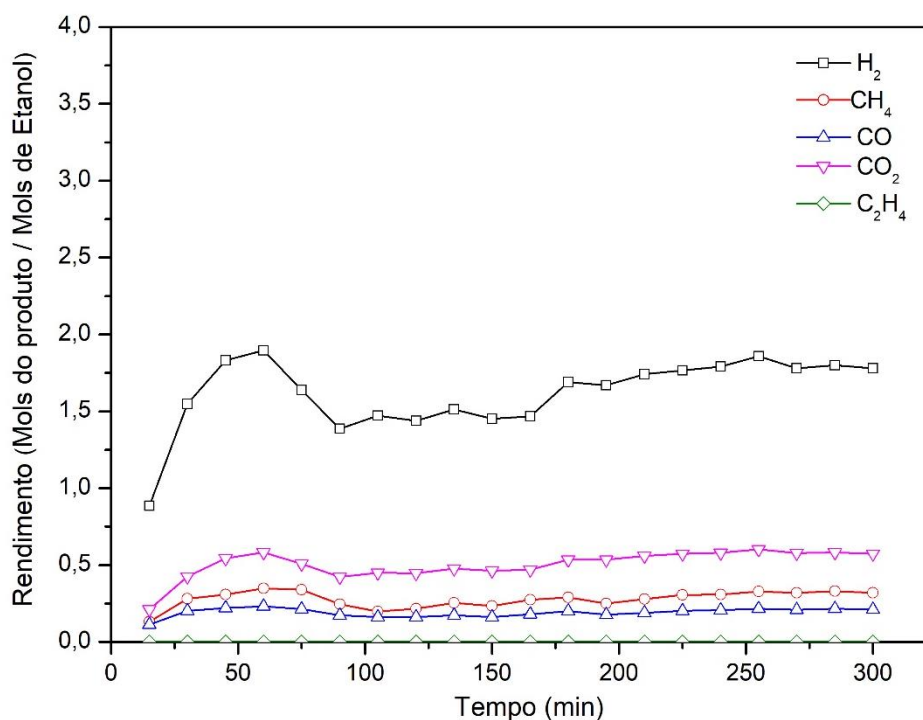


Figura 41 – Rendimento dos produtos gasosos H₂, CH₄, CO, CO₂ e C₂H₄ para o catalisador 33LN/SBA-15 (P).

Na Tabela 9, é apresentada a conversão, a seletividade média para os produtos e a razão molar média CO₂/CO obtidos dos dados analisados ao longo do ensaio catalítico.

Tabela 9 – Desempenho dos catalisadores 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P) baseada na média dos dados obtidos durante o período de reação.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)						Razão CO ₂ /CO
		H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O	
33LN/SBA-15 (C)	84,4	62,6	10,1	8,27	16,9	1,39	0,748	2,04
33LN/SBA-15 (P)	91,9	62,4	10,7	7,36	19,5	0	0,0886	2,65

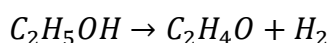
As curvas mostram que o rendimento a H₂ com o catalisador preparado por impregnação pelo método de Pechini modificado é maior que o obtido com o catalisador sintetizado pelo método do citrato amorfo, principalmente nas primeiras horas de reação. A maior produção de hidrogênio pelo catalisador 33LN/SBA-15 (P) é justificada pela maior conversão de etanol, como mostram os valores obtidos com ambos os catalisadores apresentados na Tabela 9. Além de apresentar maior conversão, o catalisador 33LN/SBA-15 (P) também foi menos seletivo para formação de acetaldeído, conforme dados reportados na Tabela 9. Isso pode justificar sua maior

produtividade de H₂. O acetaldeído é o principal intermediário da reação e sua presença foi identificada e quantificada na amostra líquida. A razão CO₂/CO está relacionada com a reação de deslocamento gás-água, segundo LIU et al. (2016) a interface Ni-La₂O₃ favorece mais essa reação em relação a interface Ni-SiO₂, o que também contribui para o aumento no rendimento de H₂ para o material obtido por impregnação baseada no método de Pechini modificado (LIU et al., 2015).

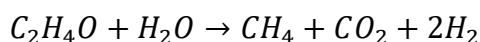
Conforme, mostram as caracterizações realizadas com esses materiais, a maior atividade do catalisador 33LN/SBA-15 (P) no início da reação pode ser associada à presença de uma maior área superficial ativa, em função da menor segregação do Ni da estrutura perovskita e a obtenção de uma melhor dispersão metálica a partir da redução dessa estrutura (WANG et al., 2013). Segundo LV et al. (2012) e ZANCHET et al. (2015), o tamanho da partícula tem influência na atividade catalítica, já que os cristalitos apresentam defeitos que são considerados como sítios catalíticos importantes.

A análise comparativa da seletividade obtida para esses catalisadores, permite verificar comportamento similar apresentado por esses materiais durante a reação. Uma justificativa para esse resultado é que ambos catalisadores são constituídos por mesma fase ativa (Ni) e suporte (La₂O₃/SBA-15). Dessa forma, o etanol passa por caminhos de reação semelhantes para sua conversão a H₂ sobre a superfície desses materiais. A reforma a vapor do etanol ocorre em etapas, as quais estão relacionadas com as características do catalisador utilizado e com as condições reacionais. Dessa forma, baseando-se nos produtos formados, a seguinte sequência de reações pode ser proposta:

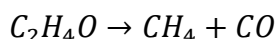
(1) Desidrogenação do etanol



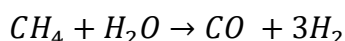
(2) Reforma a vapor do acetaldeído



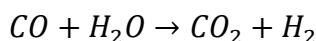
(3) Decomposição do acetaldeído



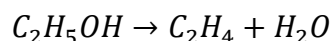
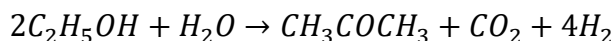
(4) Reforma a vapor do metano



(5) Reação de deslocamento gás-água (WGS, do inglês Water Gas Shift)



Paralelamente o etanol também passa pelas seguintes etapas:

(6) Desidratação para eteno:**(7) Condensação aldólica para acetona:**

Os compostos formados nas etapas 6 e 7 são precursores da formação de coque. Vários autores obtiveram resultados similares para a reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Ni e Co suportados em La_2O_3 (LIU et al., 2015; MARINHO et al., 2016). Diante dos produtos identificados, conclui-se que a rota principal é descrita pelas etapas de 1 a 5. No entanto, a identificação da formação de eteno e acetona indica que a desidratação do etanol e a condensação aldólica seguida pela desidrogenação também ocorrem durante o processo.

A taxa de formação de carbono obtida por análise termogravimétrica dos catalisadores após ensaio catalítico é apresentada na Tabela 10. A maior taxa de formação de carbono sobre o catalisador sintetizado através de impregnação baseada no método de Pechini modificado pode estar associada a sua maior habilidade para a quebra da ligação C-C. De acordo com DE LIMA et al. (2008) as espécies CH_x resultantes da decomposição do etanol podem rapidamente serem desidrogenadas sobre a superfície do catalisador e formar carbono.

Tabela 10 – Taxa de formação de carbono durante a RVE.

Catalisador	Taxa de formação de carbono ($mg\ mg_{cat}^{-1}\ h^{-1}$)
30LN/SBA-15 (C)	0,052
30LN/SBA-15 (P)	0,109

Na Figura 42, o difratograma dos catalisadores após o teste de estabilidade é ilustrado. Comparando os dois perfis de difração observam-se características similares entre eles após reação. Uma vez que a caracterização dos materiais sugeriu menor formação de fases secundárias para o catalisador 33LN/SBA-15 (P), supõe-se maior dispersão das partículas metálicas para esse material em relação ao 33LN/SBA-15 (C), dado que maior proporção de fase ativa é proveniente da redução da estrutura perovskita. O resultado obtido durante as primeiras horas de reação corrobora essa relação, dado o maior rendimento a produtos gasosos apresentado pelo material preparado por impregnação baseada no método de Pechini modificado. No entanto, desempenhos similares desses materiais logo após cerca de 2 horas de reação indica sinterização de partículas metálicas no catalisador 33LN/SBA-15 (P).

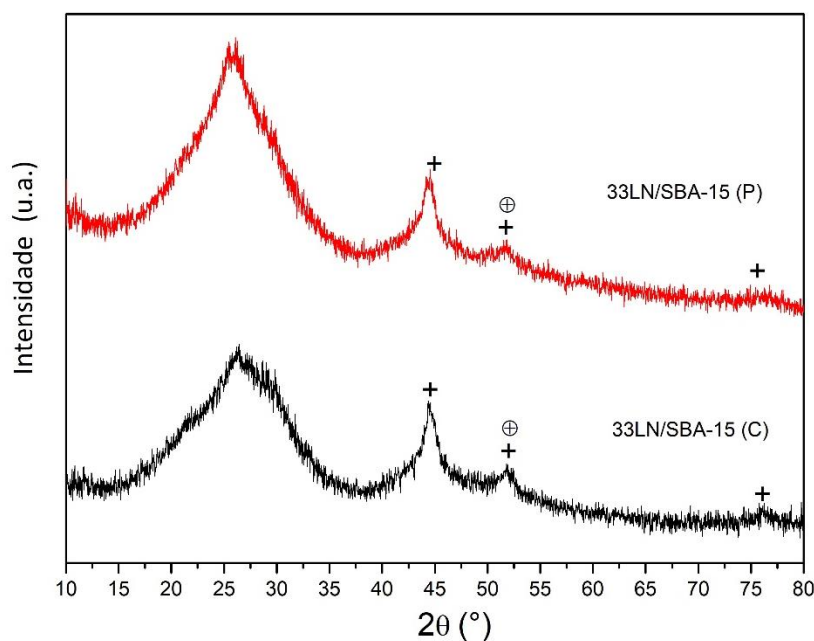


Figura 42 – Difratomogramas obtidos para os catalisadores 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P) após o teste de estabilidade. Os picos indicados são relativos às fases: (+) Ni JCPDS 4-850 e (\oplus) La_2O_3 JCPDS 5-602.

A partir desses resultados, a impregnação baseada no método de Pechini modificado foi selecionada para a síntese dos outros catalisadores deste trabalho. A maior atividade obtida com o catalisador de Ni sintetizado por esse método, que é relacionada à formação de fase perovskita mais pura, são as principais razões para sua escolha.

5.3. Catalisadores de Ni obtidos de perovskitas do tipo LaNiO_3 suportadas em diferentes proporções sobre SBA-15

Catalisadores com diferentes teores de Ni foram obtidos a partir da redução de perovskita do tipo LaNiO_3 suportada em SBA-15 em diferentes proporções. Os materiais foram sintetizados por impregnação baseada no método de Pechini modificado com o objetivo de obter após calcinação as seguintes proporções de perovskita sobre o suporte: $x\text{LaNiO}_3/\text{SBA-15}$ (x (%m/m) = 33%, 42% e 60%), que correspondem a um teor metálico de 8%, 10% e 15% m/m de Ni respectivamente.

5.3.1. Caracterização dos catalisadores de Ni obtidos de perovskitas do tipo LaNiO_3 suportadas em diferentes proporções sobre SBA-15

Os difratogramas desses catalisadores são ilustrados na Figura 43.

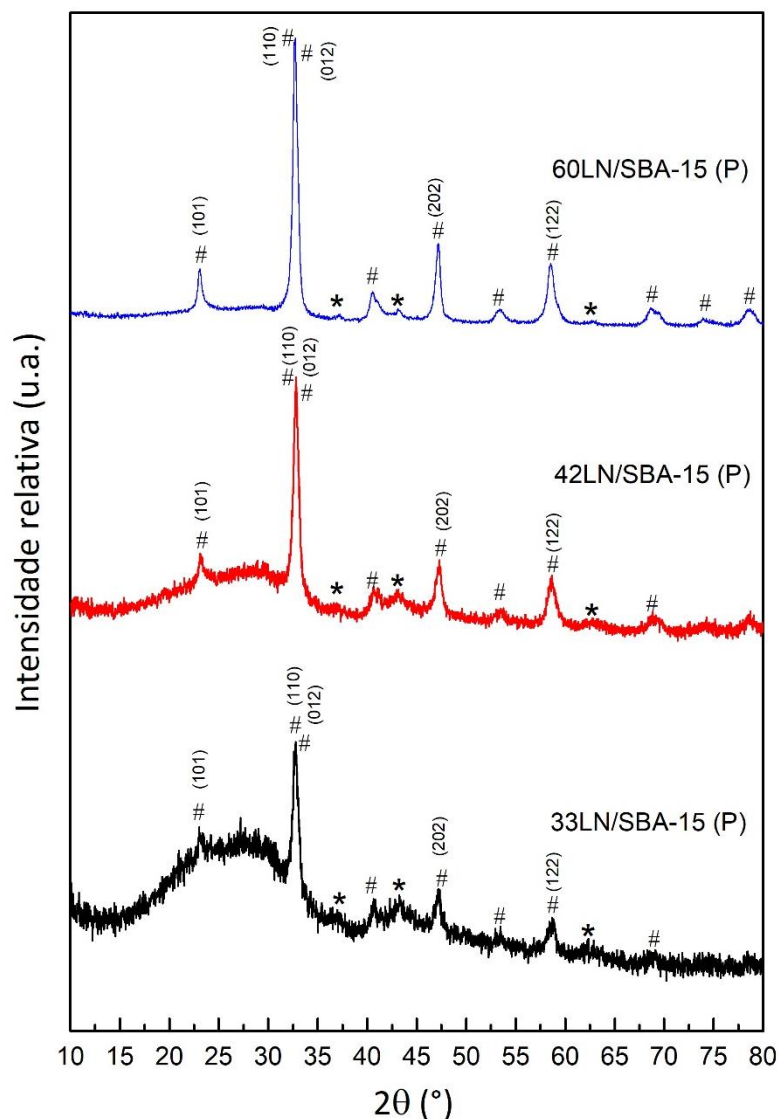


Figura 43 – Difratomogramas obtidos para 33LN/SBA-15 (P), 42LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15. Os picos indicados são relativos às fases: (#) LaNiO₃ JCPDS 33-711, (*) NiO JCPDS 44-1159. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller.

A análise comparativa dos padrões de difração apresentados pelas perovskitas suportadas mostra o aumento da cristalinidade para maiores proporções de perovskita sobre o suporte, já que menor quantidade de suporte com característica amorfa está presente no material. A estimativa do tamanho de cristalito da perovskita foi obtida a partir da equação de Scherrer para cada material. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Tamanho de cristalito da perovskita do tipo LaNiO_3 suportada em SBA-15.

Catalisador	(hkl)	2θ (°)	FWHM(°)	L_{hkl} (nm)
33LN/SBA-15 (P)	202	47,1	1,06	8,18
42LN/SBA-15 (P)	202	47,2	0,972	8,93
60LN/SBA-15 (P)	202	47,1	0,670	12,9

L_{hkl} = tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer para o plano cristalográfico (h k l) cujo pico se localiza em 2θ e tem largura a meia altura representada por FWHM.

É possível verificar que quanto maior a proporção de perovskita sobre a SBA-15, maior a cristalinidade do material e conseqüentemente maior é também o tamanho de cristalito da estrutura, em razão da menor dispersão dessa estrutura no suporte.

A análise química dos materiais foi realizada por Fluorescência de Raios-X e os resultados estão dispostos na Tabela 12. Os dados foram apresentados na forma de proporção molar entre Ni e La conforme justificativa apresentada na seção 5.2.

Tabela 12 – Proporção molar Ni/La para a perovskita suportada em SBA-15.

Catalisador	Proporção molar entre os cátions	
	Ni/La	
	Nominal	Experimental
33LN/SBA-15 (P)	1:1	1,26:1
42LN/SBA-15 (P)	1:1	1,26:1
60LN/SBA-15 (P)	1:1	1,21:1

Na Figura 44, são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 obtidas para 33LN/SBA-15 (P) e 42LN/SBA-15 (P).

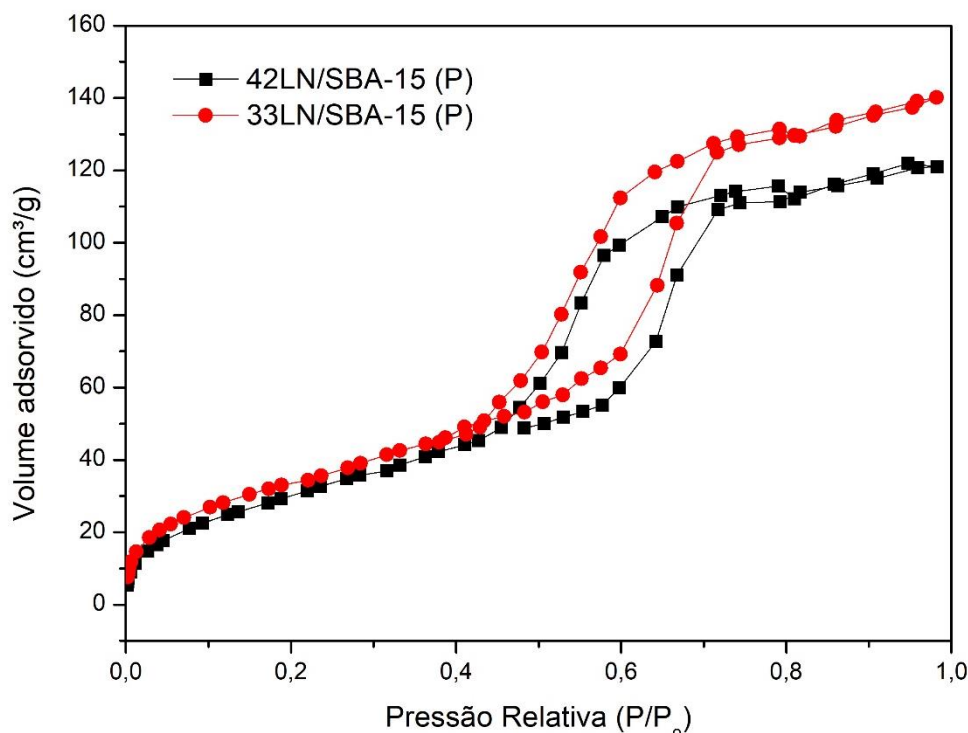


Figura 44 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 de 33LN/SBA-15 (P) e 42LN/SBA-15 (P), obtidas a partir de análises realizadas no Laboratório de Catálise Heterogênea do IQSC/USP.

Os valores de área específica, volume e diâmetro médio de poros, que foram obtidos a partir do tratamento de dados das isotermas, são dispostos na Tabela 13.

Tabela 13 – Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros.

Catalisador	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	D_P (nm)
33LN/SBA-15	131	0,250	4,46
40LN/SBA-15	120	0,214	4,46

Os resultados mostram que quanto maior a proporção de perovskita sobre o suporte, menor é a área específica, em razão da maior quantidade de material que foi impregnada sobre o suporte. As modificações observadas no volume de poros sugere que a fase ativa está dispersa na estrutura porosa da SBA-15.

O perfil de redução desses materiais é mostrado na Figura 45. Observa-se mais de um pico de redução entre 450 °C e 550 °C para os catalisadores 42LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15 (P). Esse pico extra possui maior intensidade proporcional à quantidade de perovskita sobre o suporte.

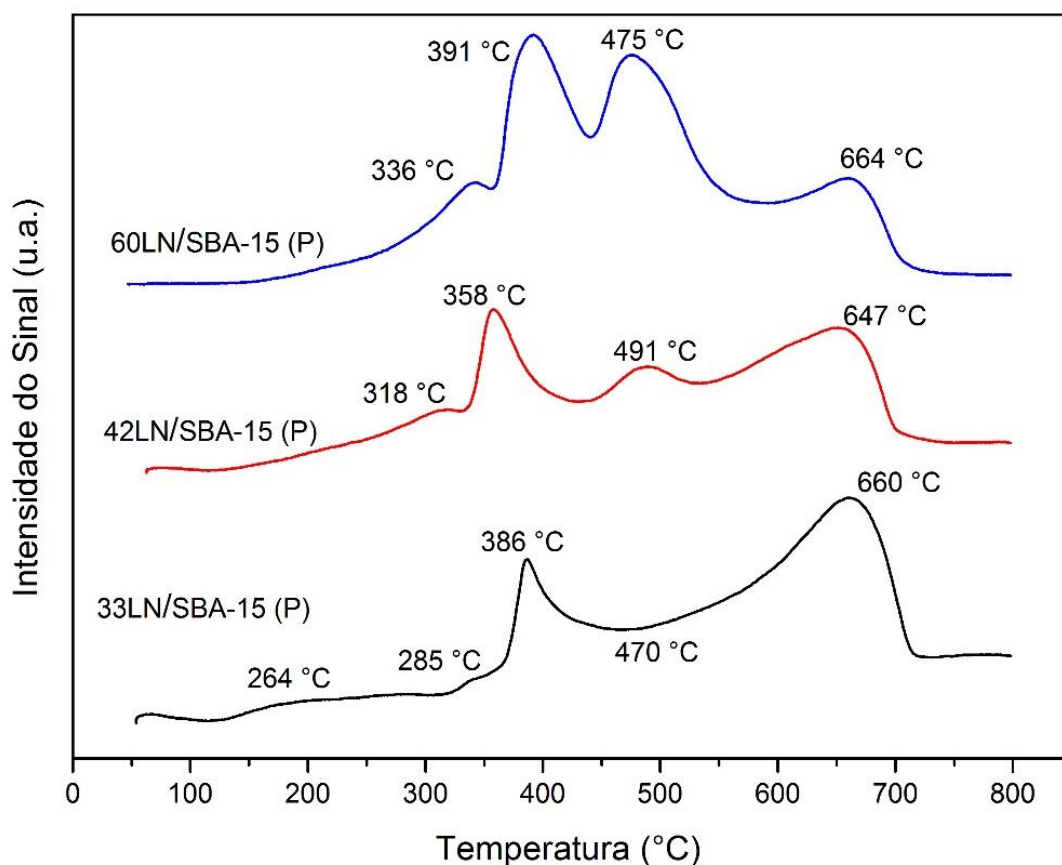


Figura 45 – Perfil de redução das perovskitas suportadas 33LN/SBA-15 (P), 42LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15 (P).

A Figura 47 e a Figura 48 mostram as curvas resultantes das deconvoluções e as curvas ajustadas utilizadas para, respectivamente, cálculo do consumo de H_2 de cada pico e estimativa do grau de redução de 33LN/SBA-15 (P), 42LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15 (P) durante os ensaios de redução.

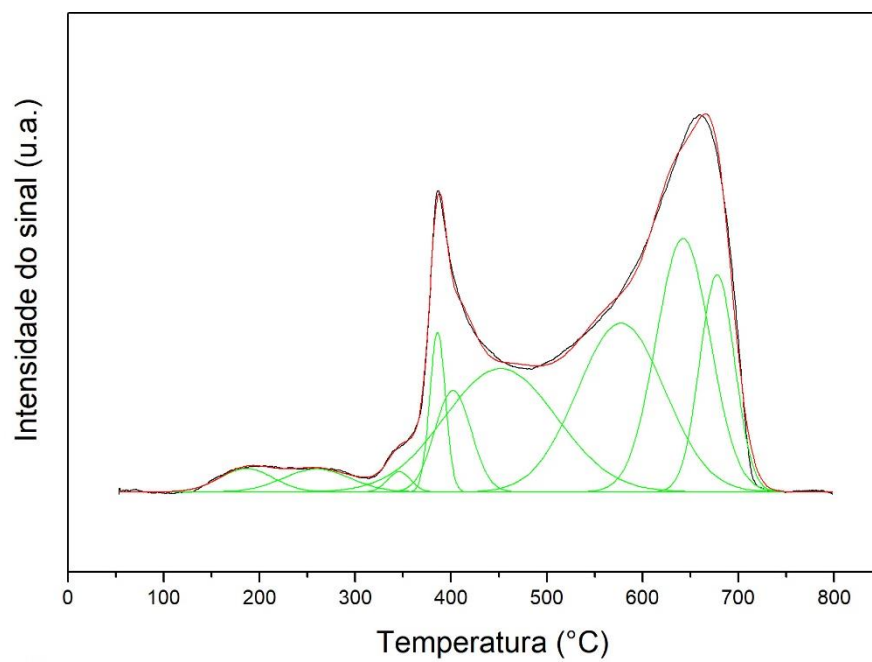


Figura 46 – Perfil experimental de redução de 33LN/SBA-15 (P) (preto), com respectivas deconvoluções (verde) e curva ajustada (vermelho).

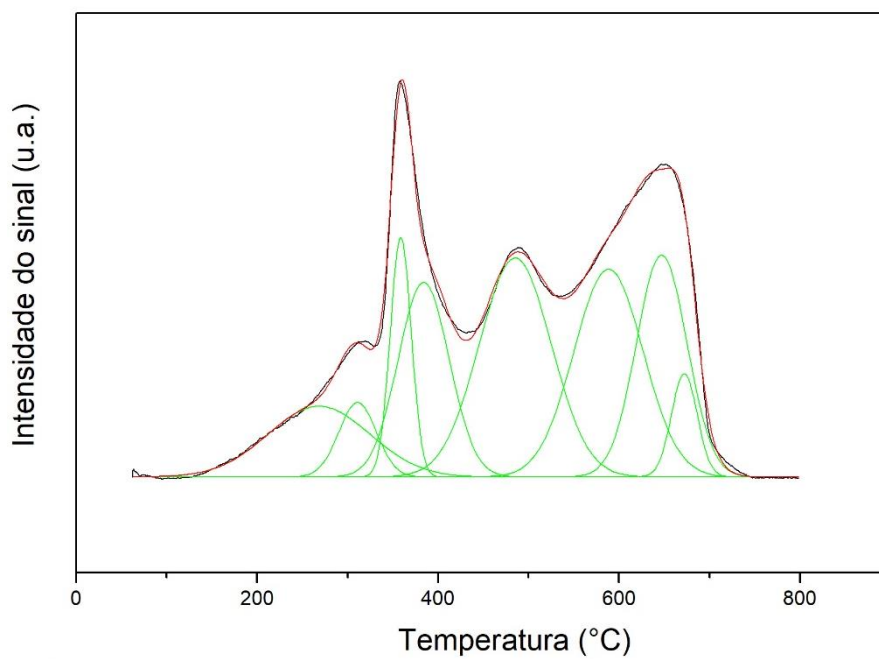


Figura 47 – Perfil experimental de redução de 42LN/SBA-15 (P) (preto), com respectivas deconvoluções (verde) e curva ajustada (vermelho).

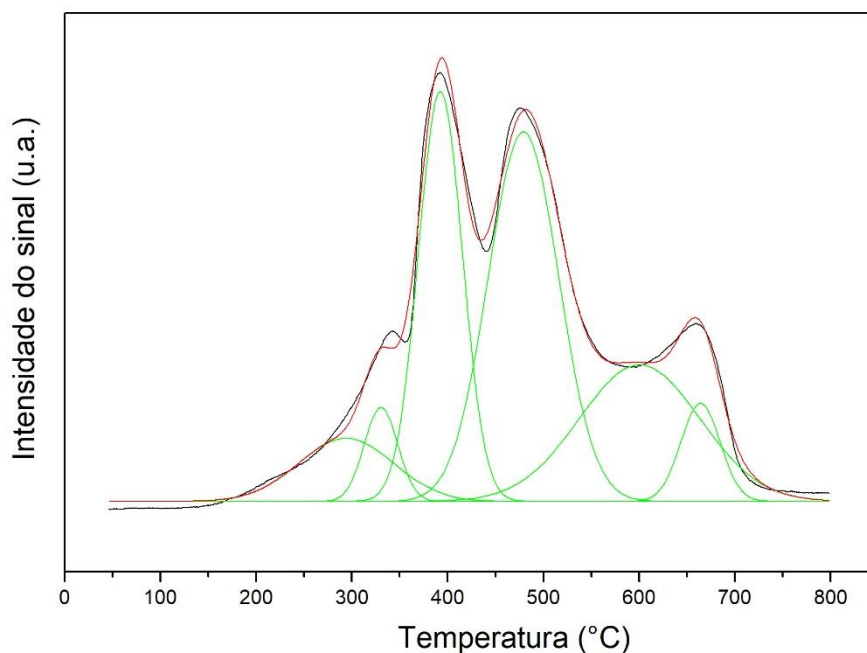
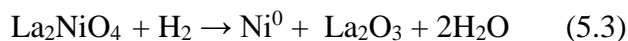
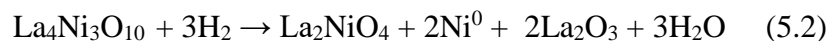
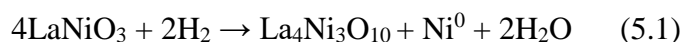


Figura 48 – Perfil experimental de redução de 60LN/SBA-15 (P) (preto), com respectivas deconvoluções (verde) e curva ajustada (vermelho).

Os picos entre 200°C e 350°C são relativos a redução das espécies de NiO segregadas da estrutura perovskita, conforme explicado na seção 5.2 deste trabalho. Dessa forma, os outros picos são correspondentes as etapas de redução da perovskita.

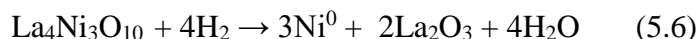
Na literatura, foi apresentado nos trabalhos de WANG et al. (2013) e RIVAS et al. (2010) um mecanismo de redução em três etapas para LaNiO_3 suportado em SBA-15. Para WANG et al. (2013) esse processo é descrito pelas equações de 5.1 a 5.3.



O consumo de H_2 , calculado com base na relação estequiométrica, é de 33%, 50% e 17%, para as etapas 1, 2 e 3 respectivamente.

Já RIVAS et al. (2010) descreve um processo de redução para esse catalisador suportado a partir das seguintes reações:





Nesse processo, respectivamente 16,7, 16,7 e 66,6% são os percentuais de consumo de H₂ para cada etapa da reação. Ao comparar esses valores teóricos com o consumo de H₂ (%) obtido experimentalmente para cada pico de redução, apresentado na Tabela 14, verifica-se que nenhum destes processos é adequado para descrever a redução das perovskitas suportadas, sendo aquele baseado no mecanismo em duas etapas o mais indicado. Assim, o surgimento do 3º pico entre 450 e 550 °C indica, por comparação com o perfil de redução da perovskita mássica LaNiO₃ (LN) apresentado na seção 5.4, sua associação com a redução de espécies de Ni de partículas de perovskita menos dispersas sobre o suporte e com maior contato com outras partículas de perovskita, o que caracteriza um processo de redução similar ao obtido para a perovskita mássica, não suportada.

Tabela 14 – Características de redutibilidade da perovskita do tipo LaNiO₃ suportada em SBA-15.

Catalisador	Grau de redução (%)	Consumo de H ₂ (%)			
		1º Pico	2º Pico	3º Pico	4º Pico
33LN/SBA-15 (P)	68	5,50	33,8	-	60,7
42LN/SBA-15 (P)	58	13,8	22,4	22,4	41,1
60LN/SBA-15 (P)	67	12,5	26,0	34,4	27,1

A análise comparativa entre as áreas do 1º Pico, que foi associado a redução das espécies de NiO, também mostra o maior consumo de H₂ para 42LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15 (P) em relação a 33LN/SBA-15 (P) o que indica uma maior formação dessa fase secundária com o aumento da proporção de perovskita sobre o suporte.

5.3.2. Ensaio catalítico de estabilidade dos catalisadores de Ni obtidos de perovskitas do tipo LaNiO₃ suportadas em diferentes proporções sobre SBA-15

A reação de reforma a vapor do etanol foi realizada com todos catalisadores na temperatura de 550 °C e razão molar água/etanol de 3:1 durante 5 horas. A comparação entre os catalisadores obtidos de precursores perovskita suportados em diferentes proporções sobre a SBA-15 permite verificar a relação entre dispersão da estrutura no suporte e o desempenho catalítico. A Figura 49 e a Figura 50 mostram o rendimento dos produtos gasosos em função do tempo de reação para 33LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15 (P), respectivamente.

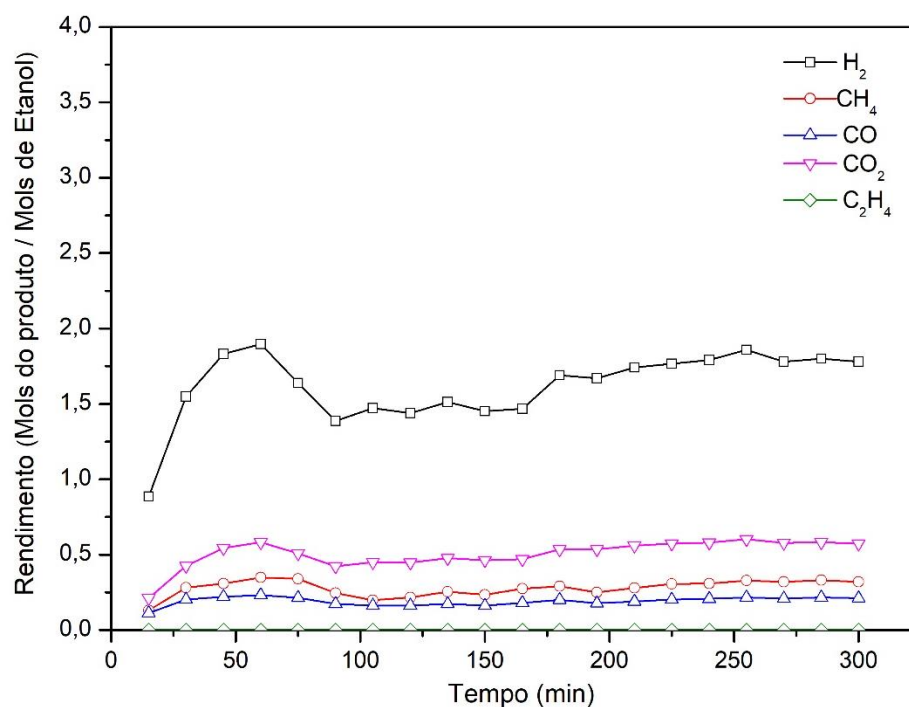


Figura 49 – Rendimento dos produtos gasosos H₂, CH₄, CO, CO₂ e C₂H₄ para o catalisador 33LN/SBA-15 (P).

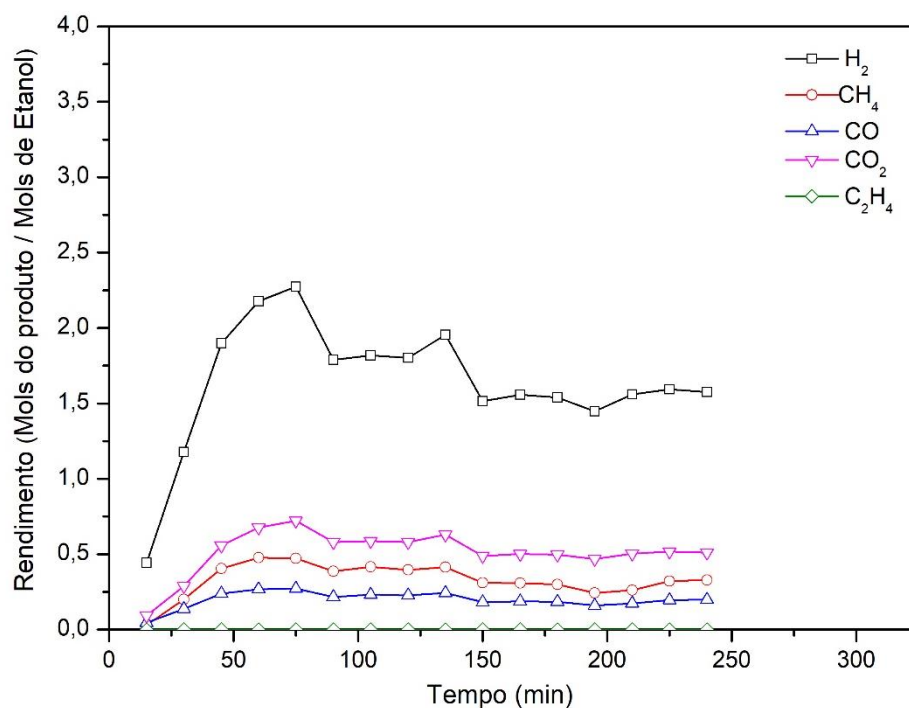


Figura 50 – Rendimento dos produtos gasosos H₂, CH₄, CO, CO₂ e C₂H₄ para o catalisador 60LN/SBA-15 (P).

O desempenho dos catalisadores, com base nos dados obtidos ao longo da reação, são dispostos na Tabela 15.

Tabela 15 – Desempenho dos catalisadores 33LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15 (P) baseada na média dos dados obtidos durante o período de reação.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)						Razão CO ₂ /CO
		H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O	
33LN/SBA-15 (P)	91,9	62,4	10,7	7,36	19,5	0	0,0886	2,65
60LN/SBA-15 (P)	94,9	62,4	10,7	7,37	19,5	0	0,0148	2,65

Pelo mesmo motivo pelo qual não foram observadas diferenças significativas na seletividade dos produtos com perovskitas suportadas pelos diferentes métodos reportados na seção 5.2 deste trabalho, para a variação de proporção da estrutura precursora suportada em SBA-15 também não foram exibidas diferenças. Em resumo, são catalisadores constituídos pela mesma fase ativa e suporte.

O rendimento de H₂ é exibido na Figura 51 para os catalisadores 33LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15 (P).

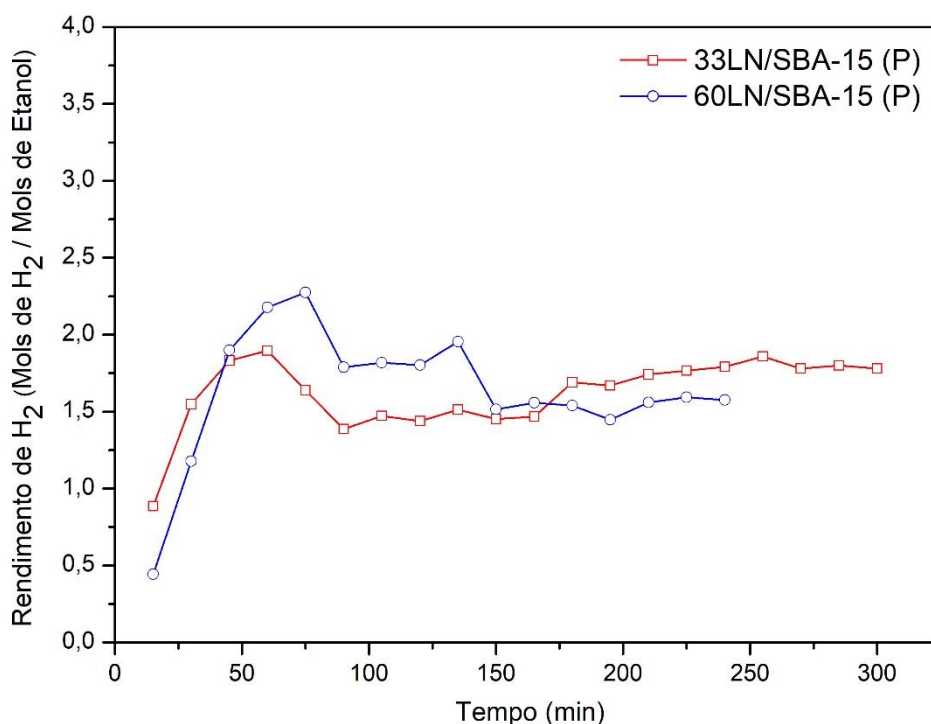


Figura 51 – Rendimento de H₂ por mol de etanol alimentado no sistema para os catalisadores 33LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15 (P).

Ao avaliar a produtividade de H₂ para esses materiais, é observado que um maior rendimento desse produto de interesse é obtido nas primeiras horas de reação para 33LN/SBA-

15 (P), em razão da maior dispersão da fase ativa (RABELO-NETO et al., 2018). No entanto, após cerca de 50 minutos de reação o catalisador 60LN/SBA-15(P) devido a sua maior proporção de metal ativo apresenta maior rendimento de H₂, porém cerca de 2 horas do início da reação a produtividade desse material diminui e se estabiliza em valores inferiores aos obtidos para o catalisador 33LN/SBA-15 (P).

Quanto à perda de atividade catalítica do material 60LN/SBA-15 (P), esta pode estar relacionada à redução de sua área ativa (metálica), em decorrência da formação de carbono ou sinterização das partículas metálicas. A análise termogravimétrica (ATG) dos catalisadores após reforma a vapor do etanol mostrou que a taxa de formação de carbono é similar para ambos materiais, conforme mostra a Tabela 16. Os termogramas correspondentes a cada material são apresentados no Apêndice A deste trabalho.

Tabela 16 – Taxa de formação de carbono para os catalisadores durante RVE.

Catalisador	Taxa de formação de carbono (mg_{carbono} mg_{cat}⁻¹ h⁻¹)
30LN/SBA-15 (P)	0,109
60LN/SBA-15 (P)	0,0903

Diante desse resultado, é suposto que a sinterização das partículas metálicas seja a principal causa para a redução da atividade catalítica de 60LN/SBA-15 (P), o que pode ser justificado pela análise comparativa entre os perfis de RTP-H₂ das perovskitas suportadas e de DRX dos materiais após reação. A interpretação dos perfis de redução sugere que a perovskita suportada em SBA-15 com proporção de 33% m/m está mais bem dispersa sobre o suporte, quando comparada a suportada na proporção de 60% m/m. Conforme reporta MARINHO et al. (2016) e ZHAO et al. (2016), a maior dispersão do metal ativo contribui para o aumento da atividade catalítica e diminui a tendência de sinterização de suas partículas. O difratogramas dos catalisadores após teste de estabilidade são ilustradas na Figura 52. A comparação entre a intensidade do pico principal correspondente ao Ni, em $2\theta = 44,4^\circ$, mostra a formação de pico mais bem definido para o catalisador 60LN/SBA-15, o que reforça a hipótese de maior habilidade de sinterização das partículas metálicas desse material.

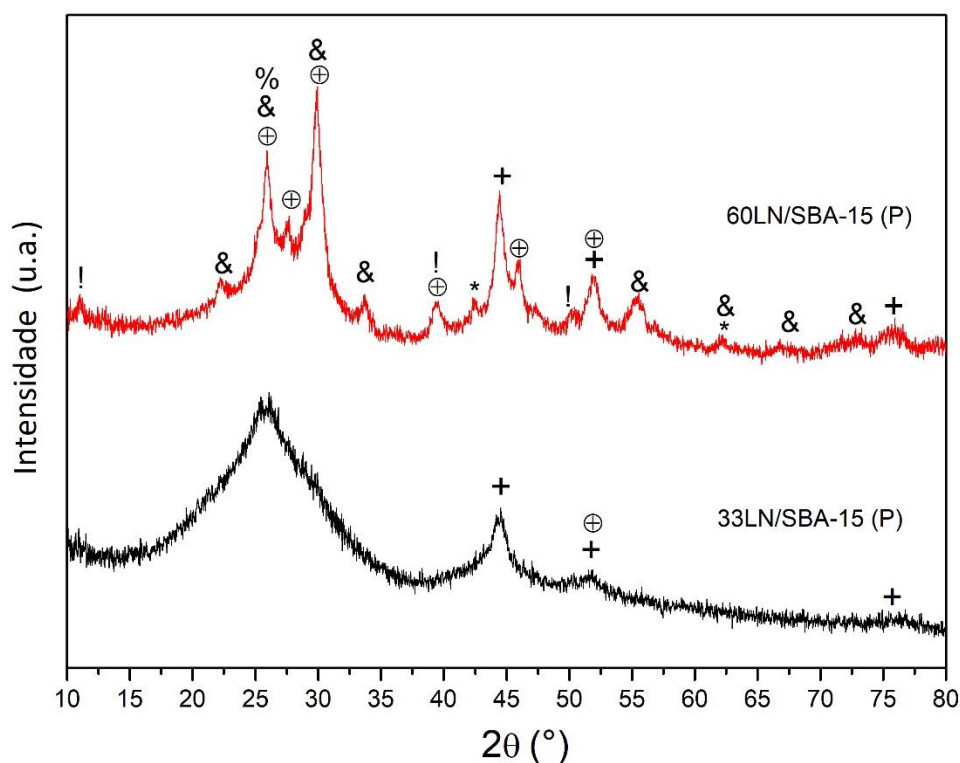


Figura 52 – Difractogramas obtidos para os catalisadores 33LN/SBA-15 (C) e 33LN/SBA-15 (P) após o teste de estabilidade. Os picos indicados são relativos às fases: (+) Ni JCPDS 4-850, (*) NiO JCPDS 47-1049, (⊕) La₂O₃ JCPDS 5-602, (&) La₂O₂CO₃ JCPDS 37-804, (!) La(OH)₃ JCPDS 36-1481 e (%) Carbono (C) JCPDS 3-401.

É interessante notar que essas características são tão relevantes na performance catalítica de um material, que o catalisador 60LN/SBA-15 (P) mesmo tendo percentual metálico aproximadamente duas vezes maior que o do catalisador 33LN/SBA-15 (P), apresenta atividade catalítica comparável, conforme dados da Tabela 15, e além disso, como reportado anteriormente, a estabilidade do catalisador 33LN/SBA-15 (P) foi maior.

5.4. Catalisadores de Ni, Ni-Co e Co obtidos de perovskitas do tipo LaNi_xCo_{1-x}O₃ e de LaNi_xCo_{1-x}O₃/SBA-15

Os catalisadores baseados em Ni têm mostrado alta atividade catalítica na produção de H₂ a partir da reforma a vapor do etanol, como indicam os resultados já apresentados. No entanto, a formação de carbono e a sinterização das partículas metálicas são as principais causas da perda de atividade desses materiais. Como trabalhos na literatura tem reportado resultados promissores para catalisadores à base de Co, torna-se interessante o estudo de catalisadores bimetálicos baseados nesses metais. Diante disso, neste trabalho foi avaliado o desempenho de

catalisadores de Ni, Ni-Co e Co obtidos de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ e de $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3/\text{SBA-15}$.

5.4.1. Caracterização dos catalisadores de Ni, Ni-Co e Co obtidos de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$

A composição química das perovskitas mássicas foi determinada por fluorescência de raios X (FRX). Os resultados dos ensaios de determinação do teor mássico real dos metais em cada material são apresentados na Tabela 17, juntamente com seus respectivos teores nominais.

Tabela 17 – Composição química das perovskitas mássicas.

Catalisador	Teor dos metais (% m/m)					
	La		Ni		Co	
	Nominal	Real	Nominal	Real	Nominal	Real
LN	56,6	54,8	24,0	26,1	-	-
LNC	56,5	54,9	16,7	18,4	7,2	7,8
LC	56,5	55	-	-	24,0	25,3

Como os teores reais dos metais foram similares aos nominais na estrutura, verifica-se que o método de preparo permitiu a obtenção da estequiometria desejada correspondente à estrutura da perovskita.

Os difratogramas das perovskitas LaNiO_3 (LN), $\text{LaNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ (LNC) e LaCoO_3 (LC) são apresentados na Figura 53, com as respectivas fases identificadas. É possível verificar, pela formação de picos intensos, a elevada cristalinidade dos materiais. Apenas a fase perovskita foi evidenciada nos difratogramas de ambas amostras, o que sugere a inserção dos cátions metálicos nessa estrutura cristalina, provavelmente sem formação de fases segregadas de óxidos de Ni e Co (CHEN et al., 2010a; DE ARAUJO et al., 2005; DE LIMA et al., 2010, 2012; LIU et al., 2015).

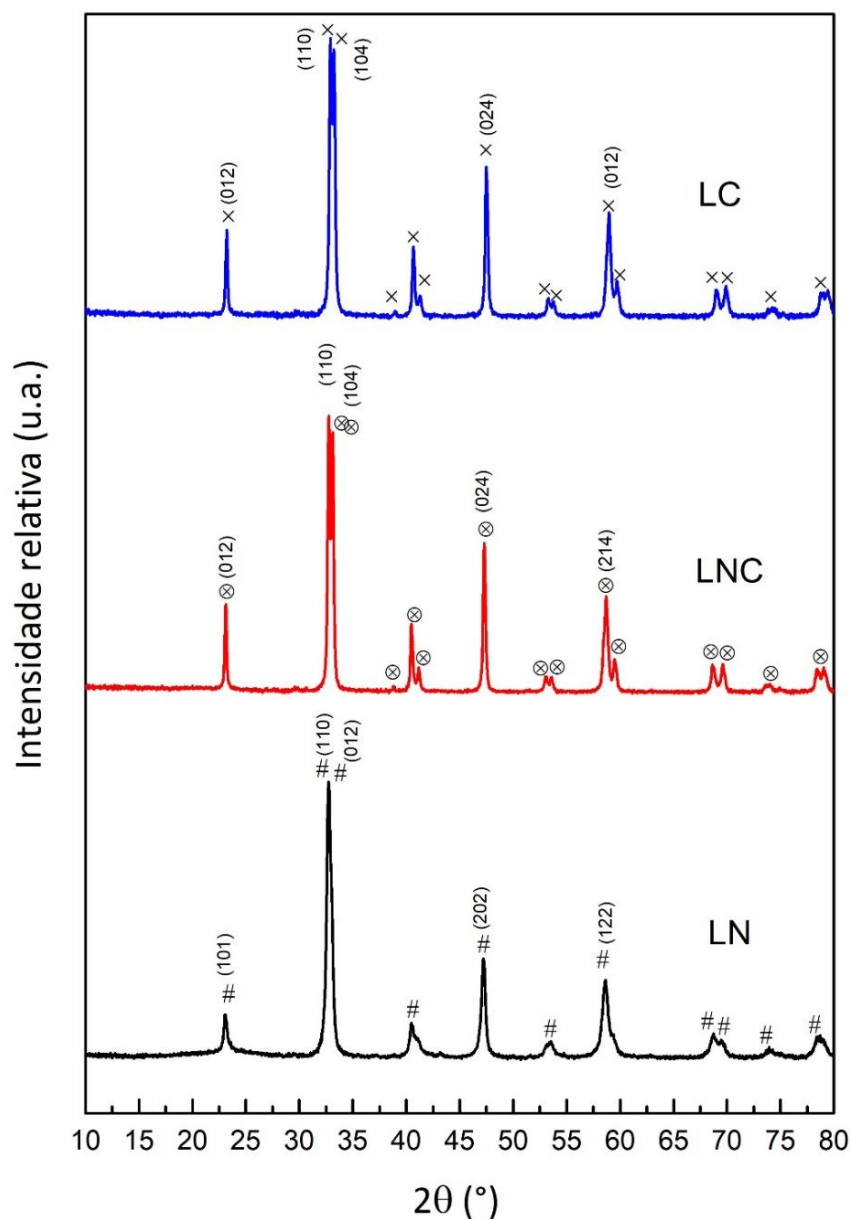


Figura 53 – Difratoogramas dos precursores perovskita LN, LNC e LC, sendo os picos indicados relativos às fases: (#) LaNiO_3 JCPDS 33-711, (\otimes) $\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ JCPDS 32-296 e (\times) LaCoO_3 JCPDS 25-1060. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller.

Conforme pode ser observado na Figura 53, o padrão de DRX de LNC foi similar aos apresentados por LN e LC. De acordo com ZHAO et al. (2016), SILVA et al. (2011) e GALLEGO et al. (2008), como o raio iônico de Ni^{+3} e Co^{+3} são próximos, sendo de 0,56 e 0,545 Å, respectivamente, a substituição parcial do cátion Co^{+3} na estrutura de LaNiO_3 é propensa a ocorrer sem formação de fases segregadas. Na Figura 54, uma imagem ampliada dos picos principais do perfil de DRX de LN, LNC e LC é mostrada para 2θ entre 32° e 34° .

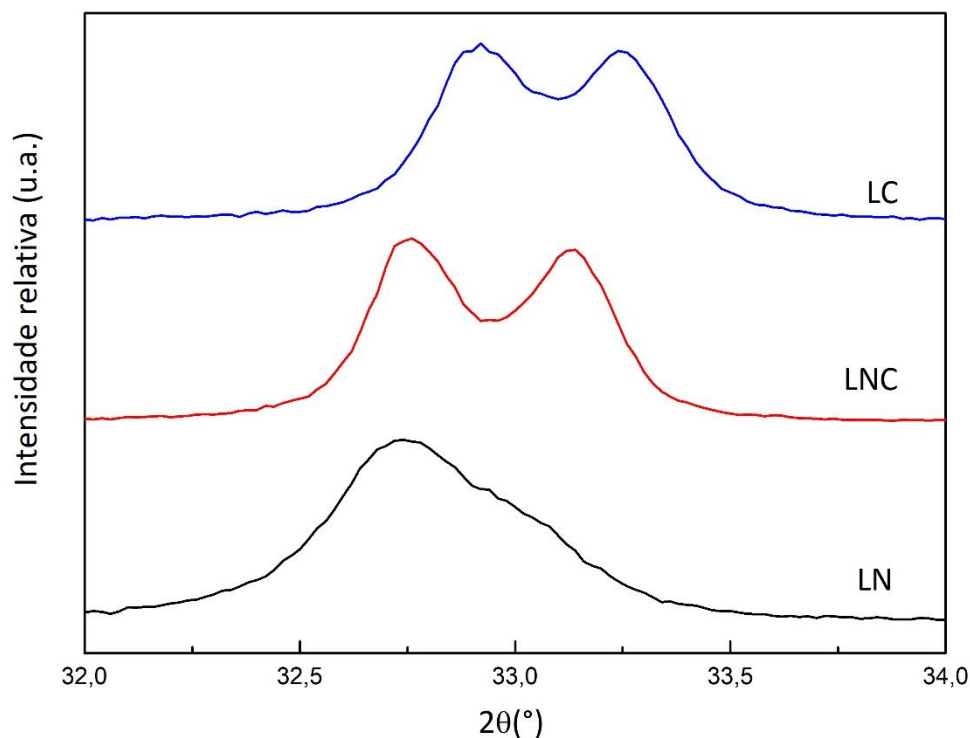


Figura 54 – Difratograma dos picos principais das amostras LN, LNC e LNC para 2θ entre 32° e 34° .

A Figura 54 permite observar um deslocamento da posição dos picos principais da perovskita LC em relação ao da perovskita LN e posições intermediárias entre esses picos para aqueles correspondentes à perovskita LNC. O deslocamento dos picos para maiores ângulos com a substituição parcial de Co^{3+} por Ni^{3+} indica a inserção desse cátion na estrutura da perovskita. Este deslocamento está relacionado ao tamanho do raio iônico do cátion metálico que ocupa o sítio B. Sua substituição por um cátion de raio iônico menor origina uma estrutura com picos de reflexão característicos em maiores ângulos (VALDERRAMA; KIENNEMANN; GOLDWASSER, 2008; ZHAO et al., 2016).

Conforme reporta VALDERRAMA; KIENNEMANN; GOLDWASSER (2008) a divisão mostrada nos picos principais é característica da simetria romboédrica da perovskita. Para LN, essa divisão entre os picos não é diferenciada, pois o sinal do segundo pico é de baixa intensidade e, dessa forma, está sobreposto pelo sinal do primeiro pico, o que resulta em um único pico largo e assimétrico.

Os dados de DRX desses materiais foram refinados segundo metodologia de Rietveld. Os difratogramas refinados são apresentados na Figura 55, Figura 56 e Figura 57, e os indicadores estatísticos do refinamento na Tabela 18. Os dados obtidos para cada uma das estruturas do tipo perovskita através dessa metodologia são detalhados na Tabela 19.

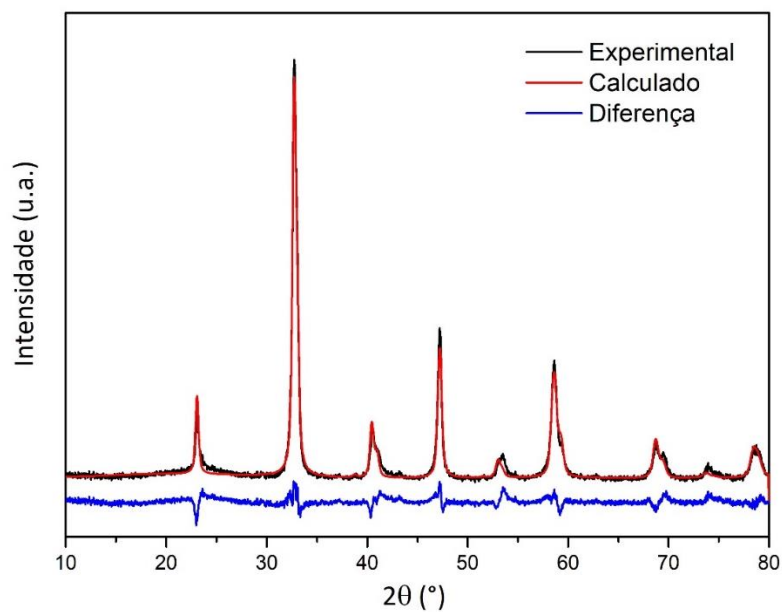


Figura 55 – Tratamento de dados pelo método de Rietveld para o precursor LN.

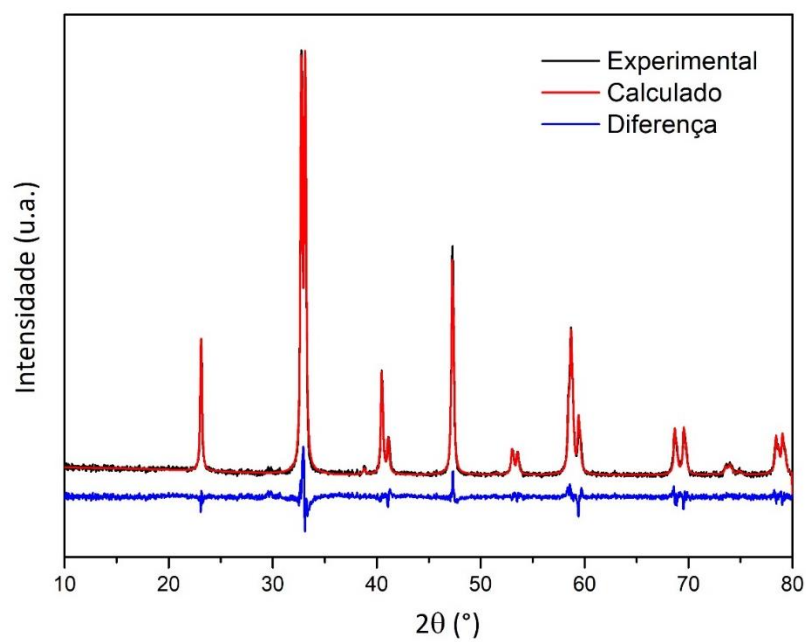


Figura 56 – Tratamento de dados pelo método de Rietveld para o precursor LNC.

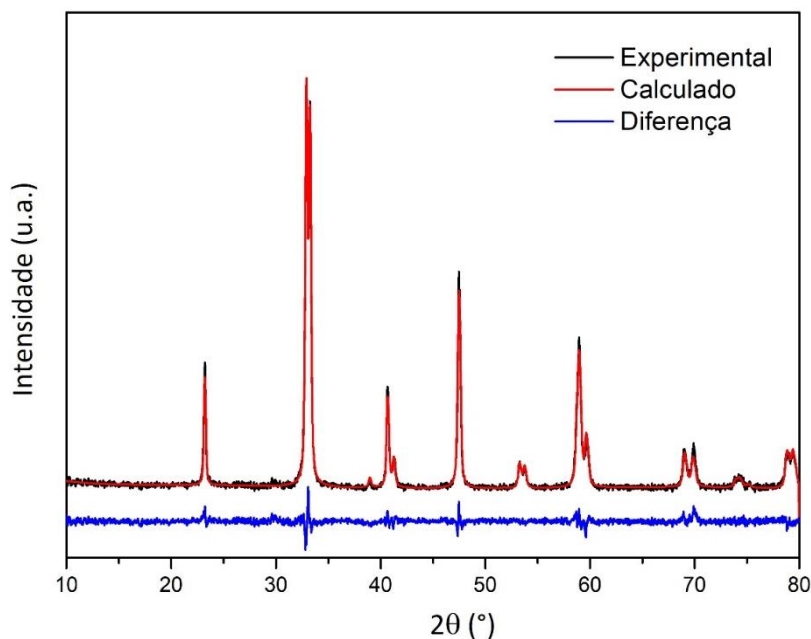


Figura 57 – Tratamento de dados pelo método de Rietveld para o precursor LC.

Tabela 18 – Indicadores Estatísticos obtidos para o refinamento de Rietveld realizado no software TOPAS®.

Amostra	Indicadores Estatísticos do Refinamento				
	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	R_{Bragg} (%)	GOF
LaNiO ₃	6,96	8,98	1,41	3,467	6,36
LaNi _{0,7} Co _{0,3} O ₃	5,03	6,73	1,35	2,158	4,97
LaCoO ₃	4,05	5,19	1,28	1,275	4,04

R_p = fator de perfil; R_{wp} = fator ponderado, R_{exp} = fator esperado, R_{Bragg} = fator de Bragg; GOF = goodness of fit.

Tabela 19 – Resultados obtidos do tratamento de dados de DRX pelo método de Rietveld.

Amostra	Estrutura (Simetria)	Grupo Espacial	Parâmetros de célula unitária (Å)			Volume de célula unitária (Å ³)
			a	b	c	
LaNiO ₃	Hexagonal	R – 3c	5,460 (5)	-	13,191 (11)	340,5 (6)
LaNi _{0,7} Co _{0,3} O ₃	Hexagonal	R – 3c	5,4582 (13)	-	13,151 (3)	339,32 (18)
LaCoO ₃	Romboédrica	R – 3c	5,3812 (19)	-	-	111,85 (12)

A avaliação dos dados permite verificar uma diminuição nos valores dos parâmetros de célula e no volume de célula unitária com a substituição do cátion Ni³⁺ pelo cátion Co³⁺. Essa variação nas características da célula unitária é justificada pelo menor raio iônico do cobalto

em comparação ao do níquel, que diminui a distância de ligação B-O na estrutura perovskita (SILVA et al., 2011; VALDERRAMA; KIENNEMANN; GOLDWASSER, 2008).

O tamanho de cristalito das perovskitas mássicas foi obtido a partir da equação de Scherrer e é reportado na Tabela 20. A perovskita apresentou tamanho entre 15,9 e 29,5 nm, sendo verificado um aumento do tamanho de cristalito com a substituição na estrutura do íon níquel por cobalto (LIU et al., 2015; SILVA et al., 2011).

Tabela 20 – Tamanho de cristalito para as perovskitas mássicas.

Catalisador	(hkl)*	2 θ (°)	FWHM(°)	L _{hkl} (nm)
LaNiO₃	101	23,2	0,511	15,9
LaNi_{0,7}Co_{0,3}O₃	012	23,2	0,318	25,6
LaCoO₃	012	23,2	0,275	29,5

L_{hkl} = tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer para o plano cristalográfico (h k l) cujo pico se localiza em 2 θ e tem largura a meia altura representada por FWHM.

A área superficial específica estimada para estes materiais é mostrada na Tabela 21. De acordo com estudos reportados na literatura, a área superficial das perovskitas é em geral <10 m²/g em razão da alta temperatura e longo tempo de calcinação ao que o material é submetido para a formação da estrutura (TONIOLO; SCHMAL, 2016).

Tabela 21 – Área específica de superfície (m²/g) para as perovskitas mássicas.

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)
LaNiO₃	2,8*
LaNi_{0,7}Co_{0,3}O₃	0,9**
LaCoO₃	0,1**

* Análise realizada no Laboratório de Catálise Heterogênea do IQSC/USP.

** Análises realizadas no DEQ/UFSCar.

É possível verificar uma diminuição na área específica do precursor com a inserção de Co na rede cristalina. Essa redução indica ter relação com o maior tamanho de cristalito apresentado pela perovskita do tipo LaCoO₃. No entanto, estes valores podem apresentar imprecisões inerentes ao método de medida, em função dos baixos valores de área dos materiais (GALLEGO et al., 2008; SILVA et al., 2011; VALDERRAMA; KIENNEMANN; GOLDWASSER, 2008).

A redutibilidade das perovskitas mássicas foi avaliada através RTP-H₂ e os perfis de redução de LN, LNC e LC são apresentados na Figura 58. Esses perfis mostram a formação de estruturas mais estáveis a partir da inserção no sítio B de Co³⁺. As perovskitas formadas com cátions metálicos no sítio B de menores raio e eletronegatividade apresentam maior estabilidade em atmosfera redutora, o que pode ser explicado pela diminuição da distância de ligação do

metal com o oxigênio (d_{B-O}) (CHEN et al., 2010a; SILVA et al., 2011; GALLEGO et al., 2008). O fator de tolerância é mais próximo de 1 quanto menor o raio iônico do cátion do sítio B, ou seja, conforme reporta PENA; FIERRO (2001) quanto mais próximo de 1 melhor e mais fácil é o arranjo dos cátions em uma estrutura do tipo perovskita e, portanto, mais estável é a estrutura.

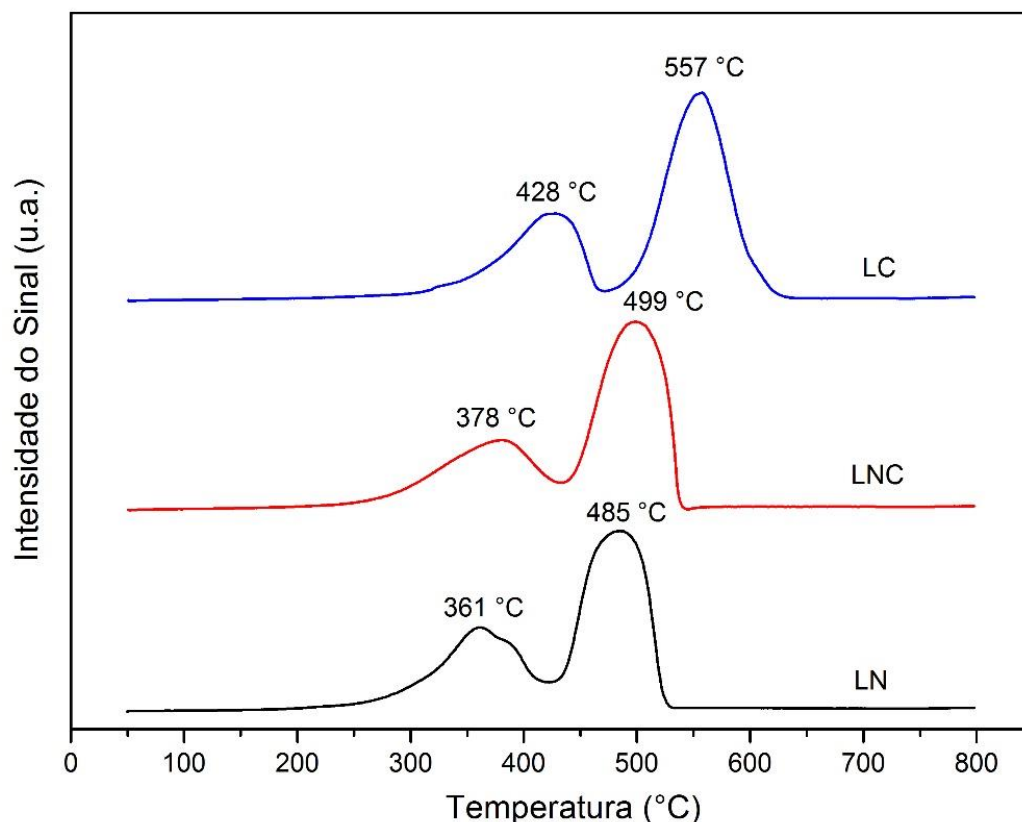


Figura 58 – Perfis de redução das perovskitas LN, LNC e LC.

A Figura 59, a Figura 60 e a Figura 61 mostram as curvas resultantes das deconvoluções e as curvas ajustadas utilizadas para o cálculo do consumo de H_2 durante os ensaios de redução (RTP- H_2).

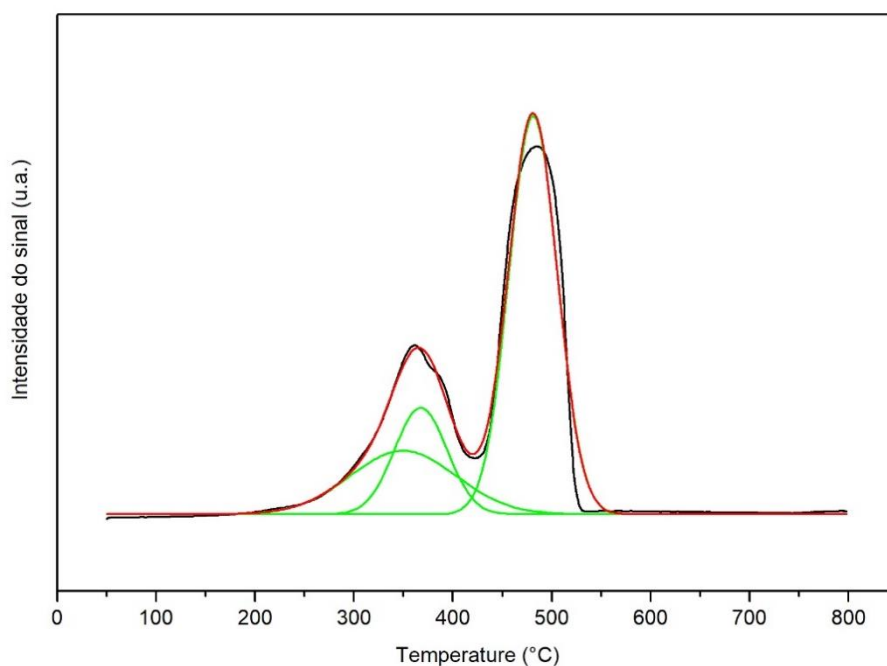


Figura 59 – Perfil experimental de redução de LN (preto), com respectivas deconvoluções (verde) e curva ajustada (vermelho).

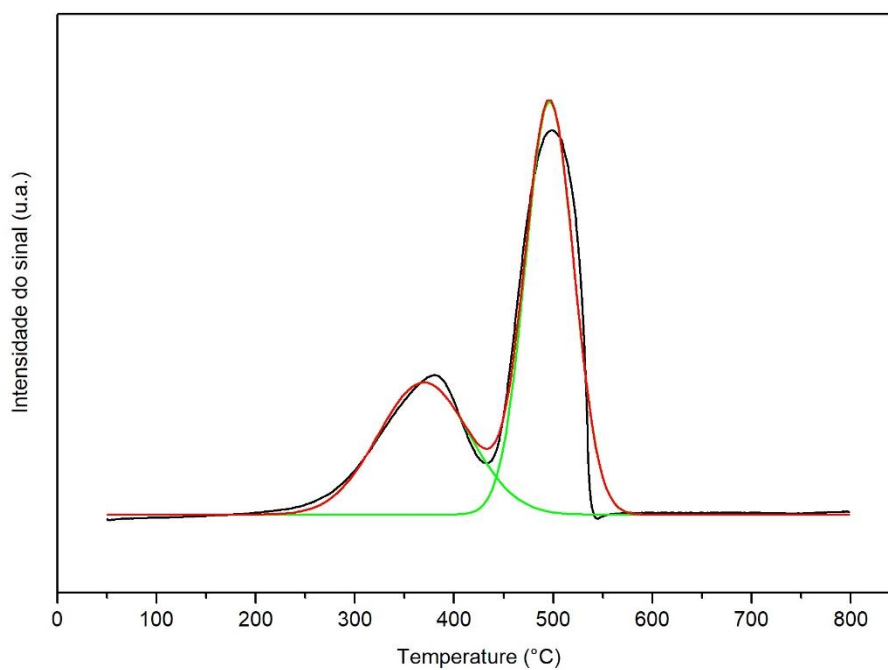


Figura 60 – Perfil experimental de redução de LNC (preto), com respectivas deconvoluções (verde) e curva ajustada (vermelho).

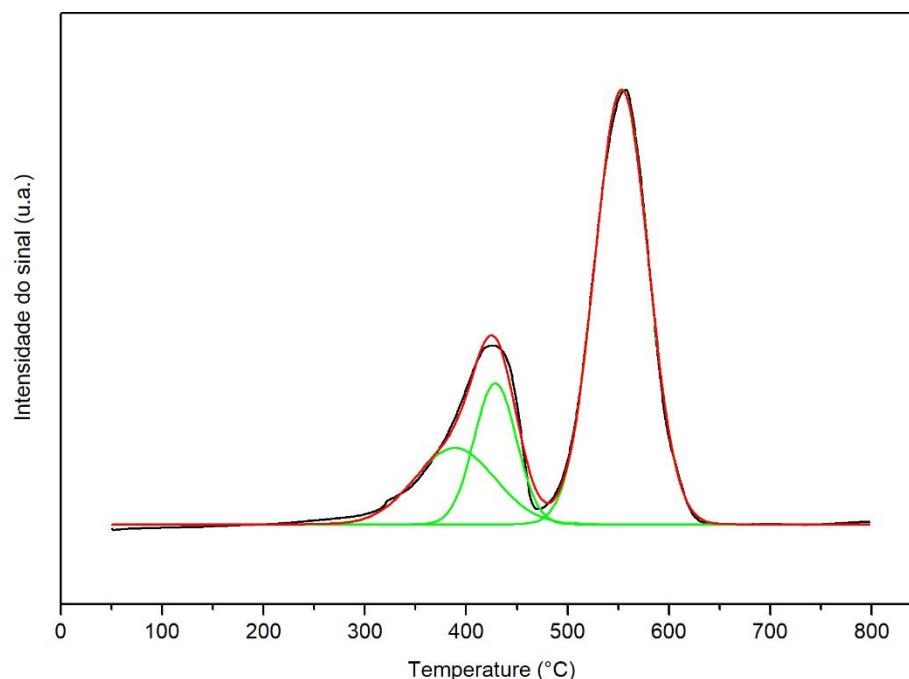


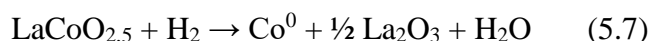
Figura 61 – Perfil experimental de redução de LC (preto), com respectivas deconvoluções (verde) e curva ajustada (vermelho).

O grau de redução estimado para as perovskitas mássicas é apresentado na Tabela 22. A redutibilidade de 100% obtida para a amostra LC pode ser associada ao ajuste aproximado obtido a partir das deconvoluções (GALLEGO et al., 2008).

Tabela 22 – Características de redutibilidade das perovskitas mássicas.

Catalisador	Grau de redução (%)	Consumo de H ₂ (%)	
		1º Pico	2º Pico
LN	98	40	60
LNC	95	38	62
LC	100	33	67

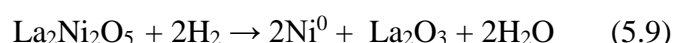
A partir dos perfis de redução é possível verificar que ambas as perovskitas exibiram redução em duas etapas consecutivas. De acordo com CHEN et al. (2010a) e GOLDWASSER et al. (2005), para o precursor perovskita LC o primeiro pico, centrado em 428 °C, é relativo à redução de Co³⁺ para Co²⁺ e o segundo pico, com máximo em 428 °C, é relativo a redução de Co⁺² para Co⁰. A primeira etapa de redução está associada à formação da estrutura intermediária brownmillerita LaCoO_{2,5}, que contém espécies Co²⁺ e a segunda etapa a formação de cobalto metálico, conforme equação 5.7.



Contudo, em alguns estudos reportados na literatura, propõe-se a formação de cobalto metálico já na primeira etapa de redução e, dessa forma, um processo mais complexo ocorre, baseado na formação de intermediários cuja estrutura deficiente em oxigênio é reduzida até a formação de $\text{Co}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ (TONIOLO, 2010).

O consumo de H_2 é proporcional à área sob os perfis de RTP. Para LC, as áreas do primeiro e segundo pico correspondem a respectivamente 33 % e 67 % da área total. Como para obedecer a estequiometria relativa a redução em uma primeira etapa de Co^{3+} para Co^{+2} e em uma segunda etapa de Co^{3+} para Co^0 , o percentual da área total correspondente a essas etapas devem ser de aproximadamente 33% e 67%, estes resultados experimentais indicam que o processo de redução provavelmente ocorreu conforme esse mecanismo.

O perfil de redução de LN exibiu um pico com máximo em 361 °C, sendo observada a presença de um ombro em 364 °C, e um segundo pico em 485 °C. Conforme mostra NAIR; KALIAGUINE; KLEITZ (2014) e DE LIMA et al. (2010) o primeiro pico é relativo à redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} e o segundo pico à redução de Ni^{2+} para Ni^0 . A presença do ombro no primeiro pico é atribuída à redução de algumas espécies de NiO segregadas da rede da perovskita que se encontram bem dispersas e, portanto, não foram detectadas por DRX. Esse processo sugere a formação do intermediário $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, conforme mecanismo de redução descrito pelas equações 5.8 e 5.9 (LIU et al., 2015; MARINHO et al., 2016).



A razão entre os consumos de H_2 obtidos experimentalmente para o segundo e o primeiro pico de redução é de aproximadamente 1,5. Sendo a razão teórica para o processo de redução descrito pelas equações 5.8 e 5.9 igual a 2, supõe-se que o maior consumo de H_2 na primeira etapa está relacionado à redução das espécies de níquel segregadas da rede da perovskita para níquel metálico, mas também pode estar associado à redução de espécies de Ni^{3+} da estrutura perovskita para Ni^0 . Diante da relação entre o consumo de H_2 referente a cada pico de redução e a menor estabilidade da estrutura perovskita do tipo LaNiO_3 em relação a perovskita baseada em Co, não é descartada a hipótese de formação de Ni^0 proveniente da redução de Ni^{3+} da rede da perovskita já na primeira etapa de redução (TONIOLO, 2010).

Para a perovskita parcialmente substituída, $\text{LaNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ (LNC), duas etapas de redução também foram observadas, a primeira com temperatura máxima do pico em 379 °C e a segunda em 499 °C. Essas temperaturas se encontram definidas entre aquelas relativas aos picos correspondentes à redução das perovskitas de LN e LC. De acordo com LIU et al. (2015), o pico em baixa temperatura corresponde a redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} e Co^{3+} para Co^{2+} e o pico em maior temperatura à redução desses cátions para os metais Ni e Co. Nesse processo, a redução simultânea dos cátions metálicos Ni e Co indica a formação de um catalisador bimetalico, o que também sugere uma maior tendência dos átomos de Ni e Co a estarem fortemente misturados em nível atômico e assim uma maior possibilidade de formação de liga metálica.

O consumo de H_2 correspondente a segunda etapa de redução foi aproximadamente 1,63 vezes maior que o consumo relativo a primeira etapa. Como o valor teórico dessa razão, correspondente ao mecanismo de redução proposto para esse material, é 2, a hipótese de formação de espécies metálicas na primeira etapa não pode ser descartada. É interessante notar pela Tabela 22, que apresenta o percentual de consumo de H_2 relativo a cada etapa da redução, que as proporções de consumo de H_2 para ambas as etapas correspondentes a redução de LNC se encontram entre aqueles determinados para as perovskitas de LN e LC. Esses dados mostram que ao substituir espécies de Ni por Co, a relação entre as áreas se aproxima mais do valor estabelecido para a estequiometria do mecanismo proposto de redução em duas etapas, o que indica realmente a menor estabilidade do níquel na rede perovskita quando comparado ao Co, podendo estar associada à formação de espécies metálicas desse metal na primeira etapa de redução.

5.4.2. Caracterização dos catalisadores de Ni, Ni-Co e Co obtidos de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3/\text{SBA-15}$

O estudo de catalisadores de Ni, Ni-Co e Co obtidos a partir de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ tem por objetivo avaliar diferenças no desempenho catalítico do material em função da substituição do níquel por cobalto e comparar as atividades desses materiais com a apresentada pelos catalisadores com a mesma fase ativa, porém sintetizados a partir da perovskita mássica. As perovskitas foram suportadas na SBA-15 por impregnação utilizando o método de Pechini modificado, na proporção de 33% m/m. A proporção de perovskita sobre o suporte foi definida a partir do estudo apresentado na seção 5.3. Os resultados dos ensaios catalíticos mostraram que o aumento do teor de perovskita sobre a SBA-

15 não contribui significativamente para a obtenção de maiores valores de conversão e, além disso, leva a um decréscimo da estabilidade do catalisador durante a reação.

A análise química dos materiais foi realizada por fluorescência de raios-X e os resultados são apresentados na Tabela 23 juntamente com o valor teórico esperado.

Tabela 23 – Proporção Ni/La obtida por fluorescência de raios-X.

Catalisador	Proporção molar entre os cátions			
	Ni/La		Co/La	
	Nominal	Experimental	Nominal	Experimental
33LN/SBA-15 (P)	1:1	1,26:1	-	-
33LNC/SBA-15 (P)	0,7:1	0,89:1	0,3:1	0,37:1
33LC/SBA-15 (P)	-	-	1:1	1,24:1

Os perfis de difração obtidos para os precursores são ilustrados na Figura 62.

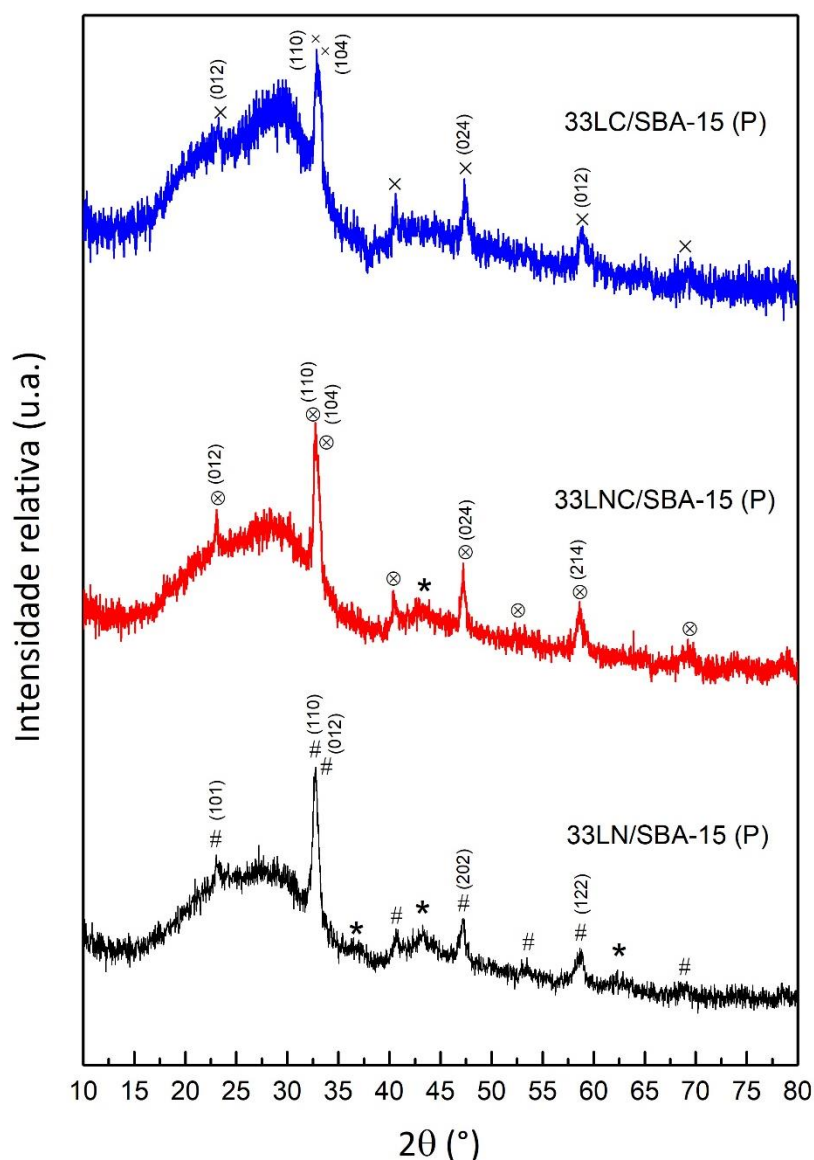


Figura 62 – Difratogramas dos precursores perovskita suportados 33LN/SBA-15 (P), 33LNC/SBA-15 (P) e 33LC/SBA-15 (P). Os picos indicados são relativos às fases: (#) LaNiO_3 JCPDS 33-711, (*) NiO JCPDS 44-1159, (\otimes) $\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ JCPDS 32-296 e (\times) LaCoO_3 JCPDS 25-1060. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller.

Os difratogramas mostram que a perovskita LaCoO_3 suportada não apresentou segregação de espécies metálicas da sua rede, o mesmo foi reportado por XIAO et al. (2014). Também é possível observar para a perovskita parcialmente substituída ($\text{LaNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$) suportada na SBA-15, menor intensidade do pico principal que corresponderia a fase NiO segregada da perovskita. Em particular, conforme reporta PENA; FIERRO (2001) apud TONIOLO (2010) a perovskita de LaCoO_3 possui capacidade de formar cristalitos puros, sem segregação de fases de lantânio ou cobalto, e comporta com maior facilidade esses metais em seu arranjo estrutural.

Para as perovskitas mássicas, mesmo com a proporção molar Ni:La e/ou Co:La superior à estequiométrica, a formação de fases secundárias não foi identificada por DRX. No entanto, a análise do perfil de redução sugeriu a presença de partículas segregadas nas perovskitas mássicas com Ni em sua estrutura. Já para as perovskitas suportadas, formação de fases secundárias apenas não foi observada por DRX para a estrutura precursora do tipo LaCoO_3 suportada em SBA-15. Mesmo assim, a possibilidade da presença de partículas segregadas bem dispersas não pode ser descartada, e poderia ser identificada, por exemplo, através de análises de DRX *in situ* em feixe de luz síncroton durante o processo de redução do material.

A análise desses resultados de caracterização dos materiais permite concluir que a segregação de fases está relacionada, principalmente, com a facilidade de inserção dos cátions metálicos na estrutura da perovskita. O fator de tolerância t , definido por GOLDSCHMIDT (1926) apud PENA; FIERRO (2001), é mais próximo de 1, da estrutura cúbica ideal de uma perovskita, quanto menor o raio iônico do metal. Sendo o raio iônico do Co menor que o do Ni, isso justifica sua menor tendência a segregação, mesmo diante da não estequiometria entre Co:La estabelecida durante o preparo da mostra e da alta dispersão das fases óxidas metálicas no suporte.

O tamanho de cristalito das perovskitas suportadas obtido a partir da equação de Scherrer é reportado na Tabela 24.

Tabela 24 – Tamanho de cristalito das perovskitas do tipo $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ suportadas.

Catalisador	(hkl)	2θ (°)	FWHM(°)	L_{hkl} (nm)
33LN/SBA-15 (P)	202	47,1	1,06	8,18
33LNC/SBA-15 (P)	024	47,2	0,581	14,9
33LC/SBA-15 (P)	024	47,3	0,621	14,0

L_{hkl} = tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer para o plano cristalográfico (h k l) cujo pico se localiza em 2θ e tem largura a meia altura representada por FWHM.

A inserção de Co na rede da perovskita formada sobre a SBA-15 leva a um aumento do tamanho de cristalito dessa estrutura precursora. Contudo, não foi observada uma relação direta entre a proporção Co na estrutura e seu tamanho de cristalito como observado para as perovskitas mássicas GOLDWASSER et al. (2005), dado o maior tamanho de cristalito estimado para a perovskita de Ni parcialmente substituída com Co em relação à perovskita de Co. Supõe-se que durante o preparo do material alguma interferência no procedimento pode ter afetado a dispersão das partículas; adiciona-se a isso a imprecisão associada à estimativa do tamanho de partícula, que é maior para materiais com característica amorfa, em que os picos não se encontram bem definidos.

5.4.3. Ensaio de estabilidade dos catalisadores de Ni, Ni-Co e Co obtidos de perovskitas do tipo $LaNi_xCo_{1-x}O_3$ e $LaNi_xCo_{1-x}O_3/SBA-15$

A reação de reforma a vapor do etanol foi realizada com todos catalisadores a 550 °C e razão molar água/etanol de 3:1, durante 5 horas. O rendimento de H_2 , CH_4 , CO , CO_2 e C_2H_4 avaliado ao longo da reação é apresentado para o catalisador LN na Figura 63.

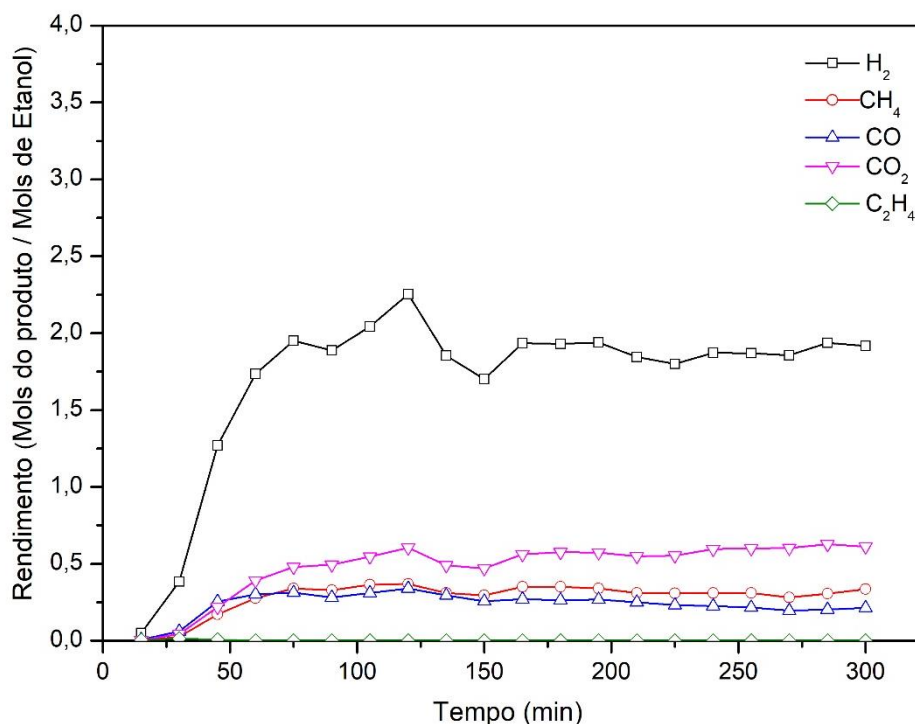


Figura 63 – Rendimento dos produtos gasosos H_2 , CH_4 , CO , CO_2 e C_2H_4 para o catalisador LN.

A conversão, seletividade média dos produtos e razão CO_2/CO é disposta na Tabela 25.

Tabela 25 – Desempenho do catalisador LN baseada na média dos dados obtidos durante o período de reação.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)						Razão CO_2/CO
		H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_4O	
LN	94,5	62,9	10,5	8,79	17,7	0,0501	0,0132	2,01

Para os catalisadores baseados em Ni-Co e Co derivados de $LaNi_{0,7}Co_{0,3}O_3$ e $LaCoO_3$, respectivamente, o rendimento dos produtos gasosos em função do tempo de reação não foi possível de ser avaliado, em razão do fluxo baixo desses produtos na corrente de saída do reator,

o qual não foi possível de ser medido. Pelo que os resultados indicam, a baixa conversão associada com a maior seletividade para a formação de produtos líquidos, como o acetaldeído, justificam a baixa vazão de produtos gasosos nas reações com esses catalisadores. Diversas estratégias foram buscadas na tentativa de viabilizar a medição dessa variável experimental, porém não apresentaram sucesso.

Diante disso, concluiu-se pela necessidade de mudanças nas condições operacionais, de modo a permitir a avaliação da atividade catalítica desses materiais. Dentre as alternativas avaliadas, destaca-se o aumento da vazão de alimentação e proporcionalmente da massa de catalisador, de modo a manter a mesma relação massa de catalisador/fluxo de alimentação (W/F), visando obter conversão similar à dos testes anteriores, mas com um maior fluxo de produtos gasosos. Outra possibilidade avaliada foi a de uso de gás de arraste, como o N_2 , na corrente de alimentação. Essa última foi adotada neste trabalho, definindo-se o emprego de um fluxo de 40 ml/min de N_2 alimentado no sistema reacional antes da entrada no reator. É importante destacar que o uso de gás de arraste diminuiu a conversão, como consequência do aumento da relação massa de catalisador/fluxo de alimentação (W/F), e também promove a diluição dos produtos gasosos na corrente saída.

Ao estabelecer essa nova condição operacional, foram primeiramente avaliados os catalisadores de Ni, Ni-Co e Co derivados das perovskitas suportadas em SBA-15. As modificações nas condições operacionais permitiram estudar a atividade catalítica desses materiais, contudo ao realizar os testes com os catalisadores obtidos das perovskitas mássicas do tipo $LaNi_{0,7}Co_{0,3}O_3$ e $LaCoO_3$ não foi possível quantificar os produtos gasosos, em razão da baixa conversão e do efeito de diluição que a alimentação de N_2 promoveu na corrente de produtos gasosos. Diante disso, aqui são reportados apenas os valores de conversão obtidos nos testes de estabilidade de 5 horas desses materiais.

A conversão obtida com os catalisadores baseados em Ni-Co e Co derivados das perovskitas mássicas foi de 20% e 11%, respectivamente. Esses resultados demonstram a menor atividade catalítica do Co na reação, diante da maior conversão apresentada pelo catalisador bimetálico.

Para os catalisadores baseados em Ni, Ni-Co e Co suportados em SBA-15 o rendimento de H_2 , CH_4 , CO , CO_2 e C_2H_4 ao decorrer da reação é ilustrado na Figura 64, Figura 65 e Figura 66, respectivamente.

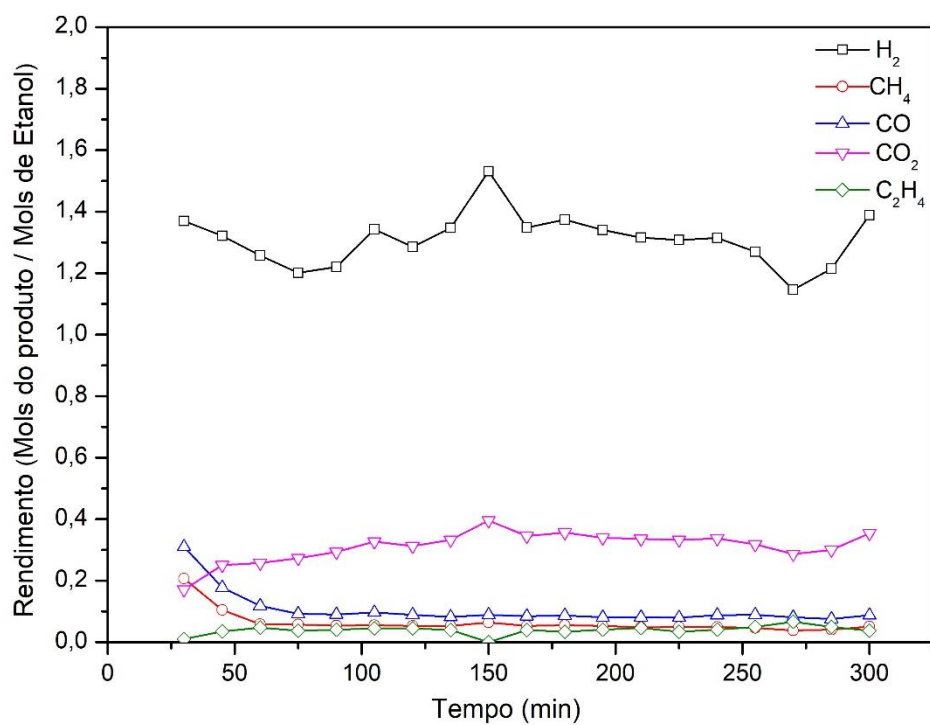


Figura 64– Rendimento de H₂, CH₄, CO, CO₂ e C₂H₄ para o catalisador 33LN/SBA-15 (P).

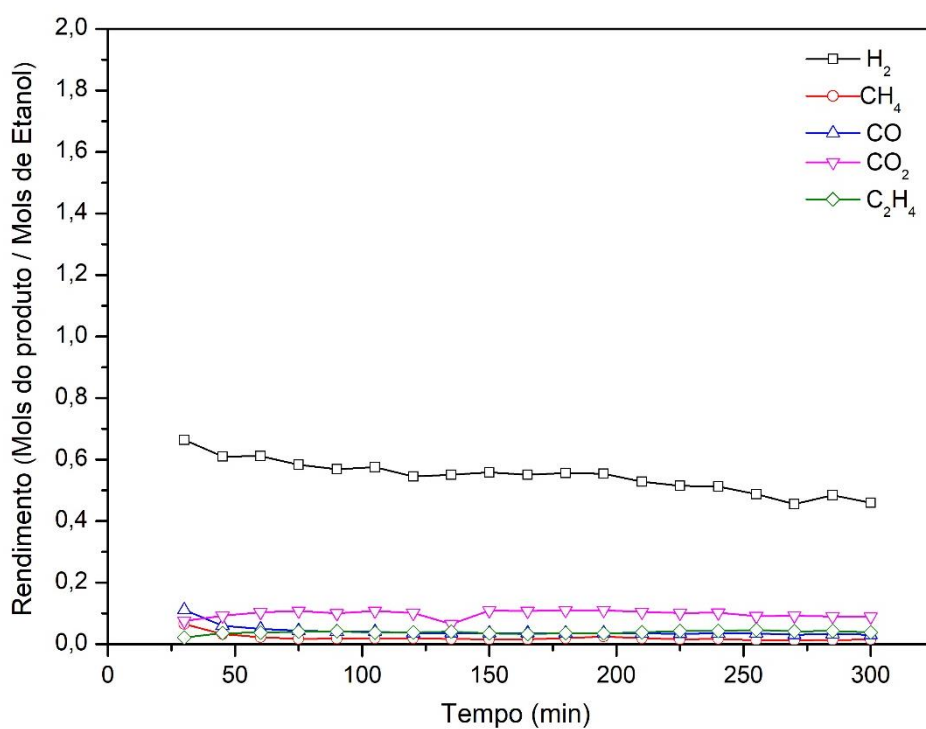


Figura 65 – Rendimento de H₂, CH₄, CO, CO₂ e C₂H₄ para o catalisador 33LNC/SBA-15 (P).

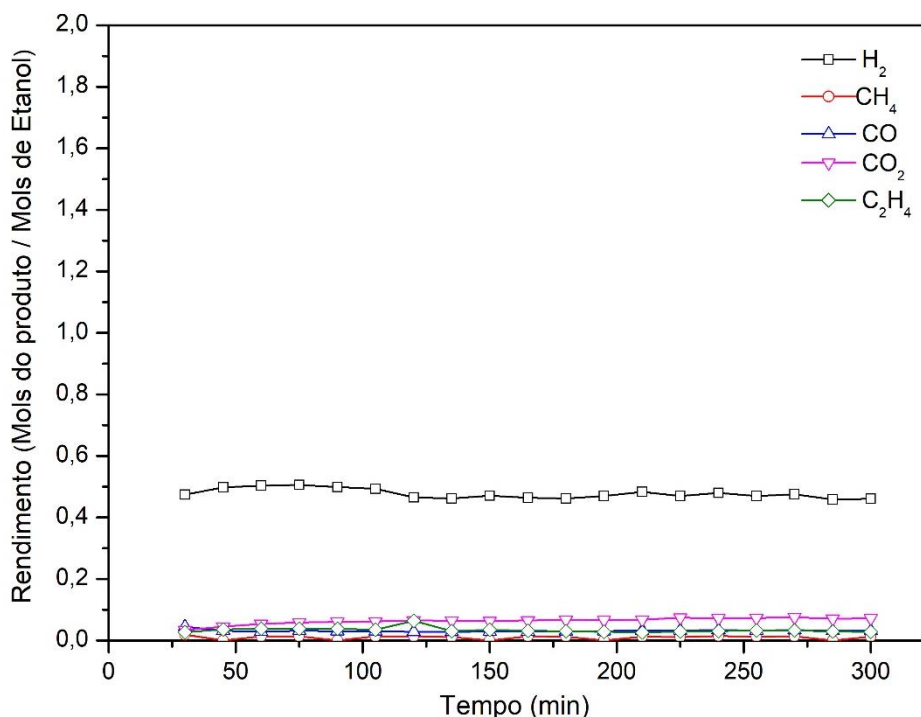


Figura 66 – Rendimento de H₂, CH₄, CO, CO₂ e C₂H₄ para o catalisador 33LC/SBA-15 (P).

A conversão, seletividade média dos produtos e razão CO₂/CO é disposta na Tabela 26.

Tabela 26 – Desempenho dos catalisadores de Ni, Ni-Co e Co derivados das perovskitas suportadas em SBA-15.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)						Razão CO ₂ /CO
		H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O	
33LN/SBA-15 (P)	60	70,6	3,4	5,6	16,6	2,1	1,7	3,0
33LNC/SBA-15 (P)	48	69,6	2,8	5,4	12,4	4,7	5,1	2,3
33LC/SBA-15 (P)	48	68,6	1,4	4,5	9,1	4,8	11,5	2,0

Para o catalisador 33LN/SBA-15 (P), a comparação com o desempenho obtido para esse mesmo material apresentado na seção 5.3 mostra a redução na conversão de 91% para 60%, em consequência da alimentação de N₂ no sistema reacional. O fluxo de N₂ diminui o tempo de contato dos reagentes com a superfície do catalisador e, portanto, reduz a conversão. No trabalho de MARINHO et al. (2016), também foi utilizado N₂ como gás de arraste e o desempenho do catalisador de Ni derivado da perovskita LaNiO₃ foi similar ao obtido neste trabalho, com conversão média em torno de 65% e seletividade de 70% para a formação de H₂.

Os resultados mostram uma maior conversão com o catalisador baseado em Ni quando comparado ao catalisador monometálico de Co e ao bimetálico de Ni-Co. No trabalho de LIU et al. (2015) foi obtido resultado similar. O estudo do efeito da temperatura de reação mostrou que a conversão completa do etanol durante o processo de reforma a vapor ocorre em temperaturas mais altas quando se utiliza o catalisador derivado da perovskita do tipo LaCoO_3 . Esse resultado está associado a maior atividade do Ni em relação ao Co na quebra da ligação C-C (WANG et al., 2014; CHEN et al., 2012).

Os valores similares de conversão que foram obtidos com os catalisadores de Ni-Co e o de Co não eram esperados. Entretanto, como foi observada diferença nas atividades destes catalisadores quando derivados de perovskitas mássicas, supõe-se os valores similares acima apontados possam estar relacionados ao tamanho de cristalito da estrutura precursora. Nas perovskitas mássicas, o tamanho de cristalito aumentou para as maiores proporções de Co na estrutura, enquanto a perovskita suportada com Ni parcialmente substituído com Co apresentou maior tamanho de cristalito em relação à perovskita contendo apenas Co. Um menor tamanho de cristalito pode indicar uma melhor dispersão da fase ativa sobre o suporte (RABELO-NETO et al., 2018). Dessa forma, apesar da maior atividade que apresentam os catalisadores com maior conteúdo de Ni, a conversão similar obtida entre os materiais derivados de 33LNC/SBA-15 (P) e 33LC/SBA-15 (P) pode estar associada com uma menor área superficial ativa do catalisador bimetálico, justificada pelo maior tamanho de cristalito de sua estrutura precursora.

Essa relação entre tamanho de cristalito da estrutura precursora e dispersão da fase ativa, fica também evidenciada quando se verifica a maior atividade de catalisadores de Ni-Co e Co obtidos a partir de perovskitas suportadas em relação aos derivados de perovskitas mássicas (RABELO-NETO et al., 2018). A Tabela 27 resume essa análise. Para corroborar essa suposição faz-se necessária a posterior determinação da dispersão da fase ativa e da área metálica do catalisador através de técnicas como quimissorção de hidrogênio ou dessorção de hidrogênio à temperatura programada (DTP- H_2).

Tabela 27 – Tamanho de cristalito estimado através da equação de Scherrer para as estruturas precursoras e conversão obtida para os catalisadores derivados desses materiais.

Perovskita mássica	L_{hkl} (nm)	Conversão (%)	Perovskita suportada	L_{hkl} (nm)	Conversão (%)
LNC	25,6	20	33LNC/SBA-15 (P)	14,9	48,1
LC	29,5	11	33LC/SBA-15 (P)	14,0	48

Para catalisadores baseados em Ni já foi proposto na seção 5.2, a partir dos produtos identificados, um mecanismo para a reforma a vapor do etanol sobre a superfície desses materiais. A mesma análise quando realizada para os catalisadores baseados em Ni-Co e Co, permite verificar que o mecanismo de reação é o mesmo que o descrito para a reação na superfície do Ni (ZANCHET et al., 2015). A diferença entre esses metais é a taxa específica que apresentam para cada uma das etapas do mecanismo reacional, que se reflete na seletividade a diferentes produtos.

A partir dos dados dispostos na Tabela 26, observa-se que a seletividade média para o metano foi maior para o catalisador monometálico de Ni, o que está em acordo com resultados reportados na literatura (LAW et al., 2014; RESINI et al., 2008). O metano é proveniente principalmente da quebra da ligação C-C do acetaldeído. Sendo assim, como a seletividade para esse composto foi maior sobre superfícies ativas contendo Ni, pode-se inferir que atividade do Ni para a quebra da ligação C-C é realmente maior que a do Co, conforme já apresentado em outros trabalhos. Diante disso, a maior seletividade para a formação de acetaldeído em catalisadores baseados em Co é explicada, já que menor é sua atividade para a transformação de produtos C_2 para produtos C_1 (ZHAO et al., 2016; LAW et al., 2014). Já a seletividade para o H_2 foi similar entre os catalisadores de Ni, Ni-Co e Co, com uma redução percentual de cerca de 1% conforme o aumento do teor de Co. Os catalisadores que contém Co, apesar de apresentarem menor seletividade para metano e CO, são mais seletivos para acetaldeído e eteno, em função de sua menor eficiência na quebra de ligações C-C, portanto, não proporcionaram aumento da seletividade para o H_2 .

A desativação dos catalisadores é principalmente atribuída à formação de carbono e à sinterização do metal ativo, sendo esta última mais crítica quanto maior a temperatura em que a reação se processa. A análise das figuras apresentadas anteriormente, que ilustram o rendimento dos produtos gasosos ao longo da reação, mostra que a estabilidade é maior para os catalisadores com maior teor de cobalto. Diante disso, para justificar essas diferenças e investigar as principais causas da desativação dos catalisadores, análises de DRX e TG/DTG foram realizadas nos materiais após o teste de estabilidade.

Os resultados de difração de raios X dos catalisadores usados são apresentados na Figura 67. Pode ser observado que os principais picos correspondem a espécies de lantânio, que estão principalmente na forma do óxido La_2O_3 (JCPDS 5-602), acompanhado de $La(OH)_3$ (JCPDS 36-1481) e $La_2O_2CO_3$ (JCPDS 37-804) em menores teores.

Segundo reporta a literatura, a perda de atividade catalítica em função da oxidação das partículas metálicas ocorre no início da reação e, posteriormente, essas partículas são

novamente reduzidas pelo gás de síntese (MARINHO et al., 2016). Dessa forma, a identificação de um pico de baixa intensidade correspondente ao NiO (JCPDS 47-1049) pode também ser consequência da oxidação da partícula metálica pelo contato com o ar durante o manuseio da amostra para análise.

A identificação de um único pico, referente ao plano principal do metal, em todas as amostras, indica que o catalisador de Ni-Co foi estável durante a reação. A redução da intensidade desse pico com o aumento do teor de cobalto pode estar associada à formação de carbono amorfo sobre a superfície desse metal. Análises posteriores da superfície destes materiais por microscopia poderão fornecer informações em relação ao carbono formado e às características da partícula de Co após o teste de estabilidade.

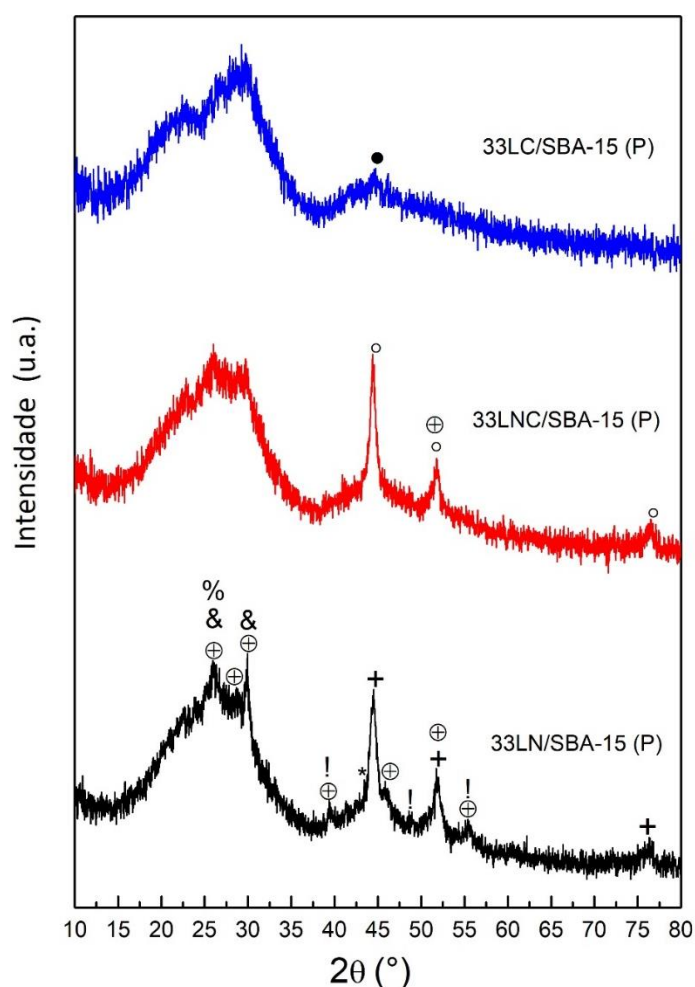


Figura 67 – Difratomogramas obtidos para os catalisadores 33LN/SBA-15 (C), 33LNC/SBA-15 (P) e 33LC/SBA-15 (P), após o teste de estabilidade. Os picos indicados são relativos às fases: (+) Ni JCPDS 4-850, (o) Ni-Co, (•) Co JCPDS 15-806, (*) NiO JCPDS 47-1049, (⊕) La₂O₃ JCPDS 5-602, (⊗) La₂O₂CO₃ JCPDS 37-804, (!) La(OH)₃ JCPDS 36-1481 e (%) Carbono (C) JCPDS 3-401.

As estimativas de tamanho de cristalito das partículas monometálicas e bimetálicas após o teste de estabilidade foram realizadas aplicando a equação de Scherrer e estão apresentadas na Tabela 28. Para o catalisador monometálico de Co não foi possível estimar o tamanho de cristalito em razão da baixa intensidade de seu pico que, associada ao caráter amorfo do suporte, torna ainda mais imprecisa a determinação dos valores.

Tabela 28 – Tamanho de cristalito estimado para as partículas monometálicas e bimetálicas após teste de estabilidade.

Catalisador	(hkl)	2 θ (°)	FWHM(°)	L _{hkl} (nm)
33LN/SBA-15 (P)	(111)	44,5	1,30	6,6
33LNC/SBA-15 (P)	(111)	44,4	1,32	6,5
33LC/SBA-15 (P)	-	-	-	-

L_{hkl} = tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer para o plano cristalográfico (h k l) cujo pico se localiza em 2 θ e tem largura a meia altura representada por FWHM.

O tamanho de cristalito da partícula monometálica de Ni foi maior que o da bimetálica de Ni-Co, o que sugere uma maior habilidade anti-sinterização para o catalisador bimetálico. No entanto, como não foi realizado o DRX das amostras reduzidas, de modo a permitir a estimativa do tamanho de cristalito da partícula metálica antes do início da reação, não é possível estabelecer o grau de relevância da sinterização das partículas metálicas no processo de desativação do catalisador. Em estudos reportados na literatura com catalisadores de Ni e/ou Co derivados de perovskitas e aplicados à reforma a vapor do etanol, não foram observadas mudanças significativas no tamanho de cristalito da partícula metálica durante os testes reacionais (ZHAO et al., 2016; MARINHO et al., 2016).

Para quantificar a formação de carbono, os catalisadores foram caracterizados por análise termogravimétrica (ATG). Os termogramas com as perdas de massa são apresentados na Figura 68.

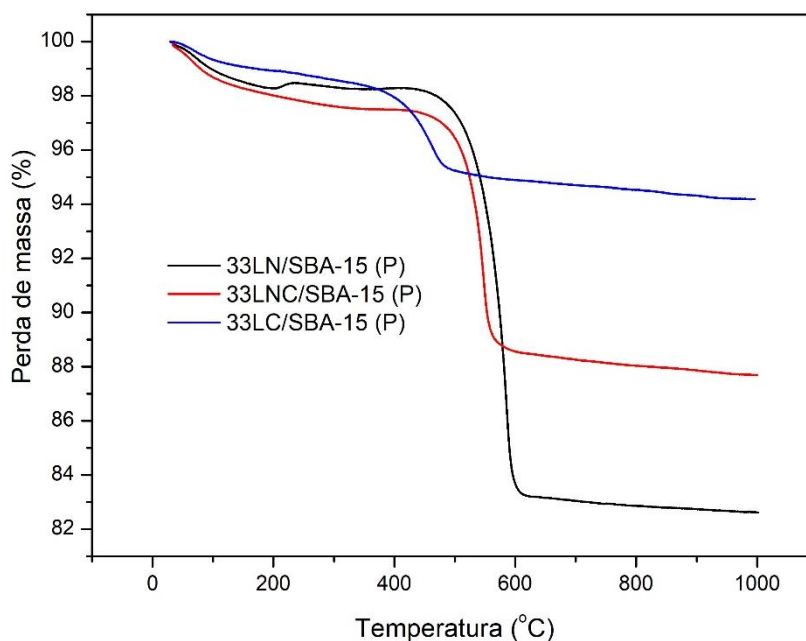


Figura 68 – Termogramas das amostras após teste de estabilidade em 550°C por 5 horas.

Com o aumento do conteúdo de Co, a deposição de carbono diminui, o que justifica a maior estabilidade apresentada pelos materiais com maior proporção desse metal durante as 5 horas de reação. A taxa de formação de carbono para os catalisadores é apresentada na Tabela 29.

Tabela 29 – Taxa de formação de carbono para os catalisadores durante RVE.

Catalisador	Taxa de formação de carbono ($\text{mg}_{\text{carbono}} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)
33LN/SBA-15 (P)	0,0421
33LNC/SBA-15 (P)	0,0281
33LC/SBA-15 (P)	0,0124

Os resultados apresentados na Tabela 29 estão de acordo com dados da literatura, que mostram maior tendência a formação de carbono em catalisadores baseados em Ni durante processos de reforma a vapor (WANG et al., 2014; LIU et al., 2015). Isso pode indicar sua menor capacidade de ativação da H_2O e, portanto, menor habilidade para oxidar espécies CH_x e C. Além disso, como a atividade para a quebra da ligação C-C é menor em sítios metálicos de Co, uma relação de equilíbrio é melhor estabelecida entre a formação e a taxa de dessorção

das espécies CH_x . Essas espécies são precursoras da formação de carbono sobre a superfície do metal, já que podem rapidamente serem desidrogenadas (DE LIMA et al., 2008).

Os perfis de DTG, obtidos para cada um dos catalisadores após teste de estabilidade, são apresentados na Figura 69. Um deslocamento dos picos para menores temperaturas é observado com o aumento do conteúdo de Co. De acordo com LIU et al. (2015), o carbono pode ser classificado em dois tipos, o amorfo, que é polimérico, sendo também denominado de coque e o filamentosos, que se encontra na forma nanofibras ou nanotubos. É reportado na literatura que o carbono amorfo sofre combustão em menores temperaturas, em torno de 480°C , e o filamentosos em maiores temperaturas, em torno de 530°C (LIU et al., 2015; MARINHO et al., 2016).

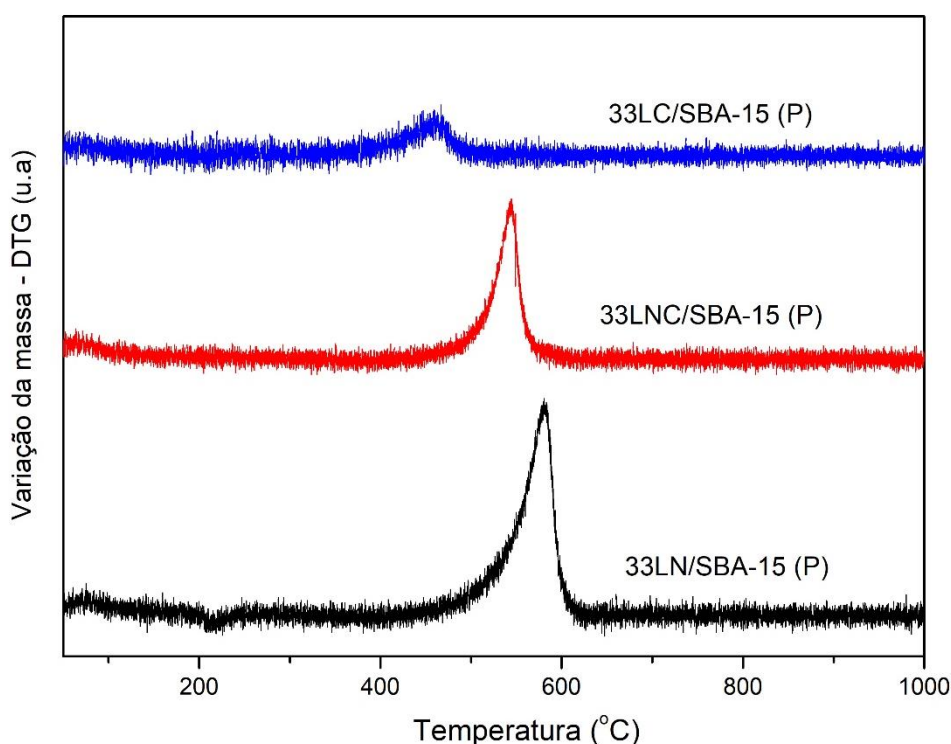


Figura 69 – DTG's das amostras após teste de estabilidade em 550°C por 5 horas.

Com base nestas informações, infere-se que nos catalisadores de Co o carbono formado é predominantemente do tipo amorfo e nos catalisadores de Ni, do tipo filamentosos. A formação de depósitos de carbono amorfo é uma forma mais severa de desativação, pois promove o encapsulamento da partícula metálica e a consequente perda de sítios ativos, ao contrário do carbono filamentosos, que se forma sob partícula metálica, na interface com o suporte. Um teste de estabilidade de maior duração pode mostrar a relação entre taxa de formação de carbono e o tipo de carbono formado na perda de atividade do catalisador.

5.5. Comparação do desempenho dos catalisadores de Ni obtidos das perovskitas suportadas 33LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15 (P) com aquele obtido da perovskita mássica LN

Nas seções anteriores, o rendimento dos produtos gasosos obtidos com as perovskitas mássica LN e suportadas 33LN/SBA-15 (P) e 60LN/SBA-15 (P) foi apresentado, sendo assim na Figura 70 é reportada a análise comparativa entre esses materiais com relação apenas ao rendimento de H₂.

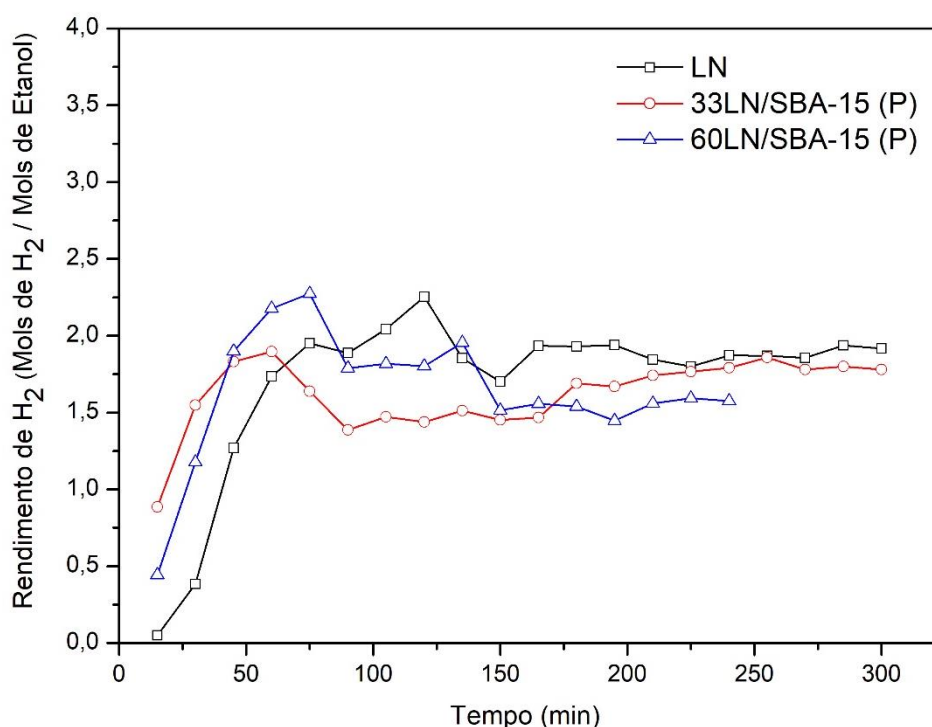


Figura 70 – Rendimento de H₂ por mol de etanol alimentado no sistema para os catalisadores 33LN/SBA-15 (P), 60LN/SBA-15 (P) e LN.

O rendimento de H₂ maior para o catalisador de 33LN/SBA-15 (P) pode estar associado a maior taxa inicial de reação, que tem relação com a dispersão da fase ativa sobre o suporte. No trabalho de RABELO-NETO et al. (2018), o desempenho de catalisadores de Ni obtidos de LaNiO₃, LaNiO₃/Al₂O₃ e LaNiO₃/CeSiO₂ foi avaliado na reforma seca do metano e os ensaios catalíticos mostraram maior taxa inicial de reação para os catalisadores suportados em razão da maior dispersão metálica obtida para esses materiais. Após cerca de 1 hora de reação, a análise da Figura 70 permite verificar que o rendimento de H₂ foi similar com a perovskita mássica LN e a perovskita suportada 60LN/SBA-15 (P), no entanto, sua atividade foi reduzida em razão da sinterização das partículas metálicas, conforme sugerem os resultados. O contrário do

observado com a 33LN/SBA-15 (P) que após aproximadamente 3 horas de reação passou a apresentar rendimento muito próximo ao obtido para LN.

Na Tabela 30, são apresentadas a conversão, a seletividade média para os produtos gasosos e a razão molar média CO_2/CO obtidas dos dados analisados durante todo o teste catalítico para esses materiais.

Tabela 30 – Performance dos catalisadores 33LN/SBA-15 (P), 60LN/SBA-15 (P) e LN baseada na média dos dados obtidos durante o período de reação.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)						Razão CO_2/CO
		H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	
33LN/SBA-15 (P)	91,9	62,4	10,7	7,36	19,5	0	0,0886	2,65
60LN/SBA-15 (P)	94,9	62,4	10,7	7,37	19,5	0	0,0148	2,65
LN	94,5	62,9	10,5	8,8	17,7	0,0501	0,0132	2,01

Pela Tabela 30, verifica-se que a atividade e seletividade desses materiais, em termos médios, são similares. No entanto, ao analisar os termogramas obtidos para esse catalisadores após o ensaio catalítico, apresentados na Figura 71, verifica-se diferença significativa na formação de carbono, conforme mostra a Tabela 31.

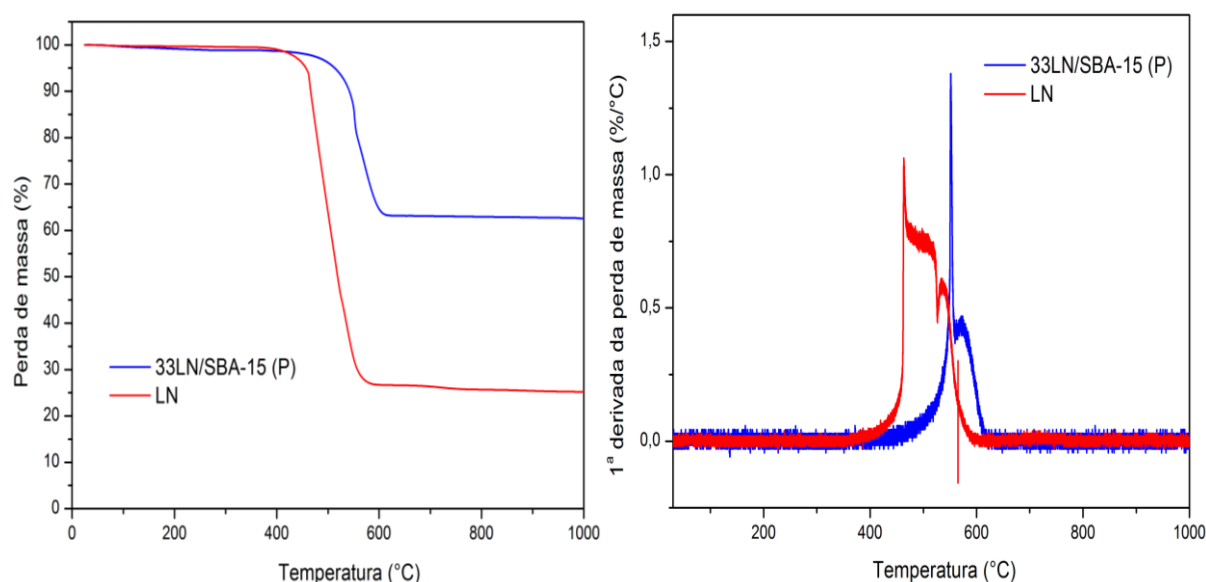


Figura 71 – Perda de massa (%) e 1ª derivada da perda de massa (%/°C) para 33LN/SBA-15 (P) e LN.

Tabela 31 – Taxa de formação de carbono para os catalisadores.

Catalisador	Taxa de formação de carbono (mg_{carbono} mg_{cat}⁻¹ h⁻¹)
33LN/SBA-15 (P)	0,109
60LN/SBA-15 (P)	0,0903
LN	0,539

No trabalho de MARINHO et al. (2016), também foi reportada menor conversão inicial para o catalisador obtido da perovskita LaNiO₃ suportada em CeSiO₂ quando comparado àquele obtido da perovskita mássica LaNiO₃. No entanto, a taxa de formação de carbono foi cerca de 5 vezes menor para o catalisador suportado. Esse resultado pode estar associado ao aumento na razão CO₂/CO, que indica um favorecimento para a reação de deslocamento gás-água, para os catalisadores suportados, e também sugere ter relação com o menor tamanho de cristalito obtido para os materiais suportados em razão da dispersão no suporte de alta área específica. Segundo ZANCHET et al. (2015) e MARINHO et al. (2016), o tamanho de partícula influencia no mecanismo reacional e no processo de formação de carbono, sendo mais difícil desse processo iniciar em partículas metálicas menores.

Os resultados de atividade catalítica desses materiais mostram a dificuldade encontrada para a definição de condições reacionais que permitam comparar catalisadores obtidos de perovskitas suportadas e mássicas. Assim como no estudo citado anteriormente, neste trabalho também foram utilizadas massas distintas nos testes catalíticos realizados com os materiais suportados e não suportados, no intuito de manter a mesma quantidade de níquel. Entretanto, isso levou a diferentes relações massa de catalisador/fluxo de alimentação (W/F) e também a leitos catalíticos de alturas diferentes. Dessa forma, diferenças na difusão de massa e calor entre esses dois sistemas, podem interferir nos resultados de comparação.

6. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos foi possível obter as seguintes conclusões:

- A síntese de perovskitas sobre SBA-15 a partir de impregnação baseada no método de Pechini modificado mostrou menor tendência à formação de fases secundárias e o catalisador de Ni obtido da redução desse material apresentou maior atividade e rendimento para produção de H₂ quando comparado aquele obtido pelo método do citrato amorfo. A partir desse método, foram preparados materiais com diferentes proporções de perovskita sobre o suporte e perovskitas mássicas;
- O aumento da proporção de fase perovskita sobre o suporte não contribuiu para a obtenção de maiores valores de conversão e apresenta menor estabilidade durante a reação em consequência da menor dispersão para a fase ativa que está relacionada ao maior tamanho de cristalito estimado para a estrutura precursora;
- A introdução de Co no sítio B da estrutura da perovskita leva à redução da formação de fases secundárias, em razão da maior estabilidade que perovskita com a inserção desse cátion na sua rede cristalina passa a apresentar. Os catalisadores com Ni-Co e Co exibiram menor atividade para a reação, porém a taxa de formação de carbono diminuiu, em razão da menor atividade do Co na quebra da ligação C-C e de sua maior habilidade para a ativação da água;
- A comparação do desempenho dos catalisadores suportados com o daqueles sintetizados a partir de perovskitas mássicas, mostrou aumento da atividade catalítica e redução da formação de carbono nos materiais suportados em SBA-15, em razão do aumento da superfície ativa.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar quimissorção de H₂ ou DTP-H₂ para verificar a dispersão e área metálica;
- Acompanhar a redução dos materiais por DRX *in situ* em feixe de luz síncroton, de modo a permitir confirmar a associação de cada pico do perfil de RTP-H₂ ao mecanismo de redução proposto neste trabalho e também identificar a presença de partículas segregadas bem dispersas;
- Verificar mudanças na estrutura dos materiais e no tamanho de cristalito das partículas metálicas durante a reação de reforma por DRX *in situ*;
- Através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) verificar o tipo/morfologia do carbono depositado sobre as superfícies dos catalisadores de Ni, Ni-Co e Co após reação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATTA, N. F.; GALAL, A.; EKRAM, H. Perovskite Nanomaterials—Synthesis, Characterization, and Applications. In: **Perovskite Materials-Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications**. [s.l.] InTech, 2016.

AUPRÊTRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. **Catalysis Communications**, v. 3, n. 6, p. 263–267, 2002.

BOELLAARD, E. et al. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts: III. Morphology. **Journal of Catalysis**, v. 96, n. 2, p. 481–490, 1985.

CALLES, J. A.; CARRERO, A.; VIZCAÍNO, A. J. Microporous and Mesoporous Materials Ce and La modification of mesoporous Cu – Ni / SBA-15 catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, n. 1–3, p. 200–207, 2009.

CAMARGO, J. C. O Etanol como Fonte de Hidrogênio para Células a Combustível na Geração Distribuída de Energia Elétrica O Etanol como Fonte de Hidrogênio para Células a Combustível na Geração Distribuída de Energia Elétric. 2004.

CGEE. Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários. p. 1–68, 2010.

CHEN, H. et al. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 1, p. 333–339, 2010a.

CHEN, H. et al. Efficient and stable oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production : Effect of in situ dispersion of Ir over Ir / La₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 269, n. 2, p. 281–290, 2010b.

CHEN, L. et al. Support and alloy effects on activity and product selectivity for ethanol steam reforming over supported nickel cobalt catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 21, p. 16321–16332, 2012.

DA SILVA VERAS, T.; MOZER, T. S.; DA SILVA CÉSAR, A. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. **International journal of hydrogen energy**, v. 42, n. 4, p. 2018–2033, 2017.

DE ARAUJO, G. C. et al. Characterization of precursors and reactivity of LaNi_{1-x}Co_xO₃ for the partial oxidation of methane. **Catalysis today**, v. 107, p. 906–912, 2005.

DE LIMA, R. K. C. et al. High specific surface area LaFeCo perovskites—Synthesis by nanocasting and catalytic behavior in the reduction of NO with CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 3–4, p. 441–450, 2009.

DE LIMA, S. M. et al. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 2, p. 356–368, 2008.

DE LIMA, S. M. et al. Evaluation of the performance of Ni/La₂O₃ catalyst prepared from LaNiO₃ perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 377, n. 1, p. 181–190, 2010.

DE LIMA, S. M. et al. Hydrogen production through oxidative steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts derived from $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ perovskite-type oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 121, p. 1–9, 2012.

DEMIRBAS, A. Future hydrogen economy and policy. **Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy**, v. 12, n. 2, p. 172–181, 2017.

DUAN, Q. et al. Partial oxidation of methane over Ni based catalyst derived from order mesoporous LaNiO_3 perovskite prepared by modified nanocasting method. **Fuel**, v. 193, p. 112–118, 2017.

DUTTA, S. Journal of Industrial and Engineering Chemistry A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1148–1156, 2014.

energy statistics. 2017.

FATSIKOSTAS, A. N.; KONARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis Today**, v. 75, n. 1–4, p. 145–155, 2002.

FRUSTERI, F. et al. H_2 production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 10, p. 611–615, 2004.

GALLEGO, G. S. et al. Dry reforming of methane over $\text{LaNi}_{1-y}\text{ByO}_{3\pm\delta}$ (B= Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1–2, p. 251–258, 2008.

GARCIA, P. R. DE A. F. Síntese e análise da sílica mesoporosa SBA-15 para incorporação de moléculas. 2015.

GOLDWASSER, M. R. et al. Combined methane reforming in presence of CO_2 and O_2 over $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors. **Catalysis Today**, v. 107, p. 106–113, 2005.

GRECCO, S. DE T. F.; RANGEL, M. DO C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.

HARGREAVES, J. S. J. Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. **Catalysis, Structure & Reactivity**, v. 2, n. 1–4, p. 33–37, 2016.

KAKIHANA, M. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 7–55, 1996.

KARIM, A. M. et al. A comparative study between Co and Rh for steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, n. 3–4, p. 441–448, 2010.

KIM, T. et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Catalytic conversion of syngas to higher alcohols over mesoporous perovskite catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, p. 196–205, 2017.

KOCK, A. J. H. M. et al. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts: II.

Mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 96, n. 2, p. 468–480, 1985.

LAW, Y. T. et al. Journal of Molecular Catalysis A : Chemical A comparative study of ethanol reactivity over Ni , Co and NiCo-ZnO model catalysts. “**Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**”, v. 381, p. 89–98, 2014.

LI, D. et al. Applied Catalysis B : Environmental Ceria-promoted Ni / SBA-15 catalysts for ethanol steam reforming with enhanced activity and resistance to deactivation. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, v. 176–177, p. 532–541, 2015.

LI, S. et al. Loading Ni/La₂O₃ on SiO₂ for CO methanation from syngas. **Catalysis Today**, v. 297, p. 298–307, 2017.

LI, S.; GONG, J. Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions. **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 21, p. 7245–56, 2014.

LIGURAS, D. K.; KONARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, n. 4, p. 345–354, 2003.

LIN, J. et al. Multifunctional oxide optical materials via the versatile pechini-type sol– gel process: synthesis and characteristics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 16, p. 5835–5845, 2007.

LIU, F. et al. Nano bimetallic alloy of Ni–Co obtained from LaCo_xNi_{1–x}O₃ and its catalytic performance for steam reforming of ethanol. **RSC Advances**, v. 5, n. 22, p. 16837–16846, 2015.

LIU, J. et al. Catalysis Science & Technology. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 3449–3456, 2016.

LV, X. et al. Short Communication A highly dispersed nickel supported catalyst for dry reforming of methane. **CATCOM**, v. 20, p. 6–11, 2012.

MARINHO, A. L. A. et al. Steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts obtained from LaNiO₃ and LaNiO₃/CeSiO₂ perovskite-type oxides for the production of hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v. 520, p. 53–64, 2016.

MATTOS, L. V. et al. Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 7, p. 4094–4123, 2012.

NAIR, M. M.; KALIAGUINE, S.; KLEITZ, F. Nanocast LaNiO₃ perovskites as precursors for the preparation of coke-resistant dry reforming catalysts. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 11, p. 3837–3846, 2014.

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 & Technology**, v. 6, n. 4, p. 1173–1186, 2016.

PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981–2018, 2001.

PENG, Z. et al. High-resolution in situ and ex situ TEM studies on graphene formation and growth on Pt nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v. 286, p. 22–29, 2012.

Produção Brasileira de Etanol. v. 18, p. 2017, 2017.

QIU, S.-B. et al. Preparation of Highly Dispersed Co/SiO₂ Catalyst Using Ethylene Glycol and Its Application in Vapor-Phase Hydrogenolysis of Ethyl Lactate to 1, 2-Propanediol. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 32, n. 6, p. 1511–1518, 2016.

QUINELATO, A. L. et al. Synthesis and sintering of ZrO₂-CeO₂ powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 15, p. 3825–3830, 2001.

RABELO-NETO, R. C. et al. CO₂ reforming of methane over supported LaNiO₃ perovskite-type oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 349–361, 2018.

RABENSTEIN, G.; HACKER, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 2, p. 1293–1304, 2008.

RESINI, C. et al. Ytria-stabilized zirconia (YSZ) supported Ni–Co alloys (precursor of SOFC anodes) as catalysts for the steam reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 14, p. 3728–3735, 2008.

RIBEIRO, R. U. et al. Colloidal Co nanoparticles supported on SiO₂: Synthesis, characterization and catalytic properties for steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, n. 3–4, p. 670–678, 2009.

RIVAS, I. et al. Perovskite-type oxides in methane dry reforming: Effect of their incorporation into a mesoporous SBA-15 silica-host. **Catalysis Today**, v. 149, n. 3–4, p. 388–393, 2010.

ROYER, S. et al. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality. **Chemical reviews**, v. 114, n. 20, p. 10292–10368, 2014.

SILVA, C. R. B. et al. Partial oxidation of methane over Ni–Co perovskite catalysts. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 7, p. 665–668, 2011.

SONG, H.; OZKAN, U. S. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts : Role of oxygen mobility. **Journal of Catalysis**, v. 261, n. 1, p. 66–74, 2009.

TONIOLO, F. S. Óxidos mistos do tipo perovskita para a geração de gás de síntese. **UFRJ. Tese de Doutorado**, 2010.

TONIOLO, F. S.; SCHMAL, M. Improvement of catalytic performance of perovskites by partial substitution of cations and supporting on high surface area materials. In: **Perovskite Materials-Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications**. [s.l.] InTech, 2016.

VALDERRAMA, G.; KIENNEMANN, A.; GOLDWASSER, M. R. Dry reforming of CH₄ over solid solutions of LaNi_{1-x}Co_xO₃. **Catalysis Today**, v. 133, p. 142–148, 2008.

WANG, N. et al. A comparison study on methane dry reforming with carbon dioxide over LaNiO₃ perovskite catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41 and silica carrier. **Catalysis Today**, v. 212, p. 98–107, 2013.

WANG, Z. et al. ScienceDirect Co e Ni bimetal catalyst supported on perovskite-type oxide for steam reforming of ethanol to produce hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 5644–5652, 2014.

XIAO, P. et al. Effect of textural structure on the catalytic performance of LaCoO₃ for CO oxidation. **ChemCatChem**, v. 6, n. 6, p. 1774–1781, 2014.

YI, N. et al. Nanocrystalline LaCoO₃ perovskite particles confined in SBA-15 silica as a new efficient catalyst for hydrocarbon oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 230, n. 1, p. 249–253, 2005.

ZANCHET, D. et al. Toward understanding metal-catalyzed ethanol reforming. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 6, p. 3841–3863, 2015.

ZHANG, J. et al. Applied Catalysis B : Environmental Facile synthesis of highly active LaCoO₃ / MgO composite perovskite via simultaneous co-precipitation in supercritical water. **“Applied Catalysis B, Environmental”**, v. 126, p. 231–238, 2012.

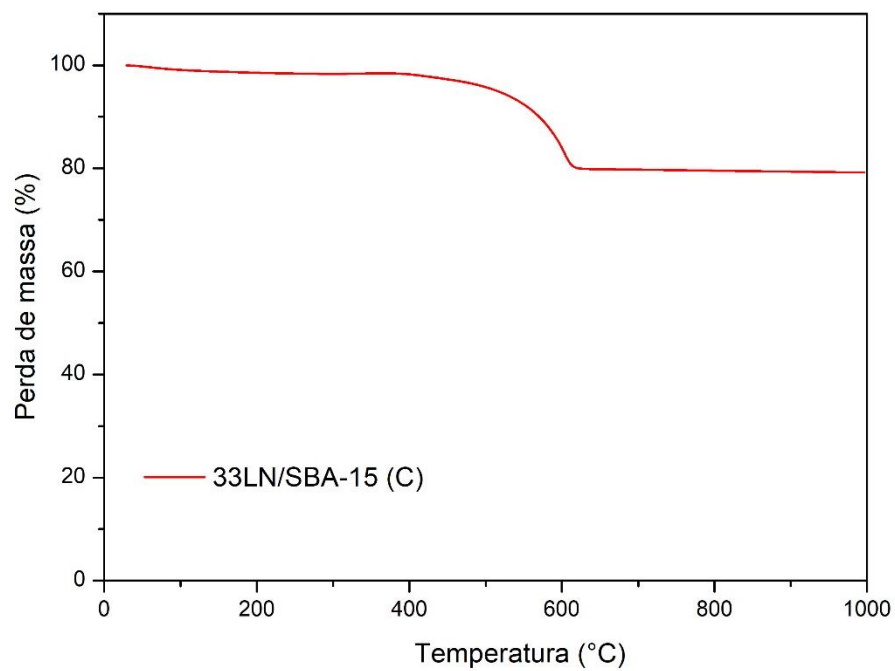
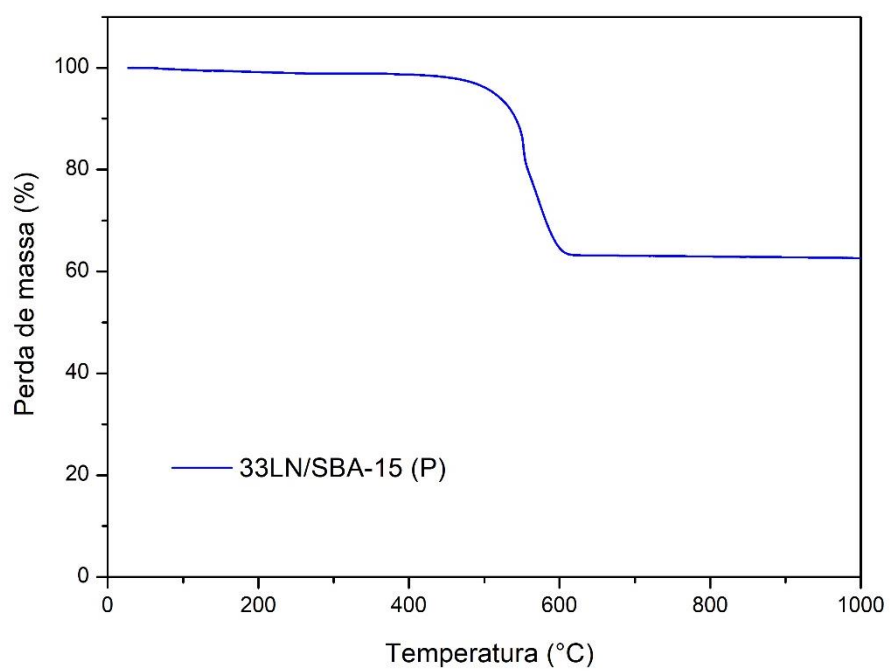
ZHAO, D. et al. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered , Hydrothermally Stable , Mesoporous Silica Structures. v. 7863, n. 5, p. 6024–6036, 1998a.

ZHAO, D. et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. v. 279, n. January, 1998b.

ZHAO, L. et al. Applied Catalysis B : Environmental Ni-Co alloy catalyst from LaNi_{1-x}Co_xO₃ perovskite supported on zirconia for steam reforming of ethanol. **“Applied Catalysis B, Environmental”**, v. 187, p. 19–29, 2016.

ZHU, J. et al. Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. **Acs Catalysis**, v. 4, n. 9, p. 2917–2940, 2014.

APÊNDICE A – Termogramas

**Figura 72** – Perda de massa (%) para 33LN/SBA-15 (C).**Figura 73** – Perda de massa (%) para 33LN/SBA-15 (P).

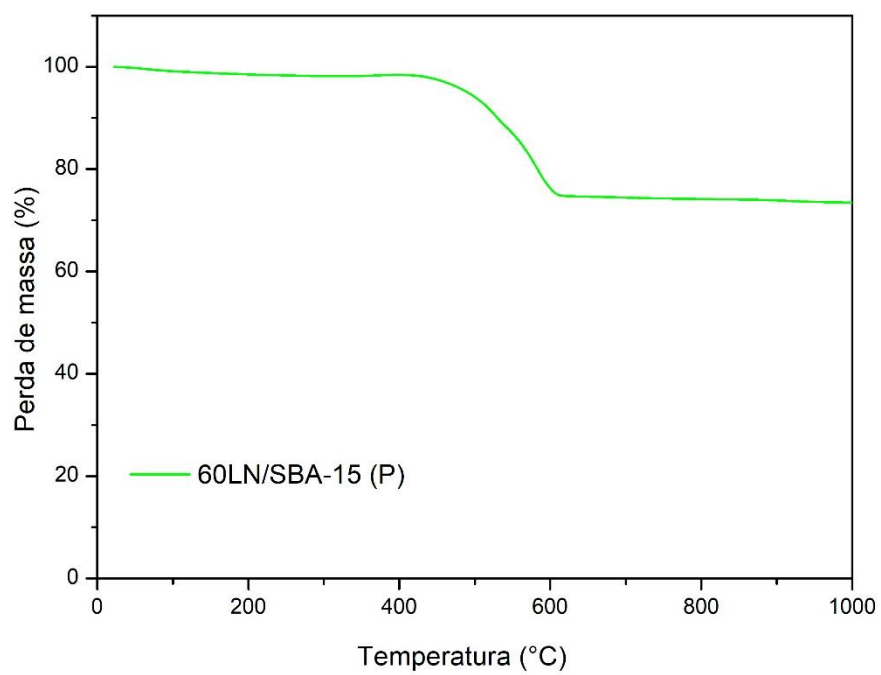


Figura 74 – Perda de massa (%) para 60LN/SBA-15 (P).

