

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

**CATALISADORES À BASE DE Ni/(CeZr)O₂/MgAl₂O₄ E Ni/(X₂O₃+ZrO₂)/MgAl₂O₄
(X=La, Sm E Y) APLICADOS À TRI-REFORMA DO METANO VISANDO
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE**

ANANDA VALLEZI PALADINO LINO

SÃO CARLOS-SP

2019

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

**CATALISADORES À BASE DE Ni/(CeZr)O₂/MgAl₂O₄ E Ni/(X₂O₃+ZrO₂)/MgAl₂O₄
(X=La, Sm E Y) APLICADOS À TRI-REFORMA DO METANO VISANDO
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos básicos para obtenção do Título de Doutora em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Mansur Assaf

SÃO CARLOS-SP

2019

Vallezi Paladino Lino, Ananda

CATALISADORES À BASE DE Ni/(CeZr)O₂/MgAl₂O₄ E Ni/(X₂O₃+ZrO₂)/MgAl₂O₄ (X=La, Sm E Y) APLICADOS À TRI-REFORMA DO METANO VISANDO PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE / Ananda Vallezi Paladino Lino. -- 2019.

173 f. : 30 cm.

Tese (doutorado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador: José Mansur Assaf

Banca examinadora: João Batista Oliveira dos Santos, Cristiane Barbieri Rodella, Joelmir Augusto Costa Dias, Elisabete Moreira Assaf

Bibliografia

1. Reforma do Metano. 2. Gás de Síntese. 3. Aluminato de Magnésio. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.


Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE ANANDA VALEZZI PALADINO LINO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 26 DE MARÇO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf
Orientador, UFSCar



João Batista Oliveira dos Santos
UFSCar



Cristiane Barbieri Rodella
LNLS



Joelmir Augusto Costa Dias
PETROBRAS



Elisabete Moreira Assaf
USP

Este trabalho é dedicado aos meus avós (*in memoriam*), Cecílio Paladino e Antonia Valesi Paladino.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida.

À minha mãe, Maria Regina, pelo seu amor incondicional, pelo seu apoio e paciência, e por ser meu alicerce.

À minha tia, Maria Cristina, por todo o seu amor, dedicação e preocupação.

Aos meus avós (em memória), Cecílio e Antônia, pela infinita sabedoria.

Ao professor Dr. Mansur, pela orientação, sabedoria e conhecimento transmitido durante meu mestrado e doutorado.

À professora Dra. Elisabete, por permitir a utilização da linha reacional do laboratório de catálise do IQSC para realização dos ensaios catalíticos.

Ao convênio entre a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento e apoio institucional desta pesquisa, através do processo n° 2014/25972-8. Também ao Research Centre for Gas Innovation (RCGI, processo n° 2014/50279-4).

À minha amiga Geisa, companheira de “gordices”.

Aos amigos do grupo de pesquisa, em especial a Adriana, Tiago, Isa Carolina, Eduarda (Duda), Cássia e Alisson, pelo companheirismo e empatia.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPG-EQ) e ao Laboratório de Catálise da UFSCar (LabCat) pela infraestrutura.

Ao professor Dr. João Batista e à Dra. Cristiane Rodella, os quais participaram também da minha qualificação, contribuindo para este trabalho.

Ao professor Dr. Valmor Mastelaro, e a sua aluna, Nathaly Colmenares, pela realização e tratamento de dados de XPS no IFSC da USP.

Ao professor Dr. Ernesto, e ao seu aluno, Sérgio, por prestarem auxílio na realização de algumas análises de TPR-H₂ quando o equipamento do laboratório de catálise apresentou problemas.

Ao Dr. Joelmir Costa Dias pela participação na banca da defesa.

Ao Dr. Wagner Correr e ao Dr. Bruno Lima, pelas análises de espectroscopia Raman no IFSC da USP.

Ao professor Dr. Everaldo, pela simulação dos dados termodinâmicos.

Aos técnicos do laboratório, Dra. Alexandra e Rômulo, e da oficina, Oscar e Samuel, e também à técnica do laboratório de catálise do IQSC, Dra. Alessandra, pela disponibilidade em ajudar.

A todos que contribuíram de alguma forma para este trabalho.

*“Todos esses que aí estão atravancando o meu
caminho,
Eles passarão...
Eu passarinho!”*

(Poeminho Do Contra, Mário Quintana)

RESUMO

A Reforma Tripla do Metano ou Tri-Reforma do Metano (TRM) combina as reações de Reforma a Vapor (RVM) e Reforma a Seco do Metano (RSM), acopladas à Oxidação Parcial do Metano (OPM). A preparação de catalisadores de níquel suportados em espinélio $MgAl_2O_4$ e o efeito da adição de zircônia e de zircônia associada aos lantanídeos, como Ce, La e Sm, e Y, ao aluminato de magnésio, foram estudados na TRM. O $MgAl_2O_4$ foi sintetizado por coprecipitação, adicionando o copolímero Pluronic P123[®] ao meio reacional, resultando no aumento da sua área superficial específica e volume de poros. O óxido de zircônio e os demais elementos a ele associados foram inseridos no suporte por impregnação incipiente e o teor de aditivos foi calculado considerando o grau de recobrimento em monocamada na superfície do $MgAl_2O_4$. O níquel também foi inserido por impregnação incipiente, tal que sua concentração no catalisador fosse 10% m/m. Os catalisadores foram caracterizados por DRX com Refinamento de Rietveld, área B.E.T. e volume de poros, H_2 -TPR, H_2 -TPD, CO_2 -TPD, XPD (X-ray Powder Diffraction) e XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) *in situ* e avaliados durante a TRM a 750°C. Os catalisadores que apresentaram menor deposição de coque a 750°C também foram avaliados a 650°C, com intuito de verificar o efeito da temperatura reacional. Dentre os aditivos, a zircônia associada ao Ce provocou aumento da dispersão metálica, resultando na diminuição da deposição de carbono. Embora o catalisador contendo apenas zircônia suportada tenha mostrado a menor deposição de coque, a presença da zircônia juntamente com o Ce no suporte $MgAl_2O_4$ propiciou maiores rendimentos médios dos produtos, H_2 e CO, 68% e 63%, respectivamente, a 750°C. Assim, estudou-se o efeito da proporção molar Ce/Zr nos catalisadores. Foram preparados catalisadores com proporções molares Ce/Zr= 1, Ce/Zr= 4 e Zr/Ce=0, caracterizados e avaliados na TRM. Realizaram-se também estudos das variáveis operacionais, como a velocidade espacial (GHSV) e a composição da alimentação utilizando o catalisador com razão molar Ce/Zr=4, uma vez que sua basicidade foi essencialmente proveniente de sítios básicos de até moderada força básica, os quais contribuem para minimizar a coqueificação. Considerando que as conversões foram maximizadas ao diminuir o GHSV (77% CH_4 e 52% CO_2), escolheu-se trabalhar na velocidade espacial equivalente a 2,95 mol.g⁻¹.h⁻¹ para estudar o efeito da variação das razões O_2/CO_2 e H_2O/CO_2 na alimentação. Dentre as proporções O_2/CO_2 estudadas, o valor correspondente a 0,17 é considerado adequado, uma vez que a conversão do CO_2 esteve próxima a 60%, enquanto a razão $H_2/CO = 1,75$. O aumento da razão O_2/CO_2 de 0 para 1,5 diminuiu em 30 vezes a

deposição de coque, ao passo que ao variar a razão H_2O/CO_2 de 0 para 1,4 reduziu apenas 8 vezes. Logo, o incremento de ar na alimentação contribuiu mais efetivamente que a adição H_2O para diminuir a deposição de carbono. A microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia Raman mostraram que o carbono formado pode ser considerado como filamentosos e com baixo grau de grafitização, o que facilita a gaseificação nas condições reacionais.

Palavras-chave: Reforma do Metano. Gás de Síntese. Hidrogênio. Aluminato de Magnésio.

ABSTRACT

The Methane Tri-Reforming (MTR) is a combination of Methane Dry Reforming (MDR) and Methane Steam Reforming (MSR) coupled with the Partial Oxidation of Methane (POM). In the present work, nickel catalysts supported on MgAl_2O_4 spinel and the effect of the zirconia and zirconia associated to Ce, La, Sm and Y incorporation to this supported were evaluated on the MTR. The MgAl_2O_4 was prepared by Pluronic P123[®] assisted coprecipitation, which resulted in an increment in the specific surface area and pore volume. Zirconium oxide and the elements associated were incorporated in the spinel structure by the incipient impregnation technique. The concentration of such additives in the support was estimated considering the monolayer coverage on the MgAl_2O_4 surface. The Ni was also incorporated by incipient impregnation technique in a nominal concentration of 10% wt. The fresh catalysts were characterized using *ex situ* proceedings like XRD with Rietveld Refinement, N_2 adsorption to determine textural properties, H_2 -TPR, H_2 -TPD, CO_2 -TPD, and *in situ* characterizations like XPD (X-ray Powder Diffraction) and XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). The catalysts were evaluated in MTR at 750°C. The catalysts which featured the lowest amounts of carbon deposited during reaction at 750°C were also evaluated at 650°C, aiming to verify the temperature effect on the catalytic performance. Among all the catalysts, the Ce-Zr catalyst increased the metallic dispersion, which allowed the decrease of the carbon deposition compared to non-promoted catalyst. Despite the catalyst with Zr supported on the MgAl_2O_4 had shown the lowest coke deposition, the incorporation of Zr associated to Ce led to highest products yields, H_2 and CO, 68% and 63%, respectively. Thus, it was also studied the effect of varying the Ce/Zr molar ratio in the catalysts supports, with molar ratios of Ce/Zr= 1, Ce/Zr= 4 and Zr/Ce=0. They were characterized and evaluated in MTR at 750°C. Operational studies were executed using the catalysts with the Ce/Zr = 4, changing the spatial velocity (GHSV) and the feed composition. This catalyst was selected for such studies once its basicity was mainly from basic sites up to moderate strength, which contribute to minimize the coke deposition. Once the conversions increased as the spatial velocity diminished, the feed composition studies (effect of O_2/CO_2 and $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ratios) were evaluated using the $\text{GHSV} = 2.95 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. The $\text{O}_2/\text{CO}_2 = 0.17$ was considered more adequate, once the CO_2 conversion was kept at around 60%, while the H_2/CO ratio was close to 1.75. Increasing the O_2/CO_2 ratio from 0 to 1.5, the coke deposition decreased about 30 times, while varying the $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ratio from 0 to 1.4 decreased the carbon content about 8 times. Thus, the air increment in the feed stream contributed more effectively to diminish the

carbon production than the H₂O addition. The scanning electron microscopy and Raman spectroscopy, used to characterize the coke produced along the reactions showed that the carbon seems as filamentous, presenting a small graphitization degree, which demonstrates that it can be gasified under the reaction conditions.

Keywords: Methane Reforming. Synthesis gas. Hydrogen. Magnesium Aluminate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aplicações do H ₂ e do gás de síntese obtidos através da reforma do CH ₄	23
Figura 2: Efeito da temperatura da reação sobre as conversões do CH ₄ e CO ₂ e proporção H ₂ /CO. Catalisador: Ni/SiO ₂ ; CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ :He = 1:0,5:0,5:0,1:0,4 (CH ₄ =25 mL.min ⁻¹).....	27
Figura 3: Efeito da razão CH ₄ :O ₂ sobre as conversões do CH ₄ e CO ₂ e proporção H ₂ /CO. Catalisador: Ni/SiO ₂ . CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ :He = 1:0,5:0,5:0-0,5:0-0,5 (CH ₄ =25 mL/minuto). T=750°C.....	28
Figura 4: Efeito da adição de vapor d'água sobre as conversões de CH ₄ e CO ₂ e proporção H ₂ /CO. CH ₄ :CO ₂ :O ₂ :H ₂ O=2:1:0,6:Y. Catalisador 10% wt Ni/SBA. T=800°C.	30
Figura 5: Carbono formado durante a tri-reforma do CH ₄ no equilíbrio termodinâmico	31
Figura 6: Efeito do GHSV sobre o desempenho catalítico durante a tri-reforma do CH ₄ . CH ₄ :CO ₂ :O ₂ :H ₂ O=2:1:0,6:0,6. Catalisador 10% wt Ni/SBA. T=800°C	32
Figura 7: Conversão do CH ₄ durante a TRM. (1) CH ₄ :CO ₂ :O ₂ :H ₂ O=1:0,85:0:0,65; (2) CH ₄ :CO ₂ :O ₂ :H ₂ O=1:0,75:0,35:0,75; (3) CH ₄ :CO ₂ :O ₂ :H ₂ O=1:0,65:0,3:0,75; (4) CH ₄ :CO ₂ :O ₂ :H ₂ O=1:0,7:0,2:0,8; (5) CH ₄ :CO ₂ :O ₂ :H ₂ O=1:0,9:0,25:0,75; (6) CH ₄ :CO ₂ :O ₂ :H ₂ O=1:0,9:0,3:0,7; (7) CH ₄ :CO ₂ :O ₂ :H ₂ O=1:0,55:0,2:1,0; (8) CH ₄ :CO ₂ :O ₂ :H ₂ O=1:0,7:0:0,9	34
Figura 8: TPD-CO ₂ dos catalisadores de Ni suportados em diversos materiais	36
Figura 9: Conversões de CH ₄ e CO ₂ e razão H ₂ /CO no equilíbrio termodinâmico em diversas condições de reforma: (1) CH ₄ : CO ₂ : H ₂ O: O ₂ =1: 1: 0: 0; (2) CH ₄ : CO ₂ : H ₂ O: O ₂ =1: 0,9: 0: 0,2; (3) CH ₄ : CO ₂ : H ₂ O: O ₂ =1: 0,45: 0,45: 0,2; (4) CH ₄ : CO ₂ : H ₂ O: O ₂ =1: 0,3: 0,6: 0,2; (5) CH ₄ : CO ₂ : H ₂ O: O ₂ =1: 0,25: 0,5: 0,5; (6) CH ₄ : CO ₂ : H ₂ O: O ₂ =1: 0: 1: 0	37
Figura 10: Fórmula estrutural do P123 [®]	40
Figura 11: Análise termogravimétrica (ATG) e térmica diferencial (DTA) dos precursores	52
Figura 12: Comparativo entre os DTG's e DTA's dos precursores	53
Figura 13: Espectros de infravermelho dos suportes não calcinados preparados sem e com P123 [®] ...	54
Figura 14: Espectros de infravermelho do MgAl ₂ O ₄ após calcinação	55
Figura 15: Difratoograma de raios-X dos precursores não calcinados preparados com e sem P123 [®] ...	56
Figura 16: Comparativo entre os difratogramas de raios -X dos suportes preparados sem e com P123 [®]	57
Figura 17: Isoterma de adsorção e distribuição do volume de poros do MgAl ₂ O ₄	58
Figura 18: Microscopias eletrônicas de varredura do MgAl ₂ O ₄ após a calcinação	60
Figura 19: Difratoogramas de raios-X dos suportes (a) e catalisadores frescos (b).....	61
Figura 20: Deslocamento da zircônia	64
Figura 21: Refinamento de Rietveld dos suportes	65
Figura 22: Refinamento de Rietveld dos catalisadores frescos.....	66
Figura 23: Fatores de espalhamento do Mg, Ni e Al (radiação do Cu)	67
Figura 24: Espectro RMN do MgAl ₂ O ₄	69
Figura 25: Espetros RMN do A ¹²⁷	70
Figura 26: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (a) e distribuição do volume de poros (b).....	73
Figura 27: H ₂ -TPR dos catalisadores frescos.....	77
Figura 28: Dessorção de H ₂ dos catalisadores	79
Figura 29: Energias de ligação do Mg e do Al nos catalisadores frescos	81
Figura 30: Energias de ligação do Ni 2p _{3/2} nos catalisadores frescos	84
Figura 31: Perfis de CO ₂ -TPD dos catalisadores	86
Figura 32: XPD <i>in situ</i> após ativação dos catalisadores a 750°C.....	88
Figura 33: Conversões de CH ₄ e CO ₂ durante a TRM a 750°C.....	90
Figura 34: Razão CH ₄ /CO ₂ reagido e formação de coque	93
Figura 35: Conversões de CH ₄ e CO ₂ durante a TRM a 650°C	94
Figura 36: Micrografias de varredura dos catalisadores usados na reação a 750°C	97

Figura 37: Micrografias de varredura dos catalisadores antes (a), usados na reação a 750°C (a) e na reação a 650°C.....	98
Figura 38: Espectroscopia Raman dos catalisadores usados durante a TRM a 750°C	99
Figura 39: Curvas de análise de perda de massa diferencial após a TRM a 750°C	100
Figura 40: Espectroscopia Raman dos catalisadores usados na TRM a 650°C	101
Figura 41: Espectros XANES das referências NiO e Ni ⁰	102
Figura 42: Espectros XANES na temperatura ambiente e após redução das amostras NMA, NCZMA e NLZMA.....	103
Figura 43: Espectros XANES após redução e reação das amostras NMA, NCZMA e NLZMA	104
Figura 44: XPD <i>in situ</i> à temperatura ambiente (vermelho), após ativação (azul) e após 2 horas de TRM à 750°C (verde).....	105
Figura 45: Ampliação na região 2θ: 49-53° do catalisador NZMA	106
Figura 46: Difração de raios-X dos suportes (a) e catalisadores frescos (b) variando a proporção Ce/Zr	109
Figura 47: Refinamento de Rietveld dos suportes (a) e catalisadores frescos (b) variando a proporção Ce/Zr	111
Figura 48: Ampliação dos difratogramas de raios-X dos catalisadores frescos na região 2θ= 27-32°	113
Figura 49: Espectros de raios-X <i>in situ</i> coletados após ativação a 750°C.....	114
Figura 50: Espectros de raios-X <i>in situ</i> após 2 hs de reação a 750°C	115
Figura 51: RMN na região do Al variando a razão Ce/Zr	117
Figura 52: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (a) e distribuição dos poros (b) dos suportes e dos catalisadores frescos variando a razão molar Ce/Zr	118
Figura 53: H ₂ -TPR dos suportes	122
Figura 54: H ₂ -TPR dos catalisadores variando a proporção Ce/Zr.....	123
Figura 55: Espectros XANES à temperatura ambiente dos catalisadores variando a proporção Ce/Zr	124
Figura 56: Espectros XANES das referências utilizadas na combinação linear	125
Figura 57: Espectros XANES dos catalisadores variando a proporção Ce/Zr na temperatura de redução (a) e após 30 min de redução (b)	127
Figura 58: Curvas de dessorção de CO ₂ dos catalisadores com distintas razões Ce/Zr.....	129
Figura 59: Conversões de CH ₄ e CO ₂ durante a TRM a 750°C para os catalisadores variando a razão Ce/Zr	130
Figura 60: Razão entre CH ₄ e CO ₂ reagidos durante a TRM para catalisadores variando a razão Ce/Zr	132
Figura 61: Espectroscopia Raman dos catalisadores usados variando a razão Ce/Zr.....	134
Figura 62: Efeito da velocidade espacial nas conversões de CH ₄ e CO ₂ e razão H ₂ /CO	136
Figura 63: Espectroscopia Raman dos catalisadores usados variando o GHSV.....	137
Figura 64: Micrografias de varredura dos catalisadores usados variando o GHSV.....	138
Figura 65: Efeito da variação da razão molar O ₂ /CO ₂ nas conversões de CH ₄ e CO ₂ e razão H ₂ /CO (GHSV= 2,95 mol.g ⁻¹ .h ⁻¹).....	139
Figura 66: Efeito da variação da razão molar H ₂ O/CO ₂ nas conversões de CH ₄ e CO ₂ e razão H ₂ /CO (GHSV= 2,95 mol.g ⁻¹ .h ⁻¹).....	141
Figura 67: Espectroscopia Raman dos catalisadores usados nos testes variando a razão H ₂ O/CO ₂ ..	143
Figura 68: Microscopias de varredura dos catalisadores usados nos testes variando a razão H ₂ O/CO ₂	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Componentes do gás natural	21
Tabela 2: Catalisadores aplicados à TRM.....	35
Tabela 3: Reagentes e produtos para cada condição de alimentação na reação de TRM	50
Tabela 4: Propriedades texturais dos suportes preparados sem e com o surfactante	59
Tabela 5: Resumo dos resultados do Refinamento de Rietveld, parâmetros de rede (a) e tamanho médio de cristalito (L).....	63
Tabela 6: Distribuição/ocupação dos cátions Al^{+3}	72
Tabela 7: Propriedades texturais dos suportes e catalisadores	75
Tabela 8: Análise química*.....	76
Tabela 9: Consumo de H_2 durante o TPR	78
Tabela 10: Área metálica específica, dispersão e tamanho médio do Ni^0	80
Tabela 11: Energias de ligação na região $Zr\ 3d5/2$ e razão entre as espécies Zr^{+x}/Zr^{+4} ($0 < x < 4$).....	82
Tabela 12: Energia de ligação do elemento X associado à zircônia	83
Tabela 13: Composições atômicas relativas na superfície (XPS) e bulk (EDX) dos catalisadores frescos	85
Tabela 14: Características básicas e ácidas dos catalisadores	87
Tabela 15: Desempenho catalítico a $750^\circ C$ e propriedades físico-química	91
Tabela 16: Desempenho catalítico a $650^\circ C$	95
Tabela 17: Acompanhamento do tamanho do cristalito do Ni^0 após redução e 2 horas de reação	107
Tabela 18: Resultados referentes ao Refinamento de Rietveld, parâmetros de rede (a) e tamanho médio de cristalito (L) dos suportes e catalisadores frescos variando a razão molar Ce/Zr.....	110
Tabela 19: Tamanho médio de cristalito do Ni^0 após redução e após 2hs de reação a $750^\circ C$	115
Tabela 20: Distribuição dos cátions Al^{+3} nos suportes e catalisadores frescos variando a razão Ce/Zr	116
Tabela 21: Propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores frescos com razões Ce/Zr distintas	120
Tabela 22: Análise química.....	121
Tabela 23: Consumo de H_2 registrado pelos suportes durante em ensaios de TPR- H_2	123
Tabela 24: Concentrações de NiO e Ni^0 durante os testes XANES na etapa de redução	125
Tabela 25: Basicidade total e distribuição percentual da força dos sítios básicos dos catalisadores com distintas razões Ce/Zr	129
Tabela 26: Performances catalíticas e propriedades físico-químicas dos catalisadores variando a razão Ce/Zr	131
Tabela 27: Rendimentos dos produtos e deposição de carbono variando a velocidade espacial	136
Tabela 28: Rendimentos dos produtos e deposição de carbono variando a razão molar O_2/CO_2 na alimentação	140
Tabela 29: Rendimentos dos produtos e deposição de carbono variando a razão molar H_2O/CO_2 na alimentação	142

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 O gás natural e sua aplicabilidade	21
2.2 Reforma do CH₄	24
2.2.1 Reforma a vapor versus Reforma a seco	24
2.2.2 Reforma tripla do CH ₄ (tri-reforma do CH ₄)	25
2.3 Aspectos operacionais da tri-reforma do metano (TRM)	27
2.4 Catalisadores de processo	33
2.4.1 Aspectos gerais	33
2.4.2 Aspectos específicos que levaram à escolha de catalisadores de níquel suportados no espinélio MgAl ₂ O ₄	34
2.4.3 Aspectos que levaram à escolha síntese do espinélio utilizando o copolímero P123®	38
3 OBJETIVOS	41
4 METODOLOGIA	42
4.1 Sínteses	42
4.1.1 Síntese do suporte MgAl ₂ O ₄ (MA)	42
4.1.2 Sínteses dos suportes	42
4.1.3 Síntese dos catalisadores frescos	43
4.2 Caracterizações	43
4.2.1 Difração de Raios-X e Refinamento de Rietveld	43
4.2.2 Análise termogravimétrica	44
4.2.3 Ressonância Magnética Nuclear (MAS ²⁷ Al-NMR)	44
4.2.4 Espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR)	44
4.2.5 Propriedades texturais	44
4.2.6 Redução a temperatura programada (H ₂ -TPR)	45
4.2.7 Dessorção de CO ₂ a temperatura programada (CO ₂ -TPD)	45
4.2.8 Dessorção de H ₂ a temperatura programada (H ₂ -TPD)	45
4.2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à análise química por EDS	47
4.2.10 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	47
4.2.11 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)	47
4.2.12 XPD in situ	48
4.2.13 Experimentos XANES (espectroscopia de absorção de raios-X próximo à borda)	48
4.3 Ensaio catalítico	49
5 RESULTADOS	52
5.1 Resultados referentes às sínteses do MgAl₂O₄ preparado sem e com o surfactante	52

5.1.1	<i>Análise termogravimétrica dos suportes antes da calcinação</i>	52
5.1.2	<i>Espectros de infravermelho do suporte MgAl₂O₄</i>	54
5.1.3	<i>Difração de raios-X</i>	56
5.1.5	<i>Propriedades texturais</i>	58
5.1.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	59
5.2	Considerações referentes às sínteses dos suportes preparados sem e com o surfactante	60
5.3	Caracterizações dos suportes e catalisadores da série X-Zr (X= Ce, La, Sm, Y)	61
5.3.1	<i>Difração de raios-X e Refinamento de Rietveld</i>	61
5.3.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear</i>	68
5.3.3	<i>Propriedades texturais</i>	72
5.3.4	<i>Análise de energia dispersiva de raios-X</i>	75
5.3.5	<i>Redução a temperatura programada (TPR-H₂)</i>	76
5.3.6	<i>Dessorção de H₂ a temperatura programada (TPD-H₂)</i>	79
5.3.7	<i>Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)</i>	81
5.3.8	<i>Dessorção de CO₂ a temperatura programada (TPD-CO₂)</i>	85
5.4	Testes reacionais e caracterizações pós-reação dos catalisadores da série X-Zr (X=Ce, La, Sm, Y)	89
5.5	Considerações finais a respeito dos resultados referentes às caracterizações e testes catalíticos da série X-Zr (X=Ce, La, Sm, Y)	107
5.6	Resultados referentes aos catalisadores preparados variando a proporção molar Ce/Zr	108
5.6.1	<i>Difração de raios-X e Refinamento de Rietveld</i>	108
5.6.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear</i>	116
5.6.4	<i>Análise química por energia dispersiva de raios-X (EDX)</i>	120
5.6.5	<i>H₂-TPR e XANES in situ</i>	121
5.6.6	<i>CO₂-TPD</i>	128
5.7	Resultados catalíticos	129
5.8	Considerações finais a respeito dos resultados referentes às caracterizações e testes reacionais dos catalisadores com distintas razões Ce/Zr	134
5.9	Resultados referentes aos testes operacionais	135
5.9.1	<i>Estudo do efeito do GHSV (Gas Hourly Space Velocity)</i>	135
5.9.2	<i>Estudo do efeito da razão molar O₂/CO₂</i>	138
5.9.3	<i>Estudo do efeito da razão molar H₂O/CO₂</i>	140
5.10	Considerações finais a respeito dos resultados referentes aos testes operacionais variando o GHSV e as razões molares O₂/CO₂ e H₂O/CO₂ na alimentação	144
6	CONCLUSÕES	145
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147
	APÊNDICE A-Refinamento de Rietveld	160
	APÊNDICE B- Deconvoluções na região espectral do Zr 3d	162
	APÊNDICE C- Deconvoluções das curvas de dessorção de CO₂ dos catalisadores da série X-ZrO₂ e Ce-ZrO₂	163

APÊNDICE D- Acompanhamento <i>in situ</i> da redução dos catalisadores da série Ce-ZrO₂ através da técnica de XPD	165
APÊNDICE E- Proposição de um mecanismo.....	171

1 INTRODUÇÃO

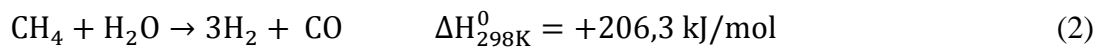
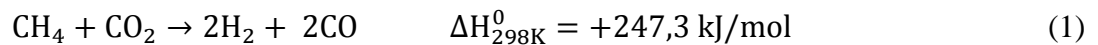
Segundo o Anuário Estatístico da ANP (2016), os anos de 2013 e 2014 foram os mais críticos ao longo dos últimos 10 anos, pois o país importou mais óleo bruto e derivados do que os exportou. Em 2015, ainda que a exportação do óleo bruto tenha superado sua importação, a necessidade de adquirir derivados de petróleo para consumo fez com que o volume importado superasse o exportado. O Brasil importou um volume equivalente a 25,7 milhões de m³, representando o dispêndio de aproximadamente 9,7 bilhões de dólares. De todo este volume, 56% corresponderam aos derivados energéticos, como óleo diesel e a gasolina. Em 2016, o volume de importações de derivados de petróleo foi equivalente a 28,3 milhões de m³, e 58% desse volume foi referente aos derivados energéticos (óleo diesel, GLP e gasolina, representando 28%, 14,6% e 10,3% da importação total, nesta ordem). O dispêndio foi de 8,2 bilhões de dólares. É por isso que, diante deste cenário, tem-se buscado novas formas de obtenção de combustíveis alternativas ao refinamento do óleo bruto, como solução à dependência da importação destes combustíveis.

Além disso, até o ano de 2010, não havia nenhuma política de controle do desperdício desmedido do gás natural, de alto valor energético, encontrado junto ao óleo bruto. Isto levou à assinatura de um acordo entre Petrobras e ANP visando reduzir a queima descontrolada do GN, as quais também envolveram questões ambientais, com prazos estabelecidos até 2014. O objetivo deste acordo era aproveitamento do gás na própria plataforma ou envio por gasodutos até as refinarias através do Programa de Ajuste para Redução da Queima na Bacia de Campos (ANP, 2015).

Com as descobertas das jazidas de óleo do pré-sal, um dos maiores problemas a ser resolvido foi o destino a ser dado ao grande volume de gás natural encontrado junto ao óleo. Além disso, a questão da correta disposição do CO₂ presente no gás natural, em concentração mais elevada em comparação aos demais campos brasileiros, exigiria tecnologias mais avançadas, como o uso de membranas (LIMA, 2009; DCYT, 2010; RODRIGUES, 2010).

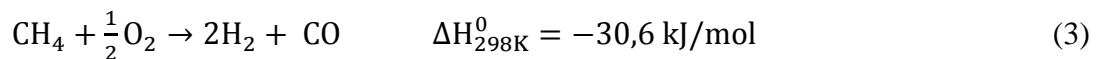
O gás natural pode ser encontrado associado ou não ao petróleo. O primeiro é encontrado junto ao óleo bruto, sendo separado na superfície; o segundo é proveniente de poços de produção específica deste gás. Em ambos os casos, o componente preponderante é o gás CH₄. Considerando o gás natural como fonte de CH₄, e dependendo do local de sua origem, apresentando teores de CO₂ mais elevados, estes gases podem ser convertidos a um produto de maior valor agregado, conhecido como gás de síntese ou *syngas* (H₂+CO) (GASNET, 2013).

A Reforma a Seco do Metano (RSM), representada pela reação [1], vem sendo muito estudada, em especial porque consome os principais gases responsáveis pelo efeito estufa, CH₄ e CO₂, e também por ser uma rota para obtenção de *syngas* mais enriquecido em CO comparado ao produzido durante a Reforma a Vapor do Metano (RVM- reação [2]), tornando-o matéria-prima mais conveniente aos processos GTL (RAFIQ et al., 2011; GARCÍA-VARGAS et al., 2014).



Entretanto, o principal problema da RSM é alta probabilidade de formação e acúmulo de carbono sobre os catalisadores do processo (coqueificação), ocasionando sua desativação (LI et al., 2008).

Segundo Song e Pan (2004), a combinação entre a RSM (reação (1)), a RVM (reação (2)) e a Oxidação Parcial do Metano (OPM) (reação (3)) num processo conhecido como Tri-Reforma do Metano (TRM) atenuaria a coqueificação, além de aumentar a eficiência energética do processo, devido à reação exotérmica de oxidação do metano.



Graças à versatilidade do gás de síntese produzido durante a TRM, garantida pela possibilidade de modificação das proporções de alimentação dos reagentes, o *syngas* obtido apresentaria ampla aplicação: desde fonte de H₂, o qual pode ser empregado em células combustíveis, até como matéria-prima para síntese de combustíveis líquidos (JUN et al., 2004; GARCÍA-VARGAS et al., 2014).

ZrO₂ como suporte dos catalisadores à base de níquel tem sido estudada para aplicação à tri-reforma do metano (L.J. SI et al., 2012; L.Z.SI et al., 2012; SINGHA et al. 2016), devido à sua estabilidade térmica e resistência à coqueificação (YOUN, SEO, SONG, 2010). A estabilidade térmica da zircônia pode ser aumentada, em termos de estabilização da sua estrutura cristalina na forma cúbica ou tetragonal, através da adição de óxidos pertencentes aos lantanídeos e família dos alcalinos. Entretanto, catalisadores do tipo Ni/ZrO₂ quando expostos às elevadas temperaturas das reações de reforma do CH₄ podem apresentar algumas

desvantagens, como área superficial específica baixa e perda adicional desta área durante a reação, devido à sinterização (YOUN, SEO, SONG, 2010; ELTEJAEI et al., 2012).

Buscando contornar essas limitações, a zircônia pode ser depositada em materiais com elevada área superficial, como por exemplo, o espinélio MgAl_2O_4 . Dentre as propriedades do aluminato de magnésio, além da sua elevada área superficial, destaca-se também a estabilidade térmica em altas temperaturas, o que minimiza os efeitos de sinterização do suporte bem como contribui na manutenção da dispersão da fase ativa quando comparado a outros suportes como ZrO_2 e CeO_2 . Além disso, o MgAl_2O_4 é conhecido por ser resistente à coqueificação, devido às suas características de basicidade (GUO et al., 2004; ELTEJAEI et al., 2012).

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho envolve o estudo do emprego de catalisadores de níquel suportados no espinélio MgAl_2O_4 e o efeito da adição de zircônia e zircônia associada a elementos pertencentes aos lantanídeos (Ce, La, Sm) e também à ítria.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O gás natural e sua aplicabilidade

A necessidade por fontes de energia alternativas ao petróleo e menos agressivas ao meio ambiente levou ao aumento das atividades envolvendo a busca e exploração de jazidas de gás natural, especialmente nos países em desenvolvimento (ANEEL, 2015). Segundo o anuário estatístico da ANP (2018), em 2017 o Brasil ocupava a 37^a posição no ranking mundial de reservas de gás natural, produzindo aproximadamente 40,1 bilhões de m³, sendo que 80,4% de volume correspondeu à produção *offshore*. Descontando as perdas, reinjeção no poço e as queimas, o volume produzido correspondeu a 27,5 bilhões de m³ (0,7% da produção mundial), garantindo ao Brasil a 30^a posição no ranking de produtores de gás natural.

Assim como o petróleo, o gás natural é proveniente da degradação anaeróbia da matéria orgânica, ocorrendo pela ação de elevadas temperaturas e pressões, ao longo de milhares de anos. Por isso, na grande maioria dos casos, o gás natural se encontra associado, na forma de “capa” gasosa sobre o óleo; também há jazidas de formação específica deste gás. Em ambos os casos, o componente preponderante é o CH₄: o gás natural não associado apresenta maior teor de metano em comparação ao associado, enquanto este último possui teores mais significativos de etano, propano, butano e hidrocarbonetos maiores (GASNET, 2013; ANP, 2015; ANEEL, 2015). A Tabela 1 resume os principais componentes do gás natural.

Tabela 1: Componentes do gás natural

Componente	Associado	Não associado
Metano	45-92%	70-98%
Nitrogênio	traços-10%	traços-15%
Dióxido de carbono	traços-4%	traços-5%
Gás sulfídrico	traços-6%	traços-3%
Hélio	0	traços-5%
Etano	4-21%	1-10%
Propano	1-15%	traços-5%
Butano	0,5-2%	traços-2%
Pentano	traços-3%	traços-1%
Hexano	traços-2%	traços-0,5%
Heptano e C ₈₊	traços-1,5%	traços-0,5%

Fonte: THOMAS (2001) apud DNM (2008)

No Brasil, segundo a ANP (2018), a maior parte do gás natural é de origem associada, correspondendo aproximadamente 77% do volume produzido. Em 2017, 3,4% da produção total foi queimada ou perdida, e 25,1% foi reinjetada nos poços. Esse volume de queima diminuiu em 7,2 % em relação ao ano de 2016, ao passo que a reinjeção reduziu em 9%. Assim, o aproveitamento do gás natural produzido alcançou 71,4% em 2017.

A queima de gás natural acima dos limites permitidos pela Portaria ANP n° 249/2000 e dos autorizados através dos Programas Anuais de Produção (PAP) levaram à assinatura de um Termo de Compromisso entre a ANP e a Petrobras em novembro de 2010. A medida de ajuste de conduta teve como objetivo o controle da queima de gás associado nos 20 principais campos produtores da bacia de Campos. Foi lançado, então, o Programa de Ajuste para Redução de Queima de Gás na Bacia de Campos (PARC), que continha metas de aproveitamento de gás natural até 2014. Desde então, a ANP também vem restringindo os volumes autorizados de queima extraordinária de gás natural. Nos campos com gás associado ao petróleo, parte do gás não reinjetado no poço (com o objetivo de aumentar a recuperação do petróleo) e que não tem mercado consumidor próximo acaba sendo queimado. Por ser um combustível que demanda uma logística complexa para o seu escoamento, o gás natural acaba sendo um produto menos interessante economicamente que o petróleo. No entanto, como o gás é muitas vezes extraído junto com o óleo dos reservatórios e com o advento do PARC, as petroleiras precisam dar um destino a esse energético, o que gera o aproveitamento do gás produzido na própria plataforma (para geração de energia). Em campos contendo gás natural não associado, toda a infraestrutura de produção se destina à extração deste energético, o que minimiza a queima e reduz as perdas (ANP, 2018).

Nos reservatórios do pré-sal, o problema se agrava, uma vez que o conteúdo de CO₂ é maior, variando de 8% a 12%, o que acaba por reduzir a qualidade do gás e encarecer o processo de purificação, além das questões ambientais envolvidas (DCYT, 2010). Em 2014, numa entrevista concedida à Revista Brasil: Energia, Petróleo e Gás, a engenheira de petróleo Anelise Quintão Lara, executiva do campo de Libra, afirmou que eram esperadas concentrações de até 40% de CO₂ na produção de Libra.

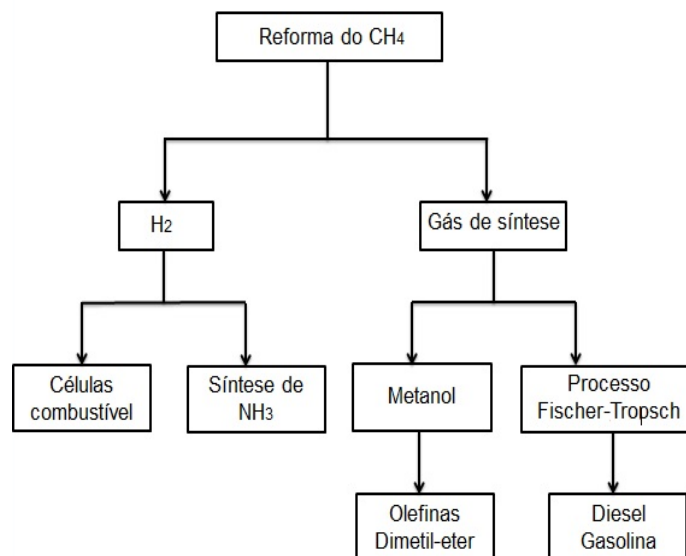
Além disso, à época da descoberta do pré-sal, o grande volume de gás natural presente nas jazidas associado à grande distância do continente impossibilitava o transporte desse gás através de dutos no oceano. Para contornar o problema, viabilizando o acesso ao óleo, o gás natural deveria ser aproveitado no local. Uma das possibilidades mais promissoras que vieram à tona foram as tecnologias *gas to liquid*, que consistiam em uma série de processos envolvendo a transformação do gás natural a combustíveis líquidos, como diesel,

gasolina e também lubrificantes. Neste caso, a aplicação do gás natural seria indireta, para geração de um produto intermediário- o gás de síntese ($\text{CO}+\text{H}_2$)- o qual é produzido a partir da reforma dos hidrocarbonetos constituintes do gás natural, em especial do CH_4 (RODRIGUES, 2010; GASNET, 2013).

Entretanto, seu principal entrave foi a viabilidade econômica de instalação uma planta GTL *offshore*. Segundo Rodrigues (2010) o primeiro depósito relacionado a essa tecnologia foi realizado em 1995, e até o ano de 2010, haviam 29 pedidos de patentes mundiais, duas delas depositadas no Brasil: PI9610694 – Processos e plantas para tratamento de fluxo de poço produzido a partir de um campo de petróleo no mar e para conversão de gás natural e PI0209375 – Processo Fischer-Tropsch numa estrutura flutuante. As empresas depositantes foram: Syntroleum, Gueh How Kiap, British Petroleum e Norske Stats Oljeselskap.

A Figura 1 resume as principais formas de aproveitamento do H_2 e do *syngas* produzido a partir do CH_4 presente no gás natural.

Figura 1: Aplicações do H_2 e do gás de síntese obtidos através da reforma do CH_4



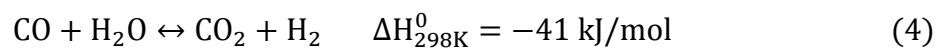
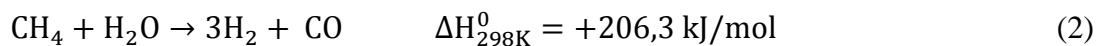
Fonte: Arquivo pessoal.

A reforma como fonte de H_2 merece destaque, uma vez que este é considerado uma fonte de energia limpa, por isso muito tem se falado a respeito de sua aplicação em células combustíveis. Já os hidrocarbonetos obtidos a partir da Síntese de Fischer-Tropsch são alternativas promissoras à gasolina convencional e ao diesel, sendo totalmente livres de enxofre, com baixo teor de compostos aromáticos e nitrogenados (JUN et al, 2004; GARCÍA-VARGAS et al., 2014).

2.2 Reforma do CH₄

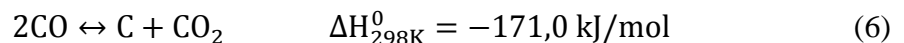
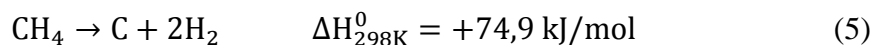
2.2.1 Reforma a vapor versus Reforma a seco

A RVM, representada pela reação (2), é o processo mais utilizado industrialmente para obtenção de H₂. Além da RVM, outra reação pode ocorrer paralelamente, conhecida como reação de *shift* gás-água (equação (4)) (NIEVA et al., 2014).



A RVM não é favorecida em temperaturas inferiores a 650°C, nesse sentido, é necessário que a operação ocorra em elevadas temperaturas, a fim de atingir elevadas conversões do gás CH₄. Altas temperaturas podem comprometer a estabilidade do catalisador, em especial daqueles cuja fase ativa é o níquel metálico, devido à ocorrência de sinterização (TRIM, 1999; LUCRÉDIO, TREMILIOSI FILHO, ASSAF, 2009; NIEVA et al., 2014).

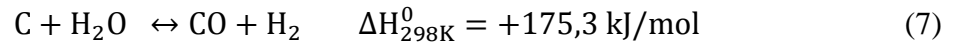
O principal problema da RVM é a formação de coque na superfície do catalisador, levando-o à desativação. As reações de formação do coque são representadas pelas equações (5) e (6), conhecidas como reação de decomposição do CH₄ e desproporcionamento do CO (reação de Boudoard), respectivamente (TRIMM, 1997; ARMOR, 1999; TRIMM, 1999):



Em geral, num reformador, a temperatura na entrada varia de 450°C a 650°C, enquanto que na saída, entre 850°C a 950°C. Na região de baixa temperatura, as reações de *shift* gás-água (reação (4)) e de Boudoard (reação (6)) são termodinamicamente favorecidas, ao passo que a decomposição do CH₄ (reação (5)), somente na zona de alta temperatura (NIEVA et al., 2014).

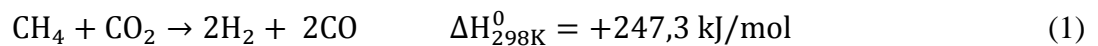
Na tentativa de minimizar a formação de carbono e garantir altas conversões de CH₄, pode-se utilizar proporção molar H₂O/CH₄ superior àquela requerida estequiometricamente, o que implica no maior consumo energético para geração de vapor, encarecendo o processo

(LUCRÉDIO, TREMILIOSI FILHO, ASSAF, 2009). Sabe-se que durante a RVM, o vapor d'água é o responsável pela eliminação do coque, como mostrado na reação (7):



Além dos fatos comentados anteriormente, o gás de síntese produzido na RVM possui razão H_2/CO relativamente alta para ser empregado em processos GTL (PAKHARE, SPIVEY, 2014).

Por outro lado, a RSM (reação (1), mostrada na página 09) tem recebido muita atenção nos últimos anos, em especial pelas questões ambientais acerca de emissões de CO_2 . Dessa forma, a RSM consumiria um dos principais gases do efeito estufa, convertendo-o em produtos de maior valor agregado. Além disso, o gás de síntese produzido nessa reação é mais enriquecido em CO, comparado ao produzido durante a RVM, tornando-o matéria-prima mais adequada para os processos GTL (KANG et al., 2007; PAKHARE, SPIVEY, 2014).



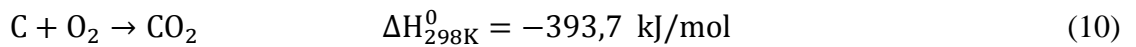
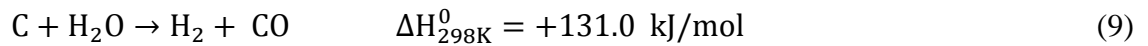
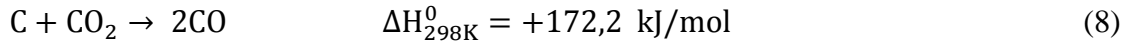
Entretanto, da mesma forma que a RVM, os principais problemas da RSM são a elevada endotermicidade e desativação do catalisador do processo devido à deposição de carbono (KANG et al., 2007).

É importante ressaltar que a formação de coque durante a RSM ocorre mais facilmente do que durante a RVM. Nesta última, a formação de depósitos de carbono deve-se basicamente à decomposição do CH_4 (equação (2)). Durante a RSM, além da decomposição do CH_4 como responsável pela formação de coque tem-se também a reação de Boudouard (equação (3)), a qual ocorre de forma mais significativa que na RVM. Isso ocorre porque muito mais CO é produzido durante a RSM comparado à RVM. Entretanto, o coque pode ser removido mais facilmente na RSM pelo simples fato de aumentar a temperatura da reação, minimizando a ocorrência da Reação de Boudouard. Já na RVM, o carbono é eliminado em sua maior parte ao aumentar a vazão de vapor d'água (LI et al., 2008).

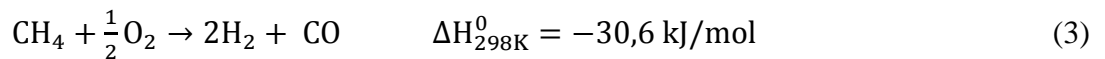
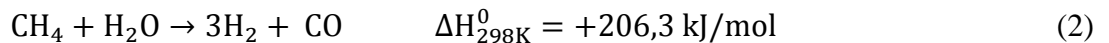
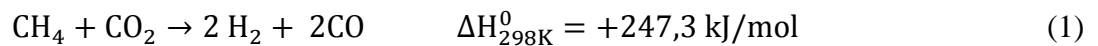
2.2.2 Reforma tripla do CH_4 (tri-reforma do CH_4)

Segundo Song e Pan (2004), a combinação de processos envolvendo a reforma do CH_4 poderia minimizar os problemas individuais das reações já comentadas. Combinando-se a

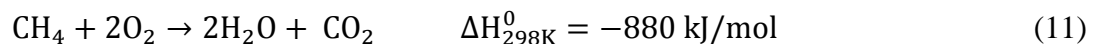
RVM com a RSM é possível obter proporções H₂/CO adequadas para síntese de metanol e hidrocarbonetos líquidos, além de atenuar a formação de coque. A integração de ambas à OPM pode reduzir drasticamente a quantidade de carbono formado, graças à ocorrência das reações de eliminação de coque (reações (8)-(10)).



Além disso, a adição de O₂ à alimentação dos reagentes permite a geração de energia *in situ*, devido reação exotérmica de oxidação do CH₄, o que pode eventualmente aumentar a eficiência energética do processo. Assim, a tri-reforma é um processo descrito pelas reações (1)-(3):



Dependendo da proporção O₂/CH₄ alimentada, a oxidação completa do metano (reação (11)) também ocorre, elevando a eficiência energética do processo, embora se observe a diminuição da conversão do CO₂ (MAJEWSKI, WOOD, 2014):

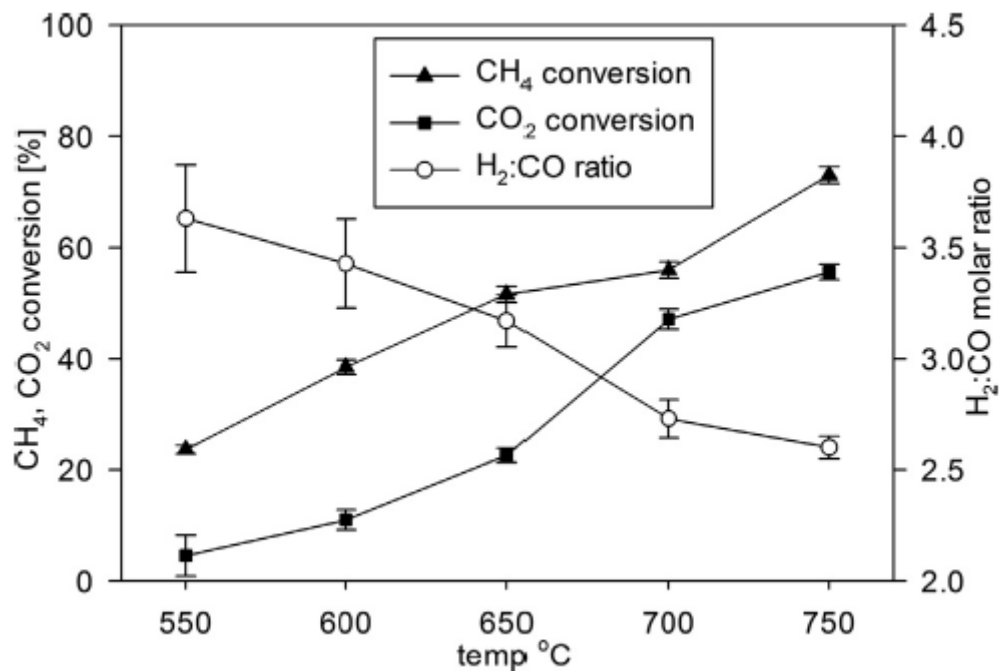


É importante salientar que a tri-reforma do CH₄ proveniente do gás natural seria uma alternativa mais econômica ao destino dado ao CO₂ presente nas jazidas do pré-sal, visto que o processo de purificação envolve tecnologias caras, como o uso de membranas (DCYT, 2010).

2.3 Aspectos operacionais da tri-reforma do metano (TRM)

Nesta Seção, serão tratados alguns aspectos operacionais referentes à tri-reforma do CH_4 , como temperatura da reação, GHSV (*gas hourly space velocity*) e composição da alimentação. Uma gama de composições pode ser considerada durante a TRM, sendo que a matéria-prima pode variar desde um gás natural reformado na presença de gases de combustão, até o biogás, enriquecido em CO_2 , ao qual é adicionado vapor d'água e O_2 (SONG, PAN, 2004; AMIN et al., 2015).

Figura 2: Efeito da temperatura da reação sobre as conversões do CH_4 e CO_2 e proporção H_2/CO . Catalisador: Ni/SiO_2 ; $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{He} = 1:0,5:0,5:0,1:0,4$ ($\text{CH}_4=25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)



Fonte: International Journal of Hydrogen Energy, v. 39 (2014).

A Figura 2 mostra a dependência das conversões de CH_4 e CO_2 com a temperatura, conforme mostrado no trabalho de Majewski e Wood (2014), quando a proporção $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{He} = 1:0,5:0,5:0,1:0,4$. O aumento da temperatura favorece a ocorrência das reações endotérmicas RSM (reação (1)) e RVM (reação (2)), em especial a primeira, conforme evidenciado pela queda da proporção molar H_2/CO , o que indica maior produção de CO a temperaturas mais altas. A queda da razão H_2/CO com o aumento da temperatura também é justificada pela ocorrência da reação reversa de *shift* gás-água (reversa da reação (4)). Este mesmo fato foi observado por Sun e colaboradores (2012), ao trabalharem com

proporções $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{He} = 1:0,45:0,45:0,1:0,4$: a 600°C , a proporção H_2/CO é próxima a 2, em virtude da oxidação parcial do CH_4 ser beneficiada nessa região, enquanto que em altas temperaturas, a RSM e RVM são beneficiadas, além da reação reversa de *shift* gás-água, diminuindo assim a razão entre os produtos.

Um estudo sobre o efeito da razão O_2/CH_4 também foi realizado por Majewski e Wood (2014). A adição de O_2 permitiu verificar o aumento da conversão do CH_4 , conforme mostrado na Figura 3, graças à ocorrência da oxidação parcial e total do CH_4 (reações (3) e (11), respectivamente). O aumento pouco pronunciado da razão H_2/CO à medida que mais O_2 era adicionado sugere a ocorrência da reação (11), o que explica o aumento da conversão do gás CH_4 sem verificar, entretanto, maiores rendimentos de H_2 . Isto afeta diretamente a conversão do CO_2 , devido à produção deste durante a oxidação total do CH_4 . A queda da conversão de CO_2 com a adição de O_2 também pode ser justificada pela oxidação do C (reação (12)).

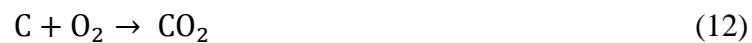
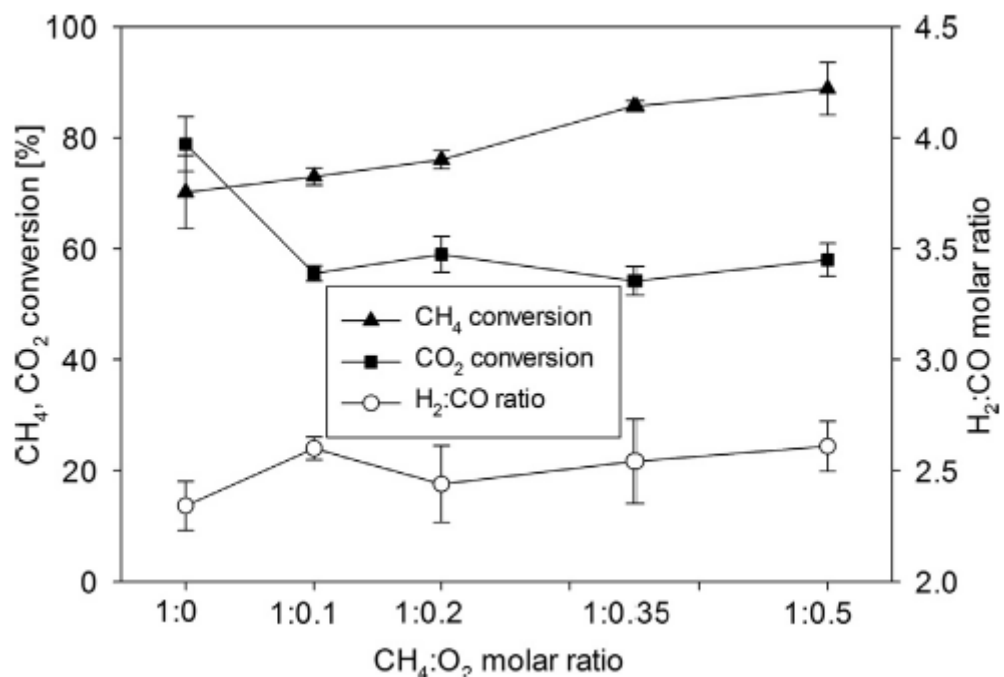


Figura 3: Efeito da razão $\text{CH}_4:\text{O}_2$ sobre as conversões do CH_4 e CO_2 e proporção H_2/CO . Catalisador: Ni/SiO_2 . $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{He} = 1:0,5:0,5:0-0,5:0-0,5$ ($\text{CH}_4=25$ mL/minuto). $T=750^\circ\text{C}$



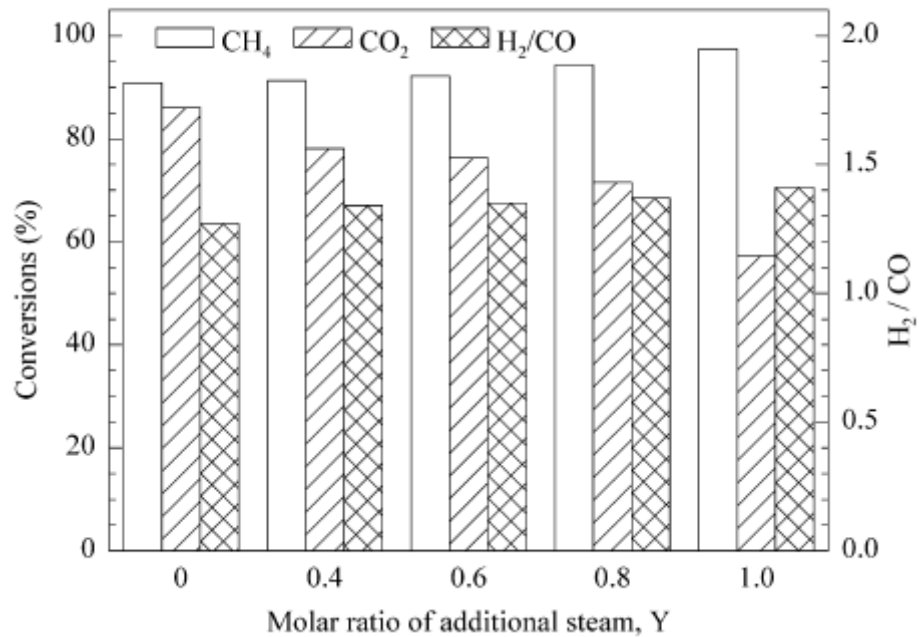
Fonte: International Journal of Hydrogen Energy, v. 39 (2014).

Além disso, o O_2 sempre apresentou 100% de conversão, independentemente da sua proporção na alimentação, mostrando que este possui bastante afinidade pelos sítios ativos, fato também verificado por Walker e colaboradores (2012).

Em seus estudos, Sun e colaboradores (2010) verificaram que a adição de vapor d'água aumentava as conversões do gás CH_4 , diferentemente do observado para o CO_2 (Figura 4). O mesmo foi observado por Majeswi e Wood (2014). De acordo com Walker e colaboradores (2012), vapor d'água e CO_2 competem pelos mesmos sítios ativos na superfície do catalisador. Além disso, ainda de acordo com Sun e colaboradores (2010), do ponto de vista termodinâmico, o CH_4 tende a reagir com o vapor d'água em detrimento do CO_2 , desfavorecendo assim a RSM. O aumento da razão H_2/CO com a adição de vapor d'água é justificado pela maior ocorrência da reação de *shift* gás-água (reação (4)), consumindo o CO e produzindo CO_2 , o que também justifica o decréscimo da conversão deste com a adição de vapor d'água.

Neste ponto, é importante ressaltar que o objetivo da tri-reforma do CH_4 não é somente alcançar elevadas conversões do gás CH_4 , mas também do CO_2 , não apenas por questões ambientais, mas também porque não é interessante utilizar um gás de síntese com elevado teor de CO_2 em processos GTL, visto que um *syngas* com tal qualidade diminui o rendimento a hidrocarbonetos de maior cadeia (PAKHARE, SPIVEY, 2014). No trabalho de Walker e colaboradores (2012), ao adicionar pequenas quantidades de vapor d'água (até $X=0,085$ para $CH_4:CO_2:H_2O:O_2=1:0,7:X:0,2$; $T=800^\circ C$), percebeu-se aumento da conversão de CO_2 , acompanhado também da redução da quantidade de carbono depositado na superfície do catalisador. A partir dessa proporção de vapor, a conversão de CO_2 passou a decrescer.

Figura 4: Efeito da adição de vapor d'água sobre as conversões de CH₄ e CO₂ e proporção H₂/CO. CH₄:CO₂:O₂:H₂O=2:1:0,6:Y. Catalisador 10% wt Ni/SBA. T=800°C.



Fonte: Journal of Natural Gas Chemistry, v.19 (2010).

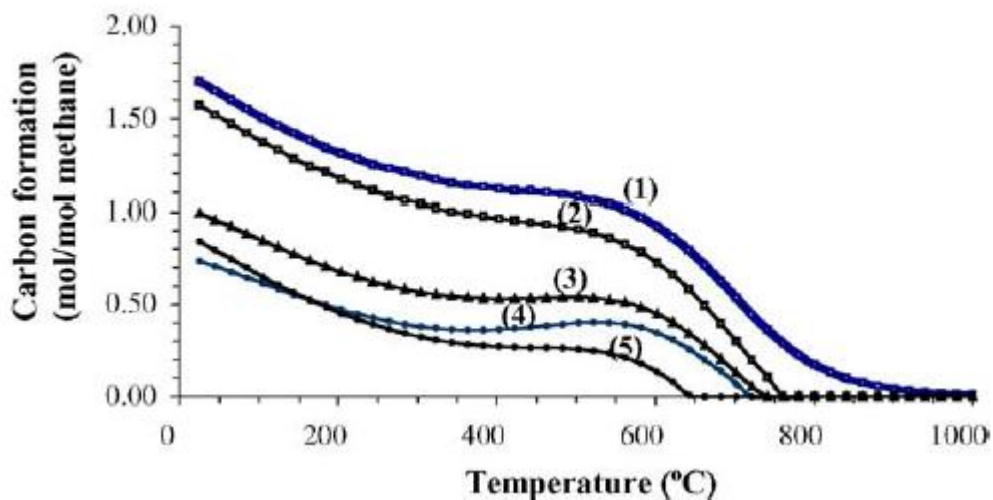
Conforme comentado no parágrafo anterior, a RVM é mais favorável termodinamicamente do que a RSM. Aqui, destaca-se a dificuldade em utilizar o biogás (60% CH₄, 40% CO₂, v/v) como alimentação no processo de TRM. Izquierdo e colaboradores (2013) reportaram conversões de CO₂ as quais não ultrapassaram 35% durante a reforma tripla do biogás a 800°C, utilizando razão molar vapor/C=1 e O₂/CH₄=0,25. As conversões tornaram-se negativas quando a razão vapor/C aumentou de 1 para 3, embora a conversão do CH₄ estivesse próxima a 100%. Ainda assim, segundo esses pesquisadores, a tri-reforma do biogás se mostra mais vantajosa em comparação à reforma a seco do biogás, uma vez que a demanda energética da primeira é menor devido à ocorrência da oxidação parcial do metano e à reação de *shift* gás-água, ambas exotérmicas. Além disso, ainda que a conversão de CO₂ tenha sofrido um decréscimo de 90% para 35% na tri-reforma, a conversão de CH₄ aumentou de 60% para quase 100%, o que praticamente compensou a conversão total de carbono, levando em conta que o gás CH₄ também é um dos gases causadores do efeito estufa.

Por outro lado, Vita e colaboradores (2014) conseguiram atingir conversões de CO₂ próximas a 95% durante a tri-reforma do biogás a 800°C. Entretanto, aqui a razão entre H₂O/CH₄ utilizada correspondeu a 0,3, o que equivale a uma razão molar vapor/C=0,18, muito inferior à razão adotada por Izquierdo e colaboradores (2013).

Com relação à deposição de carbono sobre a superfície do catalisador, Majewski e Wood (2014) verificaram que esta aumenta com a redução da temperatura, em especial na faixa de 550-650°C, região na qual as reações exotérmicas, como a reação de Boudouard (reação (6)) e a redução do CO (reação (7)), são termodinamicamente favorecidas, elevando a produção indesejada de carbono.

Segundo Song e Pan (2004), o O₂ é aparentemente mais efetivo na redução da deposição de carbono em altas temperaturas, enquanto que os efeitos da adição de vapor d'água são mais perceptíveis em temperaturas mais baixas, conforme mostrado na Figura 5. Além disso, a adição de O₂ diminui de forma drástica a faixa de temperatura na qual a formação de carbono é esperada.

Figura 5: Carbono formado durante a tri-reforma do CH₄ no equilíbrio termodinâmico



- (1)- CH₄:CO₂:H₂O:O₂= 1:1:0:0; (2)- CH₄:CO₂:H₂O:O₂= 1:0,9:0:0,2;
 (3)-CH₄:CO₂:H₂O:O₂= 1:0,45:0,45:0,2; (4)- CH₄:CO₂:H₂O:O₂= 1:0,3:0,6:0,2; (5)-
 CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,25:0,5:0,5.

Fonte: Catalysis Today, v.98 (2004).

A adição de O₂ permite a redução da deposição de carbono não somente pela oxidação deste a CO₂ ou a CO, mas também porque a maior presença deste permite a ocorrência das reações de oxidação parcial e total do CH₄, as quais liberam energia e permitem o aumento da temperatura do reator. Temperaturas mais altas desfavorecem termodinamicamente a ocorrência da reação de Boudouard (reação (6)) e favorecem a oxidação do carbono pelo vapor d'água (reação (7)). Além disso, quanto mais CH₄ reage com o O₂, menores quantidades deste

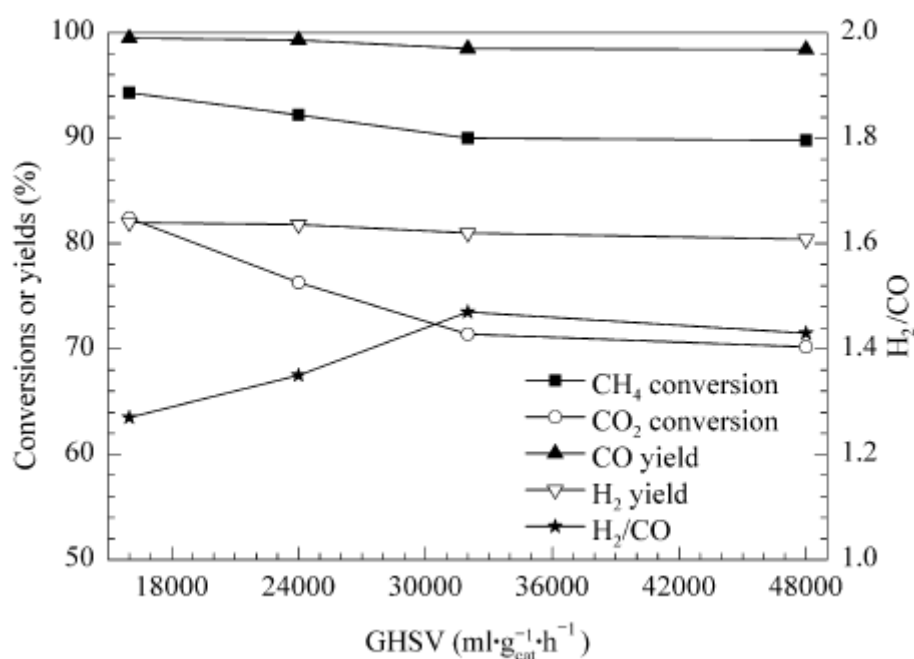
hidrocarboneto estarão disponíveis para decomposição (reação (5)) (MAJEWSKI, WOOD, 2014).

Já o efeito do vapor d'água sobre a deposição de carbono é pouco compreendido. Sabe-se que a água permite a oxidação do carbono a monóxido (reação (7)). Entretanto, no trabalho de Majewski e Wood (2014), a quantidade de carbono depositado na superfície do catalisador se tornou superior à obtida na ausência de vapor d'água a partir da razão molar vapor/CH₄= 1 (CH₄:CO₂:O₂:He=1:0,5:0,1:0,4). Segundo eles, com o aumento da pressão parcial do vapor no sistema, maior foi o volume de água coletada no condensador, ou seja, nem todo o vapor d'água alimentado reagiu.

A Figura 6 mostra o efeito do GHSV sobre as conversões de CH₄ e CO₂, bem como sobre a proporção H₂/CO. Ao aumentar o GHSV, as conversões diminuem pelo fato de se reduzir o tempo de contato entre reagentes e catalisador. A temperatura real do leito catalítico diminui à medida que mais reagentes são alimentados ao reator, o que também é responsável pelo decréscimo das conversões. Entretanto, a razão H₂/CO tende a aumentar, pelo favorecimento da reação de *shift* gás-água ocasionado pelo decréscimo da temperatura do leito (SUN et al., 2010).

Figura 6: Efeito do GHSV sobre o desempenho catalítico durante a tri-reforma do CH₄.

CH₄:CO₂:O₂:H₂O=2:1:0,6:0,6. Catalisador 10% wt Ni/SBA. T=800°C



Fonte: Journal of Natural Gas Chemistry, v.19 (2010).

2.4 Catalisadores de processo

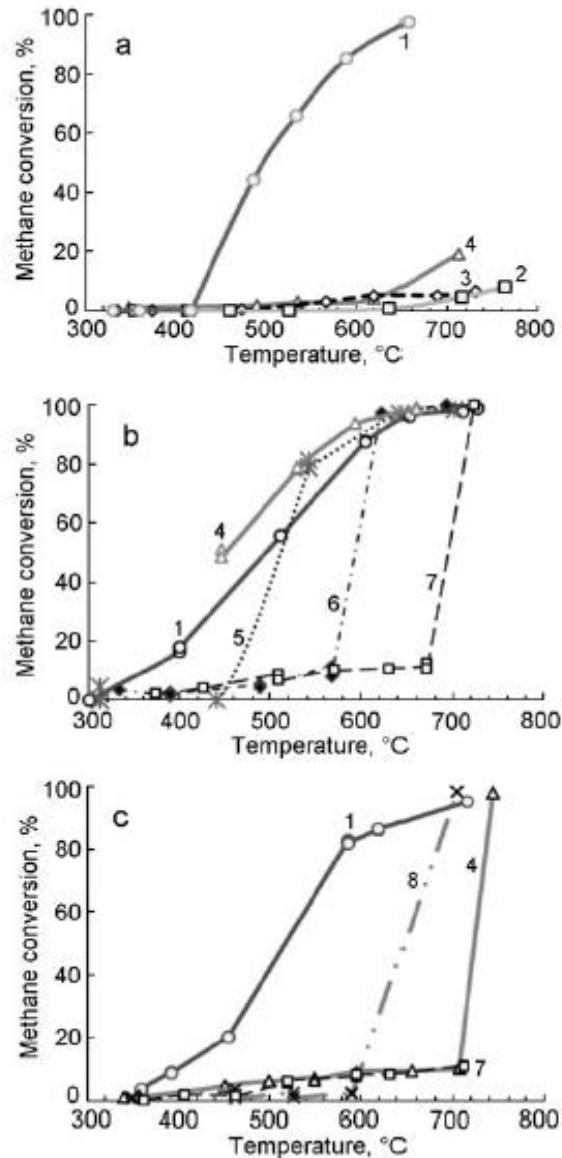
2.4.1 Aspectos gerais

Em geral, os catalisadores mais populares para a TRM são os de níquel suportados em diversos materiais como a alumina, zircônia, céria, dentre outros, similar aos empregados à RSM e RVM. Entretanto, durante a TRM, existe o risco de reoxidação da fase ativa pelo O_2 presente na corrente, dependendo de sua proporção em relação aos demais reagentes alimentados. Assim, para catalisadores resistentes à formação de coque, a reoxidação da fase ativa pode ser a principal razão da desativação (MAJESKI, WOOD, 2014).

Em seus estudos, Solove'ev e colaboradores (2012) verificaram que o catalisador Ni/Al_2O_3 apresentou 100% de conversão de CH_4 durante a RSM acoplada à RVM (Figura 7, rótulo1). Entretanto, quando exposto ao O_2 , ou seja, na condição de reforma tripla (rótulos 2 a 4), a conversão de CH_4 não ultrapassou 20%. Segundo eles, o catalisador Ni/Al_2O_3 mostrou baixa conversão de CH_4 devido à oxidação do Ni^0 pelo O_2 da alimentação durante a TRM. Já os catalisadores cujos suportes foram modificados com La_2O_3 e CeO_2 se mostraram ativos na TRM (em presença de O_2), apresentando conversões de CH_4 próximas a 100% em temperaturas superiores a $650^\circ C$. Estes aditivos promovem a mobilidade do O_2 no suporte, controlando sua concentração sobre o mesmo graças à capacidade desses óxidos em acumular O_2 . Além disso, diminuem a interação entre o NiO e Al_2O_3 , facilitando a redução do primeiro, resultando em elevada atividade.

Segundo Walker e colaboradores (2012), as principais características requeridas aos catalisadores aplicados à tri-reforma do CH_4 são: área superficial específica alta, estabilidade térmica, resistência à formação de coque e ser economicamente vantajoso. Jiang e colaboradores (2007) estudaram catalisadores de níquel suportados em MgO , TiO_2 e óxidos mistos formados por MgO e TiO_2 em diversas composições aplicados à reforma tripla do metano. A partir desse estudo, eles sugeriram que os catalisadores também devem apresentar um bom ciclo de redutibilidade, com intuito de manter a fase ativa sempre disponível na forma metálica, uma vez que o Ni^0 pode retornar ao estado oxidado em virtude da exposição aos agentes oxidantes, especialmente O_2 e H_2O . Uma vez oxidado, o níquel se infiltra na rede do MgO , o que é propiciado pela alta temperatura de reação, levando à desativação do catalisador pela dificuldade em retornar ao estado metálico, devido à forte interação entre NiO e MgO .

Figura 7: Conversão do CH₄ durante a TRM. (1) CH₄:CO₂:O₂:H₂O=1:0,85:0:0,65; (2) CH₄:CO₂:O₂:H₂O=1:0,75:0,35:0,75; (3) CH₄:CO₂:O₂:H₂O=1:0,65:0,3:0,75; (4) CH₄:CO₂:O₂:H₂O=1:0,7:0,2:0,8; (5) CH₄:CO₂:O₂:H₂O=1:0,9:0,25:0,75; (6) CH₄:CO₂:O₂:H₂O=1:0,9:0,3:0,7; (7) CH₄:CO₂:O₂:H₂O=1:0,55:0,2:1,0; (8) CH₄:CO₂:O₂:H₂O=1:0,7:0:0,9



Fonte: Theoretical and Experimental Chemistry, v.48, n.3 (2012).

Deve-se buscar, portanto, um catalisador que satisfaça a grande maioria dos tópicos previamente descritos.

2.4.2 Aspectos específicos que levaram à escolha de catalisadores de níquel suportados no espinélio MgAl₂O₄

A Tabela 2 reúne os principais catalisadores aplicados à TRM já relatados na literatura.

Tabela 2: Catalisadores aplicados à TRM

Catalisador	Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pesquisadores (Ano)
Ni/YSZ-CeO ₂	10	Kang e colaboradores (2007)
Ni/ZrO ₂	27	Sun e colaboradores (2012)
Ni/Mg-ZrO ₂	38	
Ni/Mg-Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	43	Walker e colaboradores (2012)

Fonte: Arquivo pessoal.

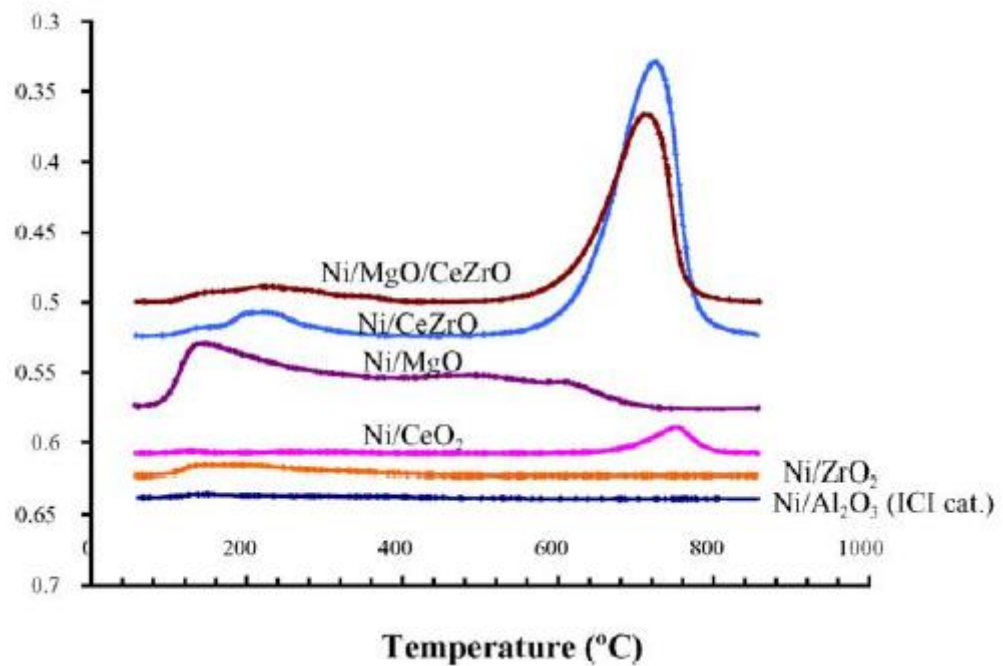
Como visto na Tabela 2, a grande maioria dos catalisadores empregados são os suportados em ZrO₂. Zircônia como suporte é conhecida por apresentar pequena concentração de sítios ácidos e desenvolver forte interação entre o metal e o suporte, além de elevada estabilidade térmica. Entretanto, suas principais limitações são a baixa área superficial e perda da mesma durante a reação, além do elevado custo, conforme já comentado (SI et al., 2012; WALKER et al., 2012).

Em geral, os catalisadores mostrados na Tabela 2 foram obtidos a partir da técnica de coprecipitação. Eltejaei e colaboradores (2012) reportaram catalisadores de níquel suportados em espinélio MgAl₂O₄, obtidos também da técnica de coprecipitação, cujas áreas superficiais variavam de 56 a 61 m²/g. Ou seja, catalisadores suportados em espinélio tendem a possuir área específica maior do que os catalisadores aplicados à TRM até agora reportados na literatura, levando em conta o mesmo método de síntese.

A elevada resistência à sinterização e propriedades básicas do suporte MgAl₂O₄ são responsáveis em grande parte pela sua resistência à coqueificação em condições drásticas como a RSM, além de sua elevada área superficial e forte interação metal-suporte desenvolvida. Já os suportes à base de céria e zircônia tendem a perder área superficial durante o processo, gerando aglomeração das partículas da fase ativa, sendo, neste caso, a principal causa de sua desativação (GUO, LOU, ZHENG, 2007; LAOSIRIPOJANA, CHADWICK, ASSABUMRUNGRATT, 2008; ELTEJAEI, et al., 2012). As características envolvendo a basicidade do suporte MgAl₂O₄ garantem maior presença de espécies de oxigênio na superfície do catalisador, o que facilita a gaseificação de intermediários provenientes da decomposição do CH₄. A presença de sítios básicos no suporte facilita a adsorção de CO₂, um dos gaseificadores de carbono durante a TRM (ELTEJAEI et al., 2012).

No trabalho de Song e Pan (2004), um dos primeiros que tratam da TRM, foram estudados os seguintes catalisadores: Ni/Al₂O₃, Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂, Ni/MgO, Ni/CeZrO e Ni/MgO-CeZrO. Baseados em resultados de TPD-CO₂, mostrados na Figura 8, os catalisadores que apresentaram maior afinidade pelo CO₂, ou seja, que possuíam mais sítios básicos, foram Ni/MgO, Ni/CeZrO e Ni/MgO-CeZrO.

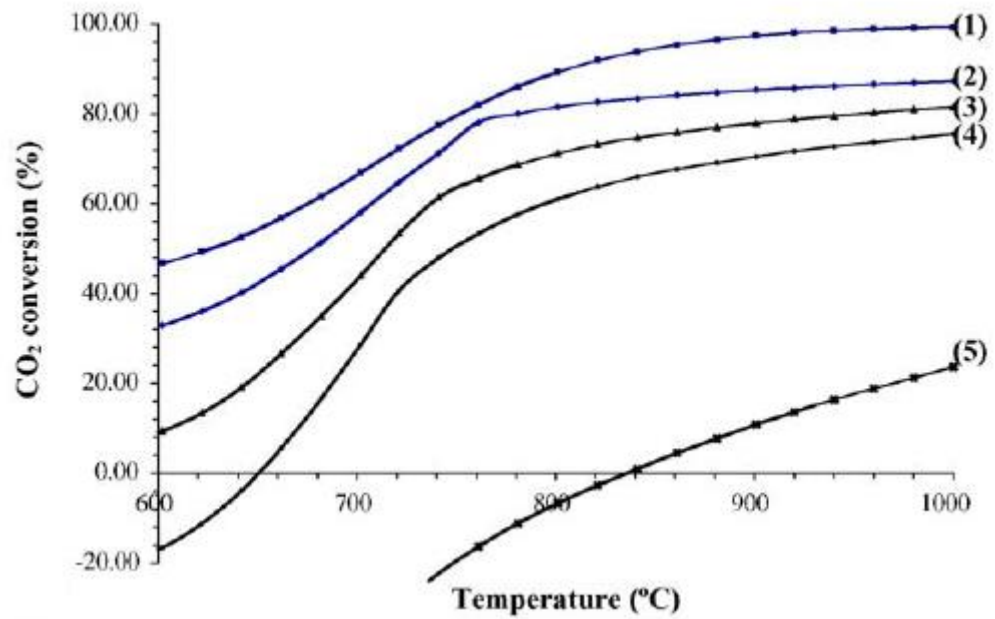
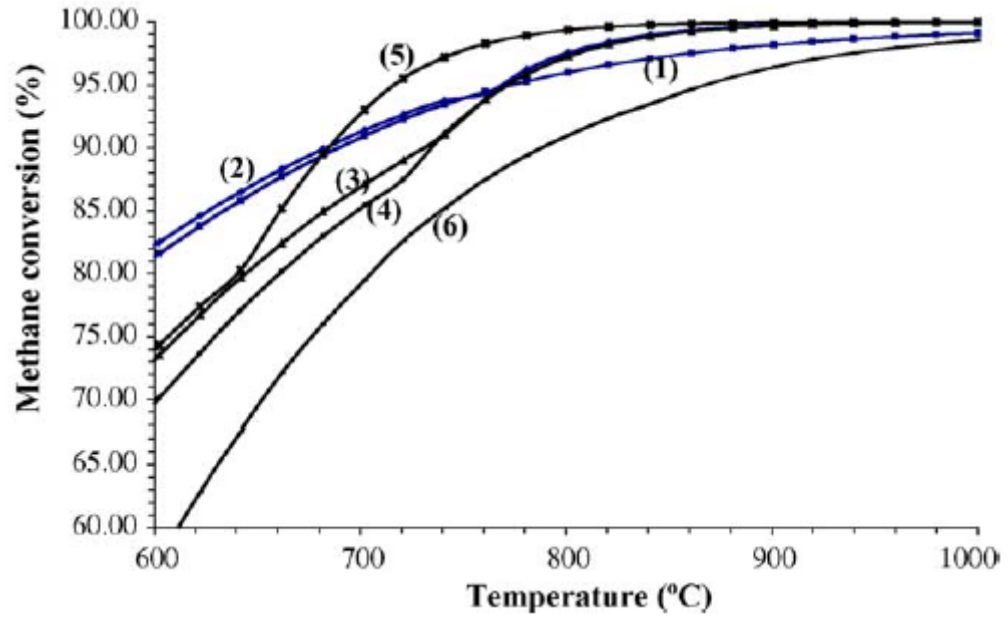
Figura 8: TPD-CO₂ dos catalisadores de Ni suportados em diversos materiais

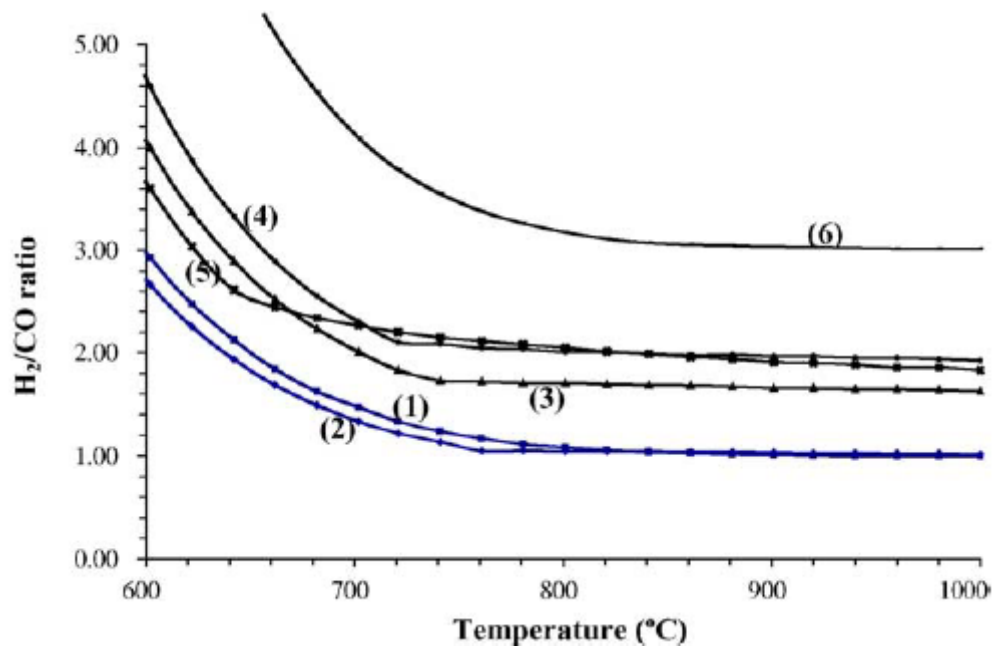


Fonte: Catalysis Today, v. 98 (2004).

Como mostrado na Figura 9, a conversão de CH₄ em presença do catalisador Ni/MgO sofreu um rápido decréscimo abaixo de 750°C. Segundo eles, essa perda de atividade estaria associada à reoxidação da fase ativa, uma vez que não foram encontrados vestígios de carbono sobre o catalisador ao final da operação. Entretanto, este catalisador foi o que apresentou maior conversão de CO₂ dentre os demais, acima de 750°C, em virtude da basicidade do MgO. Assim, a diferença na habilidade de conversão do CO₂ estaria associada às propriedades de basicidade dos catalisadores. Ainda segundo a Figura 9, os catalisadores Ni/CeZrO e Ni/MgO-CeZrO foram os que mostraram maiores basicidades, embora não tenham apresentado as maiores conversões de CO₂. Já abaixo de 750°C, a conversão do CO₂ foi a mais alta em presença do catalisador Ni/MgO-CeZrO.

Figura 9: Conversões de CH_4 e CO_2 e razão H_2/CO no equilíbrio termodinâmico em diversas condições de reforma: (1) $\text{CH}_4: \text{CO}_2: \text{H}_2\text{O}: \text{O}_2 = 1: 1: 0: 0$; (2) $\text{CH}_4: \text{CO}_2: \text{H}_2\text{O}: \text{O}_2 = 1: 0,9: 0: 0,2$; (3) $\text{CH}_4: \text{CO}_2: \text{H}_2\text{O}: \text{O}_2 = 1: 0,45: 0,45: 0,2$; (4) $\text{CH}_4: \text{CO}_2: \text{H}_2\text{O}: \text{O}_2 = 1: 0,3: 0,6: 0,2$; (5) $\text{CH}_4: \text{CO}_2: \text{H}_2\text{O}: \text{O}_2 = 1: 0,25: 0,5: 0,5$; (6) $\text{CH}_4: \text{CO}_2: \text{H}_2\text{O}: \text{O}_2 = 1: 0: 1: 0$





Fonte: Catalysis Today, v. 98 (2004).

De fato, o suporte MgAl_2O_4 atende parte das características necessárias à reforma tripla do metano, como por exemplo elevada área superficial, estabilidade, basicidade, além da vantagem econômica, por ser um suporte barato. Além disso, outras propriedades como elevado ponto de fusão (2135°C), robustez mecânica a elevadas temperaturas, inércia química a ácidos e bases e resistência a choques térmicos o caracterizam como um dos melhores materiais cerâmicos (BAI et al., 2011).

Da mesma forma que o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ poderia apresentar o mesmo problema durante a TRM, relacionado à perda da fase ativa por oxidação pelo O_2 , em virtude da elevada interação entre NiO e suporte, o que dificultaria seu retorno à fase metálica. Assim, a adição de promotores ao suporte pode contornar esse problema, controlando a concentração de O_2 na superfície, além de facilitarem a redução do NiO (YOUN, SEO, SONG, 2010; WALKER et al., 2012).

2.4.3 Aspectos que levaram à escolha síntese do espinélio utilizando o copolímero P123[®]

A preparação convencional do MgAl_2O_4 é feita por meio da reação em estado sólido. Essa técnica consiste em calcinar a mistura MgO e Al_2O_3 a temperaturas elevadas (1400°C - 1600°C). Devido à alta temperatura, as partículas ficam sujeitas à aglomeração. Li e colaboradores (2016) reportaram a formação da fase espinélio a partir dos 600°C , verificando

que a 700°C a fase desejada já se encontrava bem formada, quando o precursor foi obtido por coprecipitação. O mesmo foi previamente relatado por Guo e colaboradores (2004) quando o material foi sintetizado pela técnica sol-gel modificada por PVA. Nesse sentido, tem-se buscado a aplicação de técnicas de obtenção do MgAl_2O_4 a temperaturas mais baixas. Métodos de coprecipitação, sol-gel, método de Pechini modificado e *spray-drying* são muito reportados. Por outro lado, a grande maioria desses métodos encarece a produção de quantidades consideráveis de espinélio (LI et al., 2007; NUERNBERG et al., 2012).

Em seus trabalhos, Alvar e Rezaei (2009) estudaram a síntese de espinélio nanocristalino com elevada área superficial utilizando surfactantes não-aniônicos. Este método tem atraído bastante atenção graças à efetividade do *template*, reprodutibilidade e simples adaptação. Sabe-se que uma elevada área superficial e uma estrutura altamente porosa são fatores de grande interesse para os processos catalíticos, por permitir melhor acessibilidade das moléculas aos sítios ativos (NUERNBERG et al., 2012).

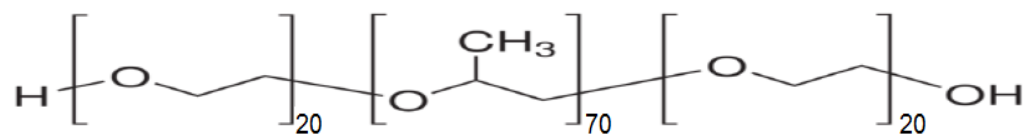
Como já comentado, na tentativa de aumentar a área do suporte MgAl_2O_4 , pode-se realizar a síntese do mesmo na presença de agentes surfactantes. Mosayebi e colaboradores (2012) obtiveram espinélio MgAl_2O_4 (calcinado a 700°C) com área superficial variando de 175 a 184 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ($V_{\text{poros}} = 0,65 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) a partir da técnica da coprecipitação na presença do copolímero tri-bloco Pluronic P123[®]. Na ausência de surfactantes, Alvar e Rezaei (2009) encontraram uma área superficial equivalente a 103 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ($V_{\text{poros}} = 0,50 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), também calcinado a 700°C; ao preparar o material na presença do CTAB, a área aumentou para 201 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ($V_{\text{poros}} = 1,10 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). Outras técnicas permitem a obtenção de elevada área superficial e porosidade. No trabalho de Guo e colaboradores (2004), por exemplo, foram encontradas áreas superficiais correspondentes a 197 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e 182 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ao calcinar o precursor do MgAl_2O_4 a 700°C e 800°C, respectivamente, ao sintetizar a partir do método sol-gel modificado com PVA. Nuernberg e colaboradores (2012) obtiveram uma área superficial específica e porosidade equivalentes a 280,3 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e 0,41 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, nesta ordem, quando calcinado a 500°C, e 168,3 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e 0,311 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ quando calcinado a 700°C, a partir da técnica de complexação metal-quitosana. Li e colaboradores (2016) sintetizaram o espinélio MgAl_2O_4 calcinado a baixa temperatura (700°C) com 193 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e 0,69 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, ao utilizar a técnica de coprecipitação a pH constante passando pela fase hidrotalcita. Nesse caso, não foi obtida a fase hidrotalcita pura, havendo a presença da gibbisita como fase adicional.

Uma das principais vantagens da utilização do surfactante P123[®] reside na maior estabilidade em relação a outros materiais preparados com copolímeros de menores pesos moleculares, além de ser economicamente acessível, o que permitiria a produção em larga

escala de materiais com elevada área superficial (REZAEI, KHAJENOORI, NEMATOLLAHI, 2011).

O copolímero tri-bloco P123[®] é um surfactante anfifílico não-aniônico, muito utilizado na preparação de materiais mesoporosos, como a SBA-15. Ele se apresenta na forma branca, pastosa, atóxica e seu peso molecular é 5800 (Sigma-Aldrich). Sua principal característica é a presença de um bloco central de polioxipropileno (PPO, hidrofóbico) e dois blocos laterais de polioxietileno (PEO, hidrofílico), como visto na Figura 10.

Figura 10: Fórmula estrutural do P123[®]



Fonte: DA SILVEIRA (2013).

A adição do P123[®] afeta diretamente a morfologia das partículas, bem como as condições de síntese. A síntese assistida por esse copolímero impede a agregação das partículas, uma vez que o copolímero adsorvido sobre elas reduz a mobilidade das mesmas. A adsorção da macromolécula na superfície do precipitado forma uma espécie de “camada protetora”, restringindo a movimentação das partículas no espaço compreendido entre duas partículas (REZAEI, KHAJENOORI, NEMATOLLAHI, 2011; MOZAYEBI et al., 2012).

3 OBJETIVOS

Principal

Obtenção de catalisadores apropriados (em termos de atividade e estabilidade) à TRM para produção de *syngas* e H₂.

Específicos

- Sintetizar o suporte MgAl₂O₄ na presença do surfactante P123[®] com intuito de aumentar a área superficial específica e porosidade do suporte;
- Adicionar ao suporte a ZrO₂, CeO₂+ZrO₂, Y₂O₃+ZrO₂, La₂O₃+ZrO₂ e Sm₂O₃+ZrO₂ visando facilitar a ativação do NiO, e também estudar o efeito da presença destes elementos no suporte no desempenho catalítico na TRM;
- Obter catalisadores de Ni suportados;
- Avaliá-los durante a TRM em dois patamares de temperatura: a 750°C e 650°C, com intuito de verificar o efeito desta variável na reação de TRM, buscando o catalisador mais apropriado em termos de atividade e estabilidade;
- Sintetizar novos catalisadores variando a proporção X/Zr (X/Zr=1 e 4 e Zr/X=0), caracterizá-los e avaliá-los. O elemento X será determinado a partir do catalisador com melhor desempenho catalítico, conforme descrito no item anterior;
- Desenvolver estudos das variáveis de processo GHSV e composição da alimentação a partir do melhor catalisador.

4 METODOLOGIA

4.1 Sínteses

4.1.1 Síntese do suporte $MgAl_2O_4$ (MA)

A metodologia de síntese do suporte $MgAl_2O_4$ foi baseada no trabalho de Hadian e Rezaei (2013), com modificações, realizando a coprecipitação na presença do copolímero surfactante tri-bloco P123[®].

O copolímero P123 Pluronic[®] foi solubilizado em água MilliQ[®], mantendo agitação vigorosa por 24 horas. A quantidade de surfactante utilizada foi tal que a razão molar P123[®]/ $(Mg^{+2}+Al^{+3})=0,01$. Após a solubilização do surfactante, quantidades estequiométricas dos precursores $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ foram dissolvidos na água contendo o copolímero. Adicionou-se uma solução de amônia (27%) gota a gota à solução resultante, sob vigorosa agitação, a temperatura ambiente, visando ajustar o pH em torno de 10,5 e promover a precipitação. Em seguida, o meio reacional foi mantido sob agitação por mais 50 minutos e então mantido em refluxo por 20 horas a 80°C. A mistura foi resfriada até a temperatura ambiente e centrifugada para separação do precipitado, o qual foi seco em estufa a 100°C por 1 dia. Para obtenção do óxido, calcinou-se o material em fluxo de 100 mL.min⁻¹ de ar sintético, da temperatura ambiente até 500°C (2°C.min⁻¹), permanecendo nesta temperatura por 1 hora, seguido de aquecimento até 750°C (5°C.min⁻¹), por 4 horas. O aquecimento foi feito mais brandamente até 500°C, visando eliminar o surfactante que não foi totalmente removido durante a lavagem, conforme constatado na análise térmica diferencial (DTG).

O suporte obtido da síntese com o surfactante é designado como MA. Nesse suporte, foram impregnados a fase ativa e outros aditivos, conforme será descrito nas próximas seções.

Uma síntese similar a essa foi feita sem o copolímero, e o suporte obtido desta síntese foi designado como MA*.

4.1.2 Sínteses dos suportes

A adição de Zr e X+Zr na proporção $X/Zr = 0,25$ (X=Ce, La, Y e Sm) ao suporte MA foi feita a partir da técnica da impregnação incipiente. $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) foi solubilizada em água na proporção 0,0011 mol de Zr (ou Zr+X)/g de $MgAl_2O_4$. Essa proporção foi calculada levando em conta o grau de recobrimento em monocamada, considerando a fase cúbica da ZrO_2 e o suporte MA com área superficial específica de

$170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Para os cálculos, considerou-se a cela unitária cúbica da zircônia, cujo parâmetro de rede é $5,07 \text{ \AA}$ (JCPDS-07-0337). Dessa forma, encontrou-se que para preencher 1 m^2 do suporte são necessários $6,5 \text{ \mu mol}$ de ZrO_2 , o que significa dizer que para cada 1 g de suporte são necessários $0,14 \text{ g}$ de ZrO_2 . Márquez-Alvarez e colaboradores (1993) reportaram um valor similar de recobrimento ($6,09 \text{ \mu mol} \cdot \text{m}^{-2}$).

Após impregnação, o material foi seco em estufa e em seguida calcinado a 750°C em fluxo de ar sintético ($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), obtendo-se os suportes ZMA, CZMA, LZMA, YZMA e SZMA.

A preparação dos suportes utilizando a razão molar $\text{Ce}/\text{Zr} = 1$ e 4 , e com apenas Ce no MgAl_2O_4 foi feita de forma similar, mantendo-se a proporção $0,0011 \text{ mol}$ de $\text{Zr} + \text{Ce}/\text{g}$ de MgAl_2O_4 . Após calcinação a 750°C , obtiveram-se os suportes CZMA1, CZMA4 e CMA.

4.1.3 Síntese dos catalisadores frescos

A fase ativa Ni foi inserida nos suportes também através da técnica de impregnação incipiente visando obter 10% de níquel (mássico) no catalisador. Os catalisadores frescos foram obtidos após calcinação por 4 horas a 750°C em fluxo de ar ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e estão designados com “N” na nomenclatura (por exemplo, suporte MA-catalisador fresco NMA).

4.2 Caracterizações

4.2.1 Difração de Raios-X e Refinamento de Rietveld

Para verificar a formação das fases dos suportes e catalisadores frescos, os mesmos foram analisados num difratômetro Rigaku Miniflex, localizado no Centro de Pesquisas de Materiais Avançados e Energia (CPqMAE-Petrobras) da UFSCar. As análises foram feitas pelo método do pó, através da incidência da radiação CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 40 kV - 15 mA), varredura $2\theta = 5^\circ$ a 80° , velocidade de varredura $20 \theta \cdot \text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$. Os resultados obtidos foram comparados com padrões de bancos de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), e também comparados com a literatura.

O Refinamento de Rietveld foi feito utilizando o software GSAS com interface EXPGUI. Para a realização do refinamento, os difratogramas foram obtidos num equipamento Siemens D50005, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. A varredura foi feita no modo *step*

scan, $2\theta = 5^\circ$ a 80° , passo de $0,02 \theta$ e 3 s/step . Utilizou-se quartzo como padrão interno. A descrição do refinamento está no Apêndice A.

4.2.2 Análise termogravimétrica

Antes da calcinação, os suportes MgAl_2O_4 preparados sem e com o copolímero foram submetidos a análises termogravimétricas, sob fluxo de $50 \text{ mL.minuto}^{-1}$ de ar sintético, com rampa de $10^\circ\text{C.minuto}^{-1}$ da temperatura ambiente até 1000°C , no Simultaneous DTA-TG Apparatus, modelo ATG- DTG 60 H, da Shimadzu. Esta técnica também foi utilizada para determinação da quantidade de carbono depositado nos catalisadores usados.

4.2.3 Ressonância Magnética Nuclear (MAS $^{27}\text{Al-NMR}$)

A técnica MAS $^{27}\text{Al-NMR}$ foi utilizada para estudar a distribuição dos cátions no suporte. A análise foi realizada num equipamento BRUKER MSL 400 (Departamento de Química da UFSCar), numa taxa de rotação de 15 kHz , campo magnético 9.4 T , correspondendo a 104.2 MHz de frequência do Al^{27} . A largura do pulso foi de $1.8 \mu\text{s}$ para aquisição dos dados, com 20 s de atraso para cada aquisição. Para obtenção do espectro, foram realizados 320 scans . O grau de inversão (λ) da estrutura pode ser calculado a partir da seguinte relação (SEPELAK et al., 2006):

$$\frac{\lambda}{2-\lambda} = \frac{I_{[A]}}{I_{[B]}} \quad (13)$$

Onde $I_{[A]}$ é a intensidade do pico associado ao Al^{+3} tetraédrico, e $I_{[B]}$, ao octaédrico.

4.2.4 Espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Essas análises foram utilizadas com intuito de estudar os suportes MgAl_2O_4 preparados sem e com o surfactante, antes e após calcinação. Para tanto, as amostras foram moídas com o sal de brometo de potássio (KBr) seco e posteriormente prensadas, produzindo uma pastilha. O equipamento utilizado foi um espectrômetro Shimadzu Prestigi-21 com transformada de Fourier (FTIR).

4.2.5 Propriedades texturais

A área superficial específica dos precursores foi medida por adsorção física (fisissorção) de N_2 sobre o suporte, a -196°C , aplicando-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (1938), levando em conta a adsorção multicamadas, em contrapartida à formação de uma monocamada da hipótese de Langmuir (1916). A distribuição dos poros, volume e tamanho médio dos mesmos foram determinados a partir dos dados de dessorção, pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda, 1951).

4.2.6 Redução a temperatura programada (H_2 -TPR)

O ensaio de redução a temperatura programada (TPR- H_2) foi realizado no equipamento Micromeritics Auto Chem II Chemisorption Analyzer, utilizando aproximadamente 50 mg do óxido. Antes do início da análise, cada amostra foi pré-tratada com fluxo de argônio, a 200°C , por 1 hora. Em seguida, foi resfriada até 50°C , em fluxo de N_2 , sendo então iniciada a análise num fluxo de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ da mistura redutora 10% H_2/N_2 (v/v), com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até 950°C .

4.2.7 Dessorção de CO_2 a temperatura programada (CO_2 -TPD)

Para avaliar a basicidade dos catalisadores, realizou-se a dessorção de CO_2 a temperatura programada (CO_2 -TPD) no mesmo equipamento usado para o H_2 -TPR. A amostra (aprox. 57 mg) foi aquecida da temperatura ambiente até 200°C , permanecendo por 1 hora nesta temperatura sob fluxo de He, seguido de ativação a 750°C por 1 hora em fluxo de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ da mistura redutora 10% H_2/N_2 (v/v). Em seguida, foi resfriada até 45°C , e então realizou-se a quimissorção de CO_2 num fluxo de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, por 10 minutos. Após a quimissorção, realizou-se purga com He por 1 hora a fim de remover o CO_2 fisissorvido, seguido de aumento de temperatura, com rampa de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até 750°C , em fluxo de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de He.

4.2.8 Dessorção de H_2 a temperatura programada (H_2 -TPD)

A análise de dessorção de H_2 a temperatura programada (H_2 -TPD) foi usada na determinação da área metálica específica, dispersão e tamanho de partícula do Ni^0 . Os catalisadores frescos foram pré-tratados em N_2 ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a 200°C por 1 hora. Posteriormente, foram reduzidos a 750°C por 1 hora em fluxo redutor ($20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ da mistura 10% H_2/N_2). Após ativação, os catalisadores foram resfriados em fluxo de N_2 até

50°C e expostos por 50 min a 30 mL.min⁻¹ da mistura 10% H₂/N₂. Em seguida, for feita a purga por 6 horas em fluxo de N₂ para remoção de H₂ fisissorvido. A dessorção foi feita em fluxo de N₂ (30 mL.min⁻¹) aumentando a temperatura até 550°C. Os cálculos para determinação da área metálica, dispersão e tamanho médio do Ni⁰ foram feitos levando-se em conta as áreas sob as curvas de dessorção e as relações matemáticas reportadas no trabalho de Özdemir e colaboradores (2014):

Área específica por massa de catalisador (fase ativa+suporte em m².g⁻¹):

$$S_M = 2 \cdot H \cdot SF \cdot N_A \cdot A \quad (14)$$

Onde

H: quantidade de H₂ dessorvido obtido através da deconvolução da curva de TPD-H₂, em mol.g_{cat}⁻¹;

SF: fator estequiométrico de quimissorção do H por átomo de Ni (Ni/H=1);

N_A: Número de Avogadro (6,023.10²³ átomos.mol⁻¹);

A: Área ocupada por 1 átomo de Ni⁰ (6,33.10⁻²⁰m².átomo⁻¹).

Área específica por massa de fase ativa (em m².g⁻¹):

$$S_{MNi} = \frac{S_M}{x_{Ni}} \quad (15)$$

Onde

x_{Ni}: concentração mássica de Ni no catalisador, expresso em g_{Ni}.g_{cat}⁻¹, sendo que a massa de Ni presente foi obtida por EDS.

Dispersão metálica (D, em %):

$$D = \frac{n_i \cdot 100\%}{n_0} \quad (16)$$

Onde

n_i: quantidade de Ni⁰ presente na superfície (monocamada) do catalisador, em mols.g_{cat}⁻¹, ou seja, n_i = 2.H.SF;

n_0 : quantidade de Ni^0 presente no catalisador, em $\text{mols.g}_{\text{cat}}^{-1}$, ou seja, $n_0 = X_{\text{Ni}}/M_{\text{Ni}}$.

Sendo assim, a dispersão, D , pode ser reescrita usando a relação:

$$D = \frac{2.100.H.SF.M_{\text{Ni}}}{X_{\text{Ni}}} \quad (17)$$

O tamanho médio da partícula metálica (em nm), considerando morfologia esférica, foi estimado a partir da relação (BARTHOLOMEW, PANNEL, BUTLER, 1980):

$$d_p = \frac{97,1}{D} \quad (18)$$

Onde

d_p : tamanho médio da partícula metálica, em nm;

D : dispersão metálica, em %.

4.2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à análise química por EDS

As análises de MEV foram feitas num microscópio Philips XL-30 FEG, equipado com acessório para EDX. As amostras foram dispersas em isopropanol e em seguida gotejadas num porta amostra de vidro. As amostras também foram recobertas com Au para neutralização da carga.

4.2.10 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de MET foram realizadas num equipamento Philips CM 120, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. Utilizou-se isopropanol para dispersão da amostra, a qual foi posteriormente gotejada sobre porta amostra de cobre revestido com carbono.

Para mapeamento químico dos catalisadores frescos, foi utilizado um microscópio FEI TECNAI G² HRTEM equipado com EDS e mapeamento químico.

4.2.11 Espectroscopia foto eletrônica de raios-X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos num espectrômetro Scienta Omicron ESCA equipado com uma fonte $K\alpha$ de Al (1486,7 eV) e analisador hemisférico EA125. Foi utilizado também um neutralizador de carga Cn10 Omicron Charge (1,6 eV) com intuito de compensar as cargas das amostras e corrigir os efeitos de carga nos espectros gerados. Os espectros foram tratados usando o software *CasaXPS*, onde o background dos espectros é computado pelo método de Shirley e o efeito de carga é corrigido usando o C1s a 284,6 eV.

4.2.12 XPD *in situ*

As análises de XPD *in situ* foram executadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas-SP, na linha XPD-10B, equipada com um difratômetro Huber, detector Mythen, monocromador de Si e forno Arara. Acompanhou-se a evolução do níquel durante a redução da amostra até a temperatura de 750°C, em fluxo de 100 mL.min⁻¹ da mistura redutora 5% H₂/He. Em seguida, os catalisadores foram expostos aos reagentes da tri-reforma do metano por 2 horas. Os difratogramas foram coletados na região $2\theta = 10$ a 70°. Durante a reação de tri-reforma, foram utilizados os seguintes fluxos de gases: 17,3 mL.min⁻¹ de CH₄ (20% CH₄/He), 5,8 mL.min⁻¹ de CO₂ (20% CO₂/He) e 2,9 mL.min⁻¹ de ar (20% O₂/He). Água foi alimentada a partir de um saturador a 30°C ($P_{\text{sat}} = 4,246$ kPa), utilizando um fluxo de 28 mL.min⁻¹ de He como gás de arraste.

4.2.13 Experimentos XANES (*espectroscopia de absorção de raios-X próximo à borda*)

Os espectros XANES referentes à borda K do Ni foram medidos *in situ* na linha XAFS2 no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas-SP. Os espectros foram coletados no modo transmissão utilizando uma câmara CCD, na região de 8150 eV a 8500 eV. De 8150 eV a 8310 eV, foi utilizado um *step* de 3 eV e tempo de aquisição equivalente a 0,5 s; de 8310 eV a 8400 eV, o *step* considerado foi 0,5 eV e 1 s de aquisição e de 8400 eV a 8500 eV, 2 eV e 1 s de aquisição. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, após redução a 750°C e após 2 horas de exposição aos reagentes da tri-reforma do metano. Para estes experimentos, foram utilizados os seguintes fluxos de gases: 17,3 mL.min⁻¹ de CH₄ (20% CH₄/He), 5,8 mL.min⁻¹ de CO₂ (20% CO₂/He) e 2,9 mL.min⁻¹ de ar (20% O₂/He). Água foi alimentada a partir de um saturador a 30°C ($P_{\text{sat}} = 4,246$ kPa), utilizando um fluxo de 28 mL.min⁻¹ de He como gás de arraste.

4.3 Ensaios catalíticos

Os ensaios catalíticos foram feitos num reator de quartzo do tipo leito fixo. Foram utilizados 85 mg de precursor, o qual foi ativado *in situ* a 750°C por 1 hora em fluxo de H₂ (30 mL.min⁻¹).

CH₄, CO₂, H₂O e ar sintético (20% O₂/N₂) foram utilizados, alimentando-se 0,00210 mol.min⁻¹ de CH₄ (51,5 mL.min⁻¹); 0,0007 mol.min⁻¹ de CO₂ (17,1 mL.min⁻¹); 0,00035 mol.min⁻¹ de O₂ (42,8 mL.min⁻¹ de ar) e 0,001 mol.min⁻¹ de água, bombeada e previamente aquecida num vaporizador mantido a 180°C, antes de chegar ao reator (razão 3 CH₄: 1 CO₂: 1,4 H₂O: 0,5 O₂). Dessa forma, a velocidade espacial (GHSV) foi equivalente a 3,92 mol.gcat⁻¹.h⁻¹. Os catalisadores foram avaliados a 650 °C e 750 °C, por 5 horas em cada temperatura, com intuito de verificar o efeito da temperatura sobre a reação de reforma tripla.

Os testes com diferentes valores de GHSV foram feitos utilizando quatro massas distintas do catalisador na proporção molar Ce/Zr = 4. Para isso, manteve-se a mesma vazão dos reagentes e a proporção de alimentação comentada no parágrafo anterior em todos os testes. As massas utilizadas foram: 43, 85, 113 e 150 mg. Assim, as velocidades espaciais corresponderam a 7,74; 3,92; 2,95 e 2,22 mol.gcat⁻¹.h⁻¹, respectivamente. Cada teste para um determinado GHSV teve duração de cinco horas.

Já os ensaios variando a razão molar O₂/CO₂ e H₂O/CO₂ na alimentação foram realizados considerando o mesmo GHSV em todos os testes (2,95 mol.gcat⁻¹.h⁻¹). Foram estudados os efeitos da mudança da razão O₂/CO₂ sobre o desempenho catalítico, utilizando as razões O₂/CO₂ equivalentes a 0; 0,17; 0,5 e 1,5. Os testes variando a proporção H₂O/CO₂ foram feitos da mesma maneira, utilizando as proporções 0; 0,84 e 1,4. Cada ensaio avaliando uma determinada razão O₂/CO₂ ou H₂O/CO₂ teve duração de cinco horas.

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

Os desempenhos catalíticos foram avaliados considerando conversões de CH₄ e CO₂ (X_i, i=CH₄ ou CO₂) e rendimentos de H₂ (Y_{H2}) e CO (Y_{CO}), calculados segundo as expressões:

$$X_i = \frac{F_{i_{in}} - F_{i_{out}}}{F_{i_{in}}} \cdot 100 \quad (19)$$

Onde F_{in} =fluxo de CH_4 ou CO_2 alimentado; F_{out} = fluxo de CH_4 ou CO_2 na saída do reator.

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{2F_{CH_4 in} + F_{H_2O in}} \cdot 100\% \quad (20)$$

Onde F_{in} = fluxo de CH_4 ou água alimentada

$$Y_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4 in} + F_{CO_2 in}} \cdot 100\% \quad (21)$$

Onde F_{in} = fluxo de CH_4 ou CO_2 alimentado e F_{out} = fluxo de CH_4 ou CO_2 na saída do reator.

As conversões de equilíbrio foram estimadas utilizando o software Aspen Plus[®] versão 8.2, através do método da minimização da energia livre de Gibbs. O meio reacional foi considerado uma mistura de gases ideais a 1 atm. As composições de entrada no reator e os produtos de saída são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes e produtos para cada condição de alimentação na reação de TRM

Composição molar na alimentação	Produtos
$CH_4: CO_2: H_2O: O_2 = 3:2:1,4:0$ ($O_2/CO_2=0$)	CO, CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O
$CH_4: CO_2: H_2O: O_2 = 3:1,5:1,4:0,25$ ($O_2/CO_2=0,17$)	CO, CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O , O_2
$CH_4: CO_2: H_2O: O_2 = 3:1:1,4:0,5$ ($O_2/CO_2=0,5$)	CO, CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O , O_2
$CH_4: CO_2: H_2O: O_2 = 3:0,5:1,4:0,75$ ($O_2/CO_2=1,5$)	CO, CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O , O_2
$CH_4: CO_2: H_2O: O_2 = 3:2:0:0,5$ ($H_2O/CO_2=0$)	CO, CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O , O_2
$CH_4: CO_2: H_2O: O_2 = 3:1,1:0,92:0,5$ ($H_2O/CO_2=0,84$)	CO, CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O , O_2
$CH_4: CO_2: H_2O: O_2 = 3:0,83:1,17:0,5$ ($H_2O/CO_2=1,4$)	CO, CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O , O_2

Fonte: Arquivo pessoal.

A quantidade de carbono formado durante a reação foi quantificado por análise termogravimétrica (ATG) no equipamento TG-DTG 60H Shimadzu Simultaneous DTA-TG, levando em conta a massa de catalisador utilizado para cada teste catalítico e o tempo de reação (5 horas).

A grafitação (α) dos depósitos de carbono foi avaliada por espectroscopia Raman num equipamento Vitec α 300R ($\lambda=514,6$ nm). Ela pode ser calculada a partir da razão das

intensidades da banda referente à presença carbono desordenado (I_D) e ordenado/estruturado (I_G):

$$\alpha = \frac{I_D}{I_G} \quad (22)$$

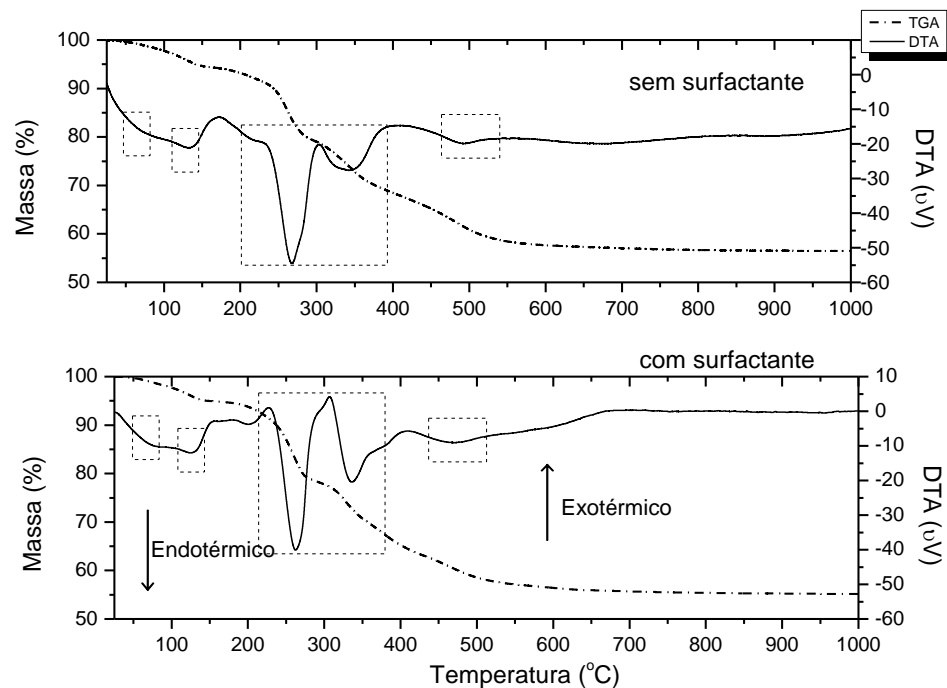
5 RESULTADOS

5.1 Resultados referentes às sínteses do MgAl_2O_4 preparado sem e com o surfactante

5.1.1 Análise termogravimétrica dos suportes antes da calcinação

A Figura 11 ilustra a análise termogravimétrica (ATG) e a análise térmica diferencial (DTA) dos precursores sintetizados sem e com o surfactante P123[®]. Em ambos os casos, observa-se que já não há mais perda significativa de massa a partir de 600°C, indicando que as transformações químicas cessaram. Nota-se também uma perda de massa um pouco mais significativa para o material preparado com o copolímero, a qual está associada à decomposição do P123[®], que não foi totalmente eliminado na etapa de lavagem.

Figura 11: Análise termogravimétrica (ATG) e térmica diferencial (DTA) dos precursores



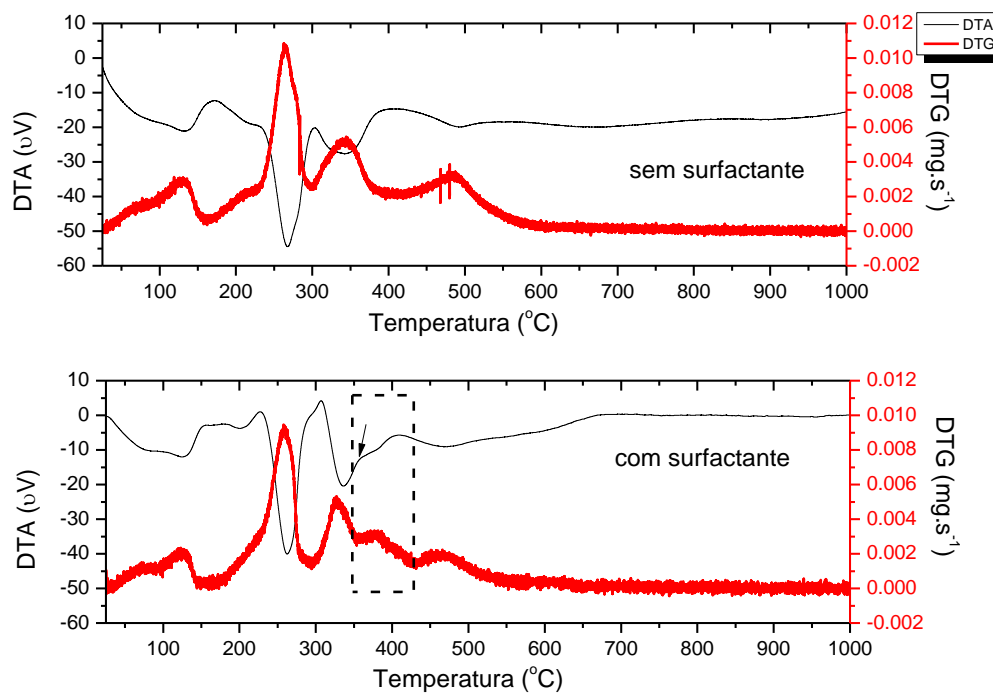
Fonte: Arquivo pessoal.

Os picos endotérmicos próximos a 70°C, 120°C, 260°C e 350°C estão associados à eliminação de água superficial, à água de hidratação do hidróxido duplo $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ e à decomposição do $\text{Al}(\text{OH})_3$ e do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, respectivamente (BOCANEGRA et al., 2008; MOSAYEBI et al., 2012). Em geral, a decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ocorre a 400°C (KIM, SAITO, 2000; REZAEI, KHAJENOORI, NEMATOLLAHI, 2011). O adiantamento do pico associado à decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pode ser relacionado à perda de hidroxilas do Al da fase $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8$ (BOCANEGRA et al., 2008). Já o largo pico

endotérmico próximo a 470°C pode se referir ao segundo estágio de decomposição do $\text{Al}(\text{OH})_3$ a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e também à dehidroxilação da fase $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (KIM, SAITO, 2000; BOCANEGRA et al., 2008).

Um comparativo entre os DTG's e os DTA's dos precursores permite uma melhor avaliação destes picos, conforme ilustrado pela Figura 12.

Figura 12: Comparativo entre os DTG's e DTA's dos precursores



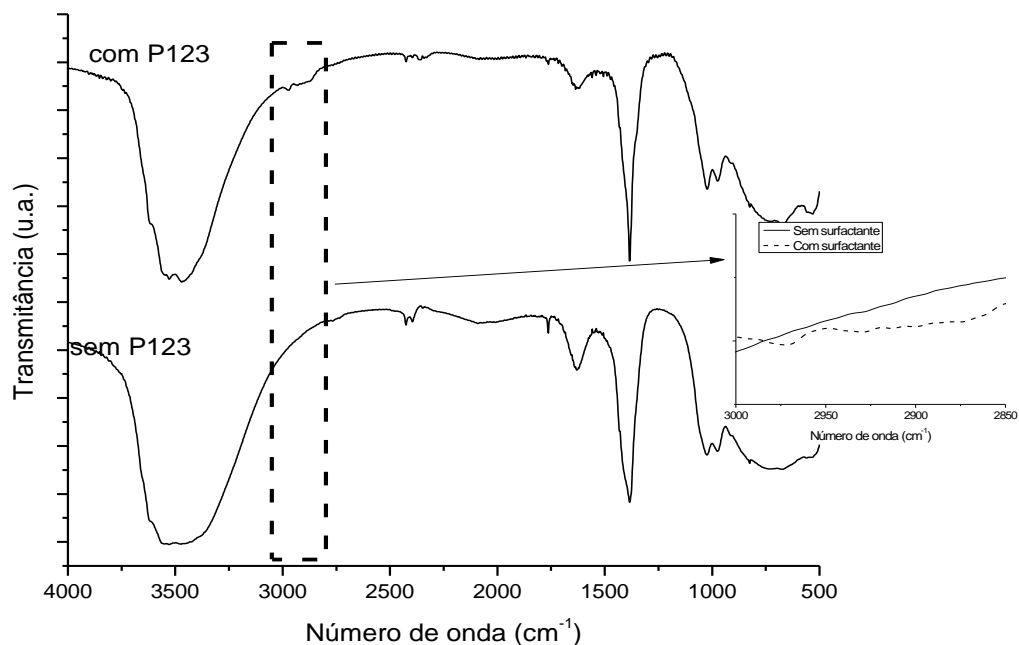
Fonte: Arquivo pessoal.

Nos dois casos, os picos dos DTA's correspondem aos dos DTG's, indicando que todas as transformações são de natureza química. Na curva de DTG do precursor sintetizado com P123[®], nota-se um pico adicional entre 350 °C e 400°C, correspondendo ao pico exotérmico a 400°C no DTA, o qual não é observado na curva do precursor preparado na ausência do P123[®]. Aparentemente, também existe um ombro exotérmico próximo a 350°C na curva de DTA. Sendo assim, ambos os picos da curva de DTA devem ser associados à decomposição do surfactante. Wu e colaboradores (2005) encontraram um pico exotérmico a 300°C na curva de DTA do copolímero P123[®] puro e a 350°C durante a decomposição do precursor de nanopartículas de LiCoO_2 sintetizadas com o surfactante; Kumar e colaboradores (2014), um pico exotérmico a 480°C associado à combustão do P123[®] durante a transformação térmica do precursor do $\text{Li}(\text{MgNi})\text{O}_2$. Isso sugere que a oxidação do P123[®] depende da interação do surfactante com as partículas.

Seguindo o raciocínio de Chen e colaboradores (2016), os quais incorporaram Ti na SBA-15 utilizando P123[®] como fonte de carbono, os picos exotérmicos em temperaturas superiores a 300°C podem se referir à oxidação do P123[®], o qual se encontrava fortemente adsorvido em sítios Al⁺³ e Mg⁺² das nanopartículas, visto que, em geral, a decomposição do surfactante fracamente adsorvido na superfície dos poros ocorre em temperaturas inferiores a 200°C.

5.1.2 Espectros de infravermelho do suporte MgAl₂O₄

Figura 13: Espectros de infravermelho dos suportes não calcinados preparados sem e com P123[®]



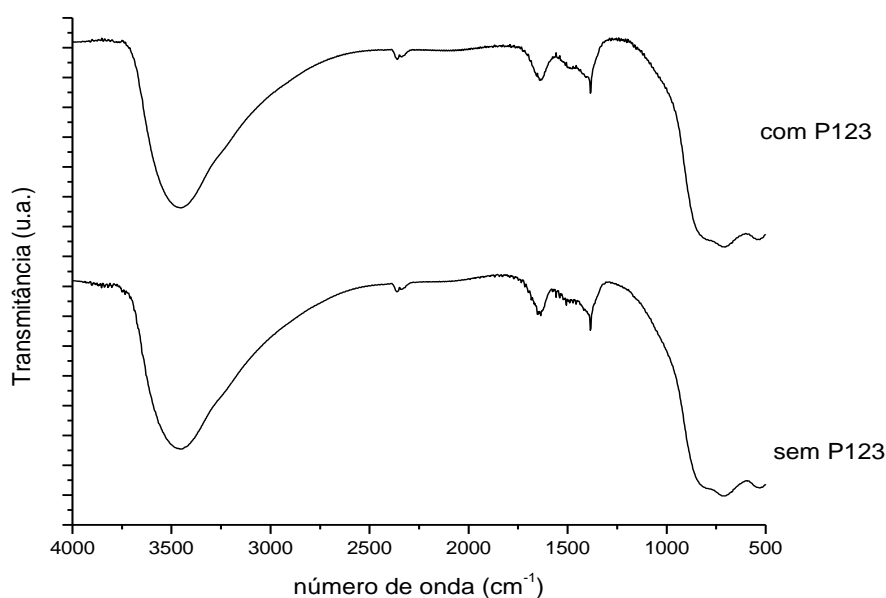
Fonte: Arquivo pessoal.

Nos dois espectros obtidos antes da calcinação (Figura 13), foram observadas bandas próximas a 3500 cm⁻¹, a qual está relacionada à vibração dos grupos OH⁻¹ pertencentes ao hidróxido duplo formado. Já a banda próxima a 1620 cm⁻¹ está relacionada à vibração de moléculas de água adsorvidas na superfície (ALVAR, REZAEI, ALVAR, 2010). Segundo Chardradass e Kim (2010), os picos na região entre 2500 cm⁻¹ e 2300 cm⁻¹ correspondem ao modo de vibração de moléculas de CO₂ adsorvidas durante o experimento. Os picos próximos a 1380 cm⁻¹ estão relacionados à presença de ânions NO₃⁻¹, os quais não foram completamente removidos durante a lavagem (SABERI, et al., 2008). O dubleto na região de

1000 cm^{-1} deve-se às deformações da ligação Al-OH (RIVES, 2006). Por fim, vibrações abaixo de 800 cm^{-1} correspondem à rede inorgânica do precursor (MOSAYEBI et al., 2012).

O que difere um espectro do outro na Figura 13 é a presença de pequenos picos entre 2900 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} , referentes aos modos de vibrações simétricos e assimétricos dos grupos $-(\text{CH}_2)_n-$ do surfactante, indicando a presença do mesmo na amostra antes de calcinar, resultado coerente com o obtido pela análise termogravimétrica (REZAEI, KHAJENOORI, NEMATOLLAHI, 2011).

Figura 14: Espectros de infravermelho do MgAl_2O_4 após calcinação



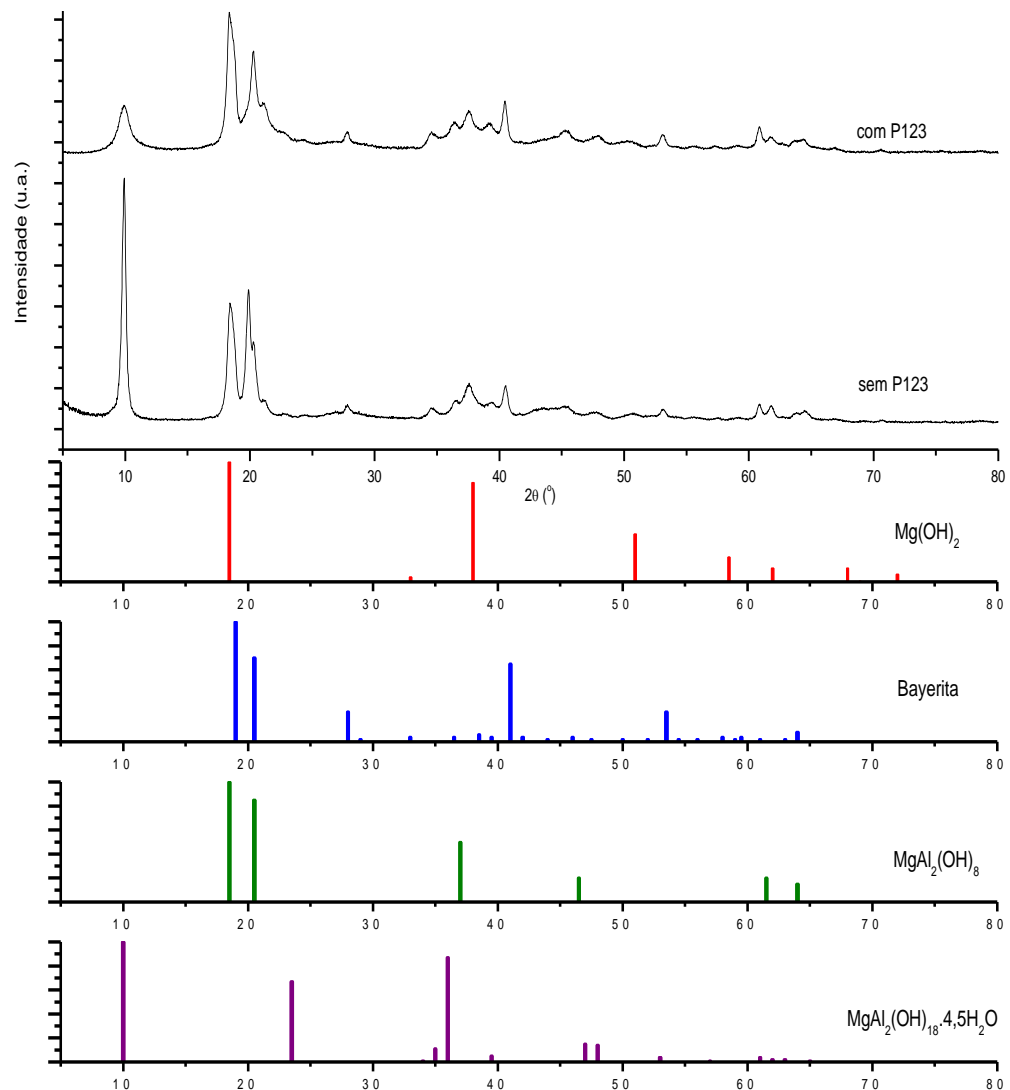
Fonte: Arquivo pessoal.

Após calcinação a 750°C , as bandas referentes aos nitratos desaparecem, bem como os picos referentes à presença do surfactante. O espectro dos dois suportes sintetizados sem e com o P123[®] se tornam similares (Figura 14), conforme esperado. Os espectros das amostras calcinadas são similares aos reportados por Tripathy e Bhattacharya (2013): a larga banda a 3500 cm^{-1} se refere à água adsorvida, bem como aquela próxima de 1600 cm^{-1} . Segundo eles, a formação do espinélio é provada pela presença de picos próximos a 530 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , relacionados às vibrações estruturais dos cátions Al^{+3} de coordenação octaédrica. Em ambos os casos, um ombro próximo a 820 cm^{-1} indica que existem cátions Al^{+3} ocupando sítios tetraédricos, provando assim a inversão estrutural do espinélio, conforme constatado pela análise RMN.

5.1.3 Difração de raios-X

Nos difratogramas de raios-X antes da calcinação (Figura 15) são observadas a presença das fases bayerita (JCPDS-12-0457) e hidróxido de magnésio (JCPDS-74-2220), além do $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8$ (JCPDS-35-1274). Estas fases cristalinas já foram relatadas nos trabalhos de Guo e colaboradores (2004) e Fu e colaboradores (2013). Além disso, outra fase associada ao hidróxido duplo $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ também foi observada, da mesma forma como no trabalho de Bocanegra e colaboradores (2008). Entretanto, no trabalho desses pesquisadores, o hidróxido duplo relatado foi a meixnerita, cuja fórmula é $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

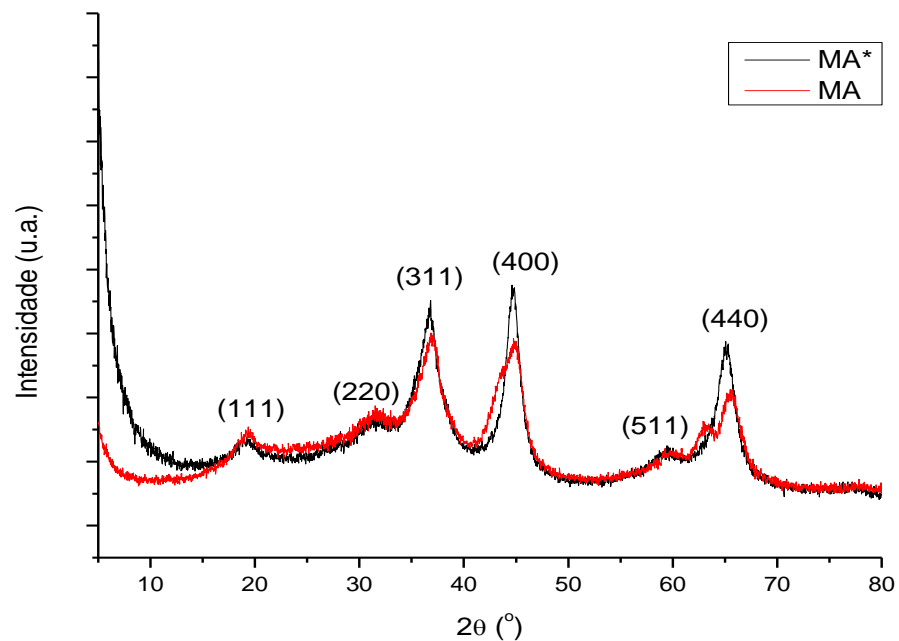
Figura 15: Difratograma de raios-X dos precursores não calcinados preparados com e sem P123[®]



Fonte: Arquivo pessoal.

No difratograma do precursor sintetizado sem o surfactante, percebe-se que pico do hidróxido duplo hidratado é bem mais intenso do que as outras fases presentes e também em relação ao precursor preparado com o surfactante. De acordo com Wang e colaboradores (2010), isso é um indício de que o P123[®] restringiu o crescimento da fase $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4,5H_2O$ na direção 001 . No caso do precursor obtido com P123[®], as fases bayerita e hidróxido de magnésio são as mais intensas ($2\theta = 20^\circ$) sugerindo, ainda segundo Wang e colaboradores (2010), que as mesmas participam da formação das micelas.

Figura 16: Comparativo entre os difratogramas de raios -X dos suportes preparados sem e com P123[®]



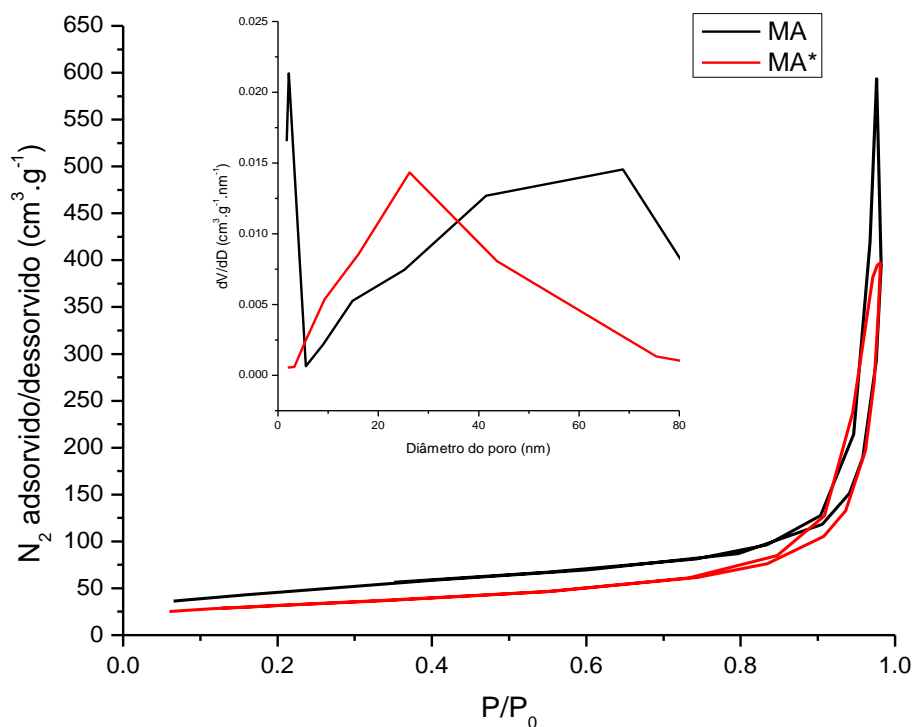
Fonte: Arquivo pessoal.

Um comparativo entre os difratogramas de raios-X do espinélio sintetizado sem (MA*) e com o surfactante (MA) após a calcinação é mostrado na Figura 16. Os picos do suporte MA são menos intensos e mais largos que os do suporte MA*, conforme também observado por Mosayebi e colaboradores (2012). Além disso, observa-se um ombro no plano (400) e um pico adicional a $2\theta = 63^\circ$, referentes à fase adicional MgO, quantificada mais adiante no Refinamento de Rietveld. Nota-se que a intensidade relativa do plano (400) em relação ao plano (311) é maior no $MgAl_2O_4$ preparado sem o surfactante o que, segundo Zhang (2009), poderia indicar a presença da $\gamma-Al_2O_3$.

5.1.5 Propriedades texturais

A isoterma do suporte MA, mostrada na Figura 17, é classificada como tipo II, devido à intensa adsorção de N_2 a elevadas pressões relativas, indicando a presença de macroporos (LEOFANTI et al., 1988; WANG et al., 2010). Já a isoterma do suporte MA* é uma transição entre os tipos II e IV, apresentando maior participação de mesoporos responsáveis pela porosidade. Resultados similares já foram reportados por Lee e colaboradores (2014), mostrando que a síntese de partículas de $LaMnO_3$ com o surfactante aumentou a presença de macroporos. A histerese de ambas pode ser classificada como tipo H3, associada à presença de poros tipo fenda de morfologia e tamanhos não uniformes, indicando que estão localizados entre as partículas com formato de plaquetas ou placas achatadas (LEOFANTI et al., 1998; HUANG et al., 2014; JIA et al., 2016).

Figura 17: Isoterma de adsorção e distribuição do volume de poros do $MgAl_2O_4$



Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se também que o suporte obtido da síntese feita em presença do surfactante possui uma distribuição bimodal de poros, conforme visualizado também na Figura 17. Há poros em toda a região dos mesoporos ($2 \text{ nm} < D_{\text{poro}} < 50 \text{ nm}$) e macroporos ($D_{\text{poro}} > 50 \text{ nm}$). Segundo Lu e Liu (2012), os mesoporos menores são associados aos poros internos das

partículas, enquanto os maiores, às fendas entre as partículas empilhadas umas sobre as outras. Segundo Lee e colaboradores (2014), a formação de tal arranjo de mesoporos/macroporos se deve à estrutura molecular do P123[®]. Sendo um copolímero tri-bloco anfifílico e um surfactante não aniônico, seus grupos hidrofóbicos (óxido de polipropileno) segregam numa micro fase hidrofóbica, ao passo que seus grupos hidrofílicos (óxido de polietileno) possuem afinidade pela fase polar dos hidróxidos metálicos. Dessa forma, os grupos de óxido polietileno podem se adsorver na superfície dos metais Mg e/ou Al, e então se organizarem numa estrutura hierárquica, na qual os poros menores se formam no interior de poros maiores. De fato, sabe-se que a região hidrofílica do copolímero P123[®] é adsorvida preferencialmente em regiões com maior densidade de cátions Mg⁺², acreditando-se que a bayerita Al(OH)₃ também participe da formação da micela na etapa de síntese. Como grande parte dos cátions Mg⁺² da brucita (Mg(OH)₂) estão concentrados no plano 001, a adsorção do P123[®] ocorre nesse mesmo plano, fato que restringe o crescimento da partícula nessa direção, assumindo assim o formato de uma placa “achatada”, ou plaqueta

Conforme esperado, o espinélio sintetizado sem o surfactante possui área superficial específica e porosidade inferiores ao preparado com o copolímero (Tabela 4).

Tabela 4: Propriedades texturais dos suportes preparados sem e com o surfactante

	Área BET (m ² .g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹)	D _{poro} (nm)
MA*	112	0,61	25,0
MA	170	0,99	24,5

Fonte: Arquivo pessoal.

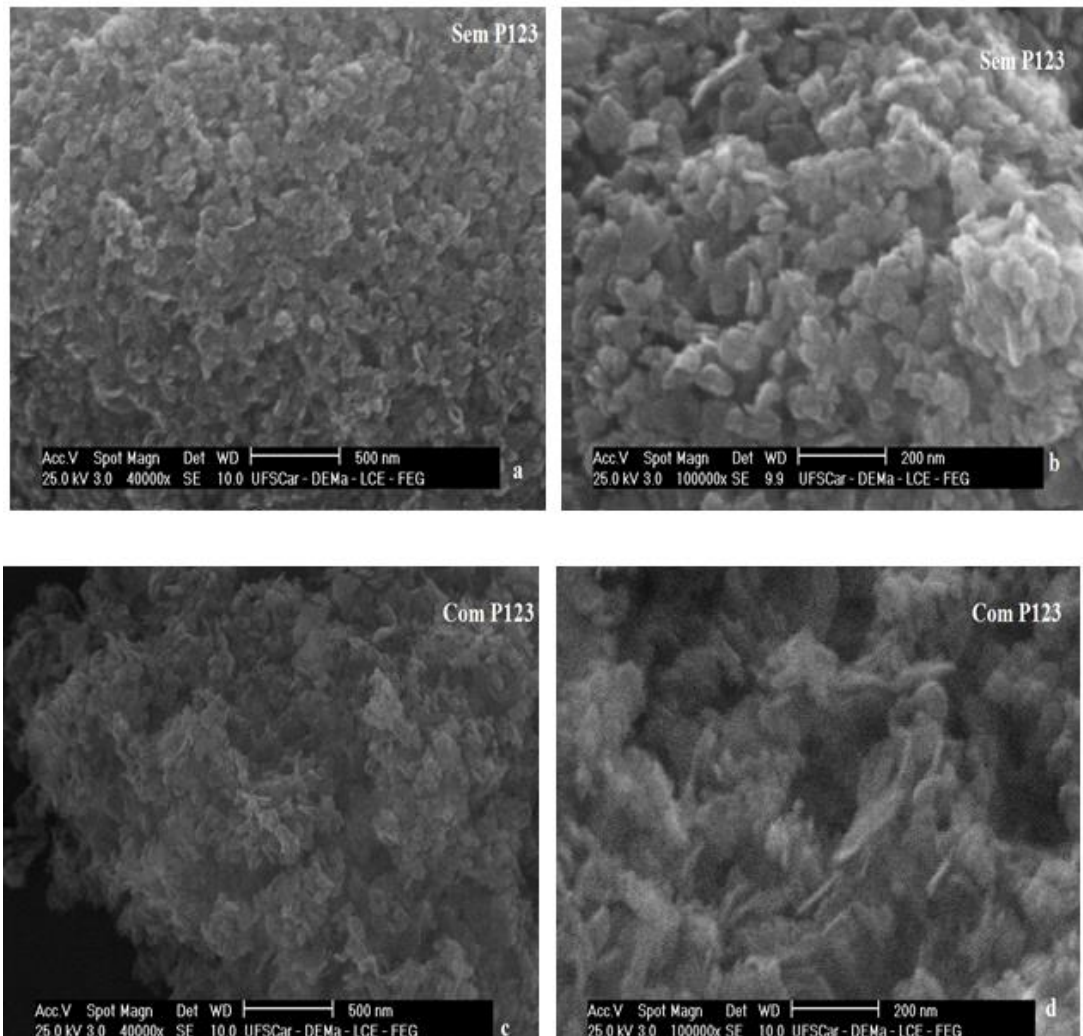
5.1.6 Microscopia eletrônica de varredura

Para verificar o efeito da síntese em presença do copolímero P123[®] na morfologia das partículas, realizaram-se análises de microscopia de varredura, conforme mostrado na Figura 18.

Nota-se a presença de partículas aglomeradas quando o espinélio é obtido na ausência do P123[®]. As partículas sintetizadas com o surfactante parecem estar mais separadas umas das outras (Figuras 18 b e d), e, de uma forma geral, apresentam morfologia mais “esponjosa” (Figura 18 c).

De acordo com Rezaei e colaboradores (2011), o copolímero impede a aglomeração das partículas, formando uma camada protetora sobre as mesmas durante a síntese, restringindo sua mobilidade.

Figura 18: Microscopias eletrônicas de varredura do $MgAl_2O_4$ após a calcinação



Fonte: Arquivo pessoal.

5.2 Considerações referentes às sínteses dos suportes preparados sem e com o surfactante

A principal diferença entre as sínteses realizadas sem e com o surfactante é que na primeira as partículas se encontram mais aglomeradas, conforme constatados por análises de MEV. Isso ocorre porque o copolímero impede a aglomeração das partículas, formando uma camada protetora sobre as mesmas durante a síntese, restringindo sua mobilidade, ao ser adsorvido preferencialmente em regiões com maior densidade de cátions Mg^{+2} , restringindo o

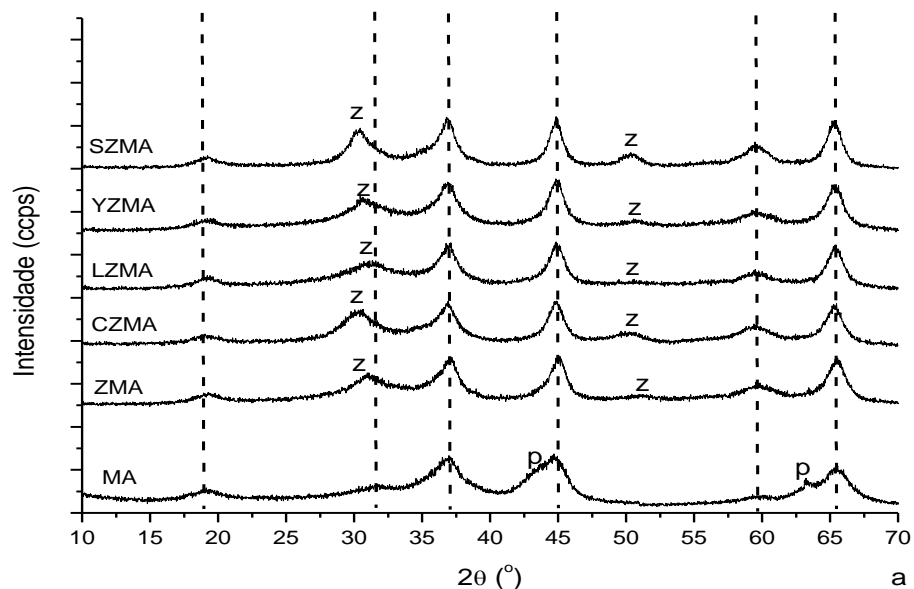
crescimento na direção 001 , conforme observado pela difração de raios-X antes da calcinação. Esse fato refletiu no aumento da porosidade e área superficial do suporte MgAl_2O_4 . Por esse motivo, as inserções dos aditivos Zr e X-Zr (X=Ce, La, Sm e Y) e da fase ativa foram feitas através de impregnações no suporte sintetizado com o surfactante (MA).

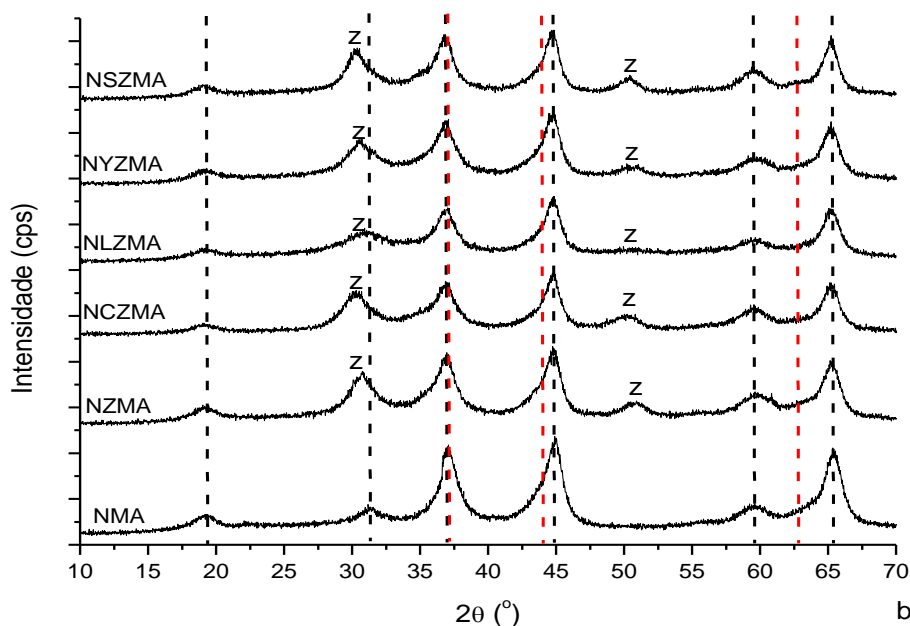
5.3 Caracterizações dos suportes e catalisadores da série X-Zr (X= Ce, La, Sm, Y)

5.3.1 Difração de raios-X e Refinamento de Rietveld

Observa-se a presença da fase espinélio (linhas pontilhadas: JCPDS-21-1152) no difratograma de raios-X do suporte MA (Figura 19a). Conforme resultados obtidos por Refinamento de Rietveld, sumarizados na Tabela 4, essa fase é majoritária em todas as amostras. No suporte MA, notam-se ombros próximos a $2\theta = 43^\circ$ e 63° , referentes à presença da fase periclásio MgO (p: JCPDS-45-0946).

Figura 19: Difratogramas de raios-X dos suportes (a) e catalisadores frescos (b)





Linha pontilhada preta: espinélio $MgAl_2O_4$; z: zircônia; linha pontilhada vermelha: NiO

Fonte: arquivo pessoal.

Não foi possível distinguir claramente a fase NiO, uma vez que os padrões NiO (JCPDS-78-0643) e $MgAl_2O_4$ (JCPDS-21-1152) possuem planos principais de difração razoavelmente próximos e considerando que os picos obtidos na difração de raios-X foram largos (Figura 19 b), devido à baixa cristalinidade dos catalisadores frescos. Contudo, a assimetria dos picos em $2\theta = 45^\circ$ e 65° indica a existência do NiO. Conforme será comentado a seguir, é provável que o NiO não tenha se inserido na rede do espinélio, uma vez que não houve perturbações nas distribuições dos cátions Al^{+3} , conforme constatado por ressonância magnética nuclear na região do Al.

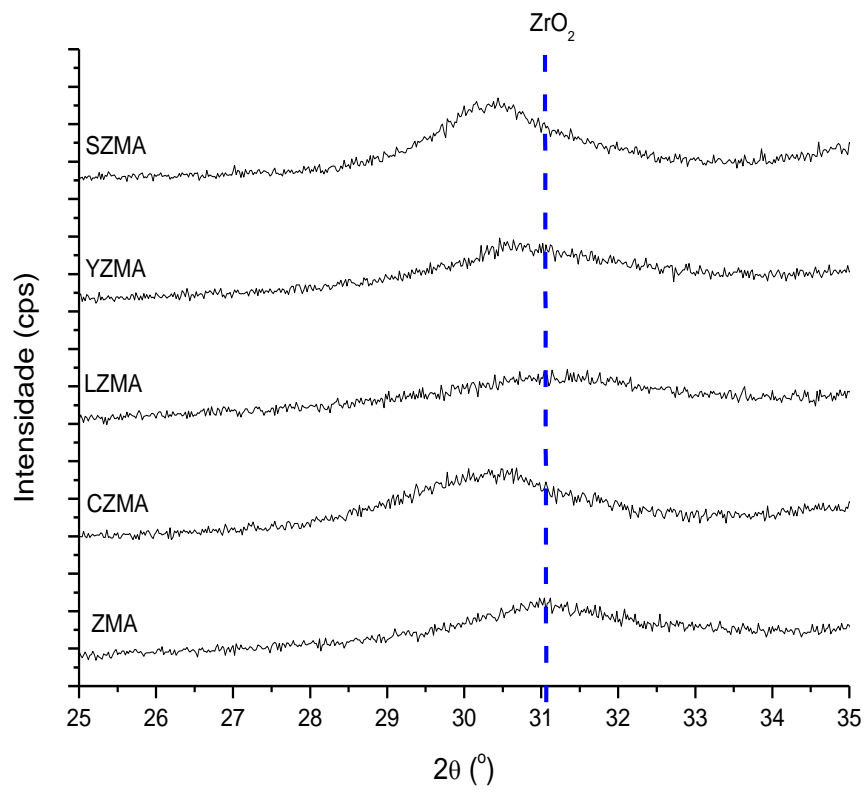
Nos suportes e catalisadores frescos aos quais foram adicionados a Zr e X-Zr (X=Ce, La, Y ou Sm), nota-se a segregação de uma fase relacionada à zircônia cúbica e/ou tetragonal. Da mesma forma como observado por Youn e colaboradores (2010), não é possível distinguir a fase tetragonal da fase cúbica, já que ambas possuem picos muito próximos. Aparentemente, não se nota a formação da fase monoclinica (JCPDS-01-0750).

Tabela 5: Resumo dos resultados do Refinamento de Rietveld, parâmetros de rede (a) e tamanho médio de cristalito (L)

Suporte/Precursor	χ^2	R_{wp} (%)	R_p (%)	Fases detectadas (% mássicos)
MA	1,5	8	6	79% espinélio (a=8,07 Å; L=4,0 nm); 21% MgO (a=4,20 Å; L=4,0nm)
NMA	2,3	8	7	100% espinélio + NiO (a=8,07 Å; L=5,9 nm)
ZMA	1,3	8	6	91% espinélio (a=8,07 Å; L=5,6 nm); 9% ZrO ₂ (a=5,05 Å; L=3,0 nm)
NZMA	1,8	8	6	94% espinélio + NiO (a=8,07 Å; L=5,6 nm); 6% ZrO ₂ (a=5,07 Å; L=3,4nm)
CZMA	1,3	8	6	95% espinélio + NiO(a=8,08 Å; L=6,0 nm); 5% CeZrO ₂ (a=5,14 Å; L=3,1 nm)
NCZMA	1,5	8	6	90% espinélio +NiO (a=8,08 Å; L=6,0 nm); 10% CeZrO ₂ (a=5,14 Å; L=3,6 nm)
LZMA	1,3	8	6	89% espinélio (a=8,08 Å; L=6,0 nm); 11% ZrO ₂ (a=5,12 Å; L=3,0 nm)
NLZMA	1,5	8	6	93% espinélio + NiO (a=8,08 Å; L=6,2 nm); 7% La ₂ O ₃ +ZrO ₂ (a=5,12 Å; L=3,4 nm)
YZMA	1,7	9	7	84% espinélio (a=8,08 Å; L=5,9 nm); 16% Y ₂ O ₃ +ZrO ₂ (a=5,13 Å; L=3,0 nm)
NYZMA	1,6	7	6	95% espinélio + NiO (a=8,08 Å; L=6,4 nm); 5% Y ₂ O ₃ +ZrO ₂ (a=5,13 Å; L=3,0 nm)
SZMA	1,4	9	7	92% espinélio (a=8,08 Å; L=6,8 nm); 7% Sm ₂ O ₃ +ZrO ₂ (a=5,14 Å; L=3,7 nm)
NSZMA	1,6	8	6	92% espinélio + NiO (a=8,08 Å; L=6,9 nm); 7% Sm ₂ O ₃ +ZrO ₂ (a=5,14 Å; L=4,0 nm)

Fonte: arquivo pessoal.

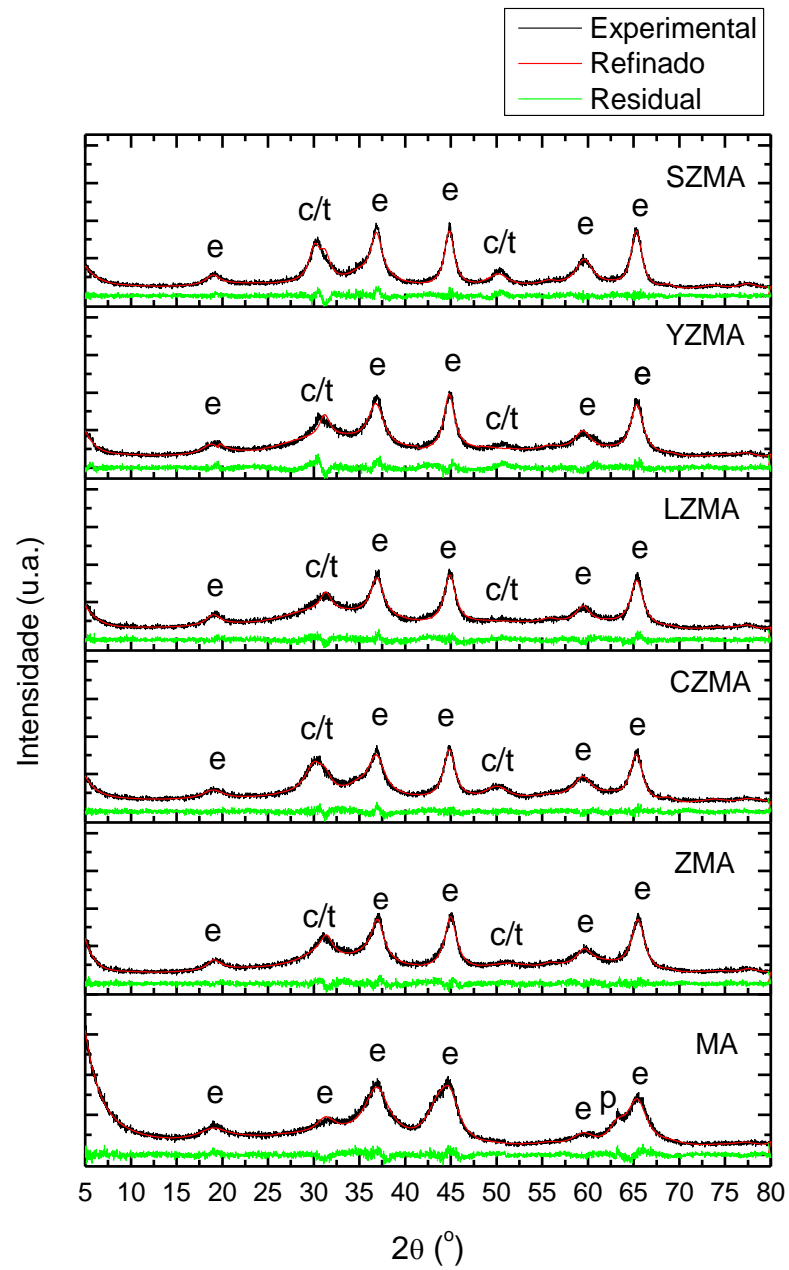
Os picos referentes à zircônia estão levemente deslocados no sentido de baixo ângulo com a adição da ítria e dos óxidos pertencentes aos lantanídeos associados ZrO₂, conforme ilustrado pela ampliação na região $2\theta = 25^\circ - 35^\circ$ (Figura 20). O deslocamento ocorre uma vez que os raios dos cátions Ce⁺⁴ (0,97 Å), La⁺³ (1,12 Å), Y⁺³ (0,93 Å) e Sm⁺³ (0,95 Å) são maiores que o do Zr⁺⁴ (0,84 Å), levando à expansão da rede da ZrO₂, observado pelo aumento do parâmetro de rede referente a esta fase, mostrado na Tabela 5 (YOUN, SEO, SONG, 2010; OCAMPO et al., 2011).

Figura 20: Deslocamento da zircônia

Fonte: arquivo pessoal.

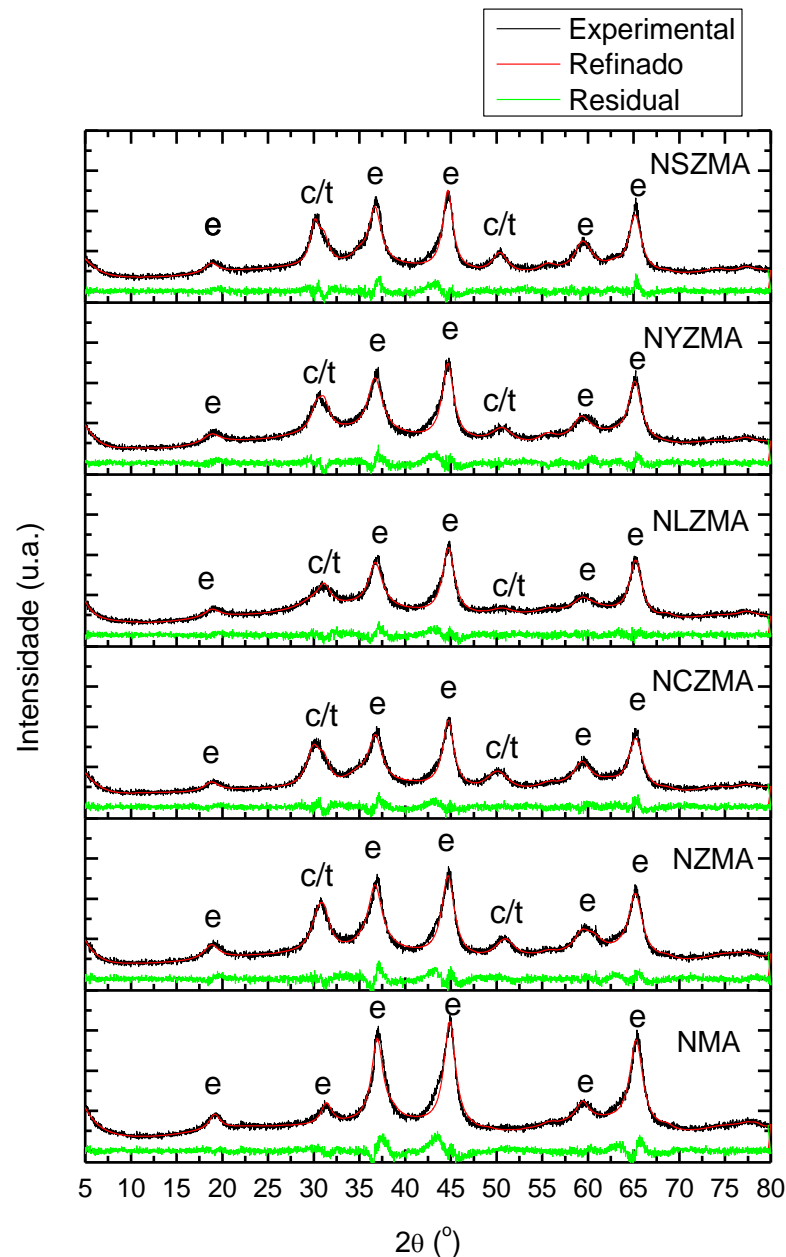
As Figuras 21 e 22 mostram os resultados do refinamento de Rietveld dos suportes e catalisadores frescos, respectivamente.

Figura 21: Refinamento de Rietveld dos suportes



e-espínelio, p-periclásio (MgO), c/t-zircônia cúbica e/ou tetragonal.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 22: Refinamento de Rietveld dos catalisadores frescos

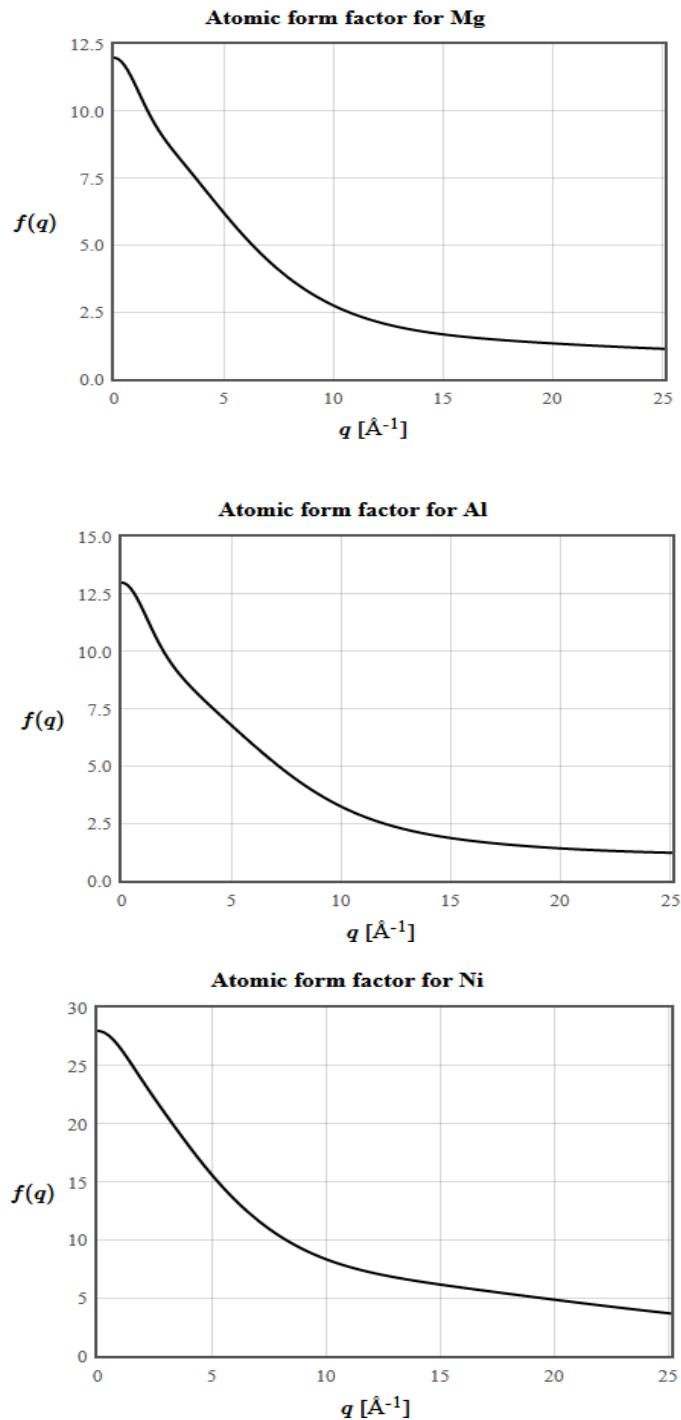
e-espínlio, c/t-zircônia cúbica e/ou tetragonal.

Fonte: Arquivo pessoal.

Existe pouco contraste entre Mg e Al na radiação do cobre (8 keV). A Figura 23 mostra os fatores de espalhamento dos átomos Mg, Al e Ni na radiação do Cu. Observa-se decaimento similar no espalhamento do Mg e Al. Por esse motivo, segundo Gutierrez-Antonio (2006), o fator de ocupação não deve ser refinado. Ainda de acordo com Gutierrez-Antonio (2006), a ausência de contraste entre as fases afeta também a análise quantitativa. Embora o Ni possua fator de espalhamento diferente do Mg e do Al, o refinamento levando

em conta a fase NiO não gerou resultados com significado físico. Por esse motivo, o refinamento levando em conta apenas a fase espinélio no precursor NMA e fase espinélio e zircônia nos precursores NZMA, NCZMA, NLZMA, NYZMA e NSZMA foram considerados mais representativos.

Figura 23: Fatores de espalhamento do Mg, Ni e Al (radiação do Cu)



Fonte: <http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/crystaldiffraction/atomicformfactors/formfactors.php>.

Conforme já comentado, os valores de parâmetros de rede (a), tamanho de cristalito (L) e as fases presentes encontram-se na Tabela 5. Os fatores de confiabilidade, R_{wp} e R_p estão abaixo de 10%, enquanto que a qualidade do refinamento (χ^2) está próximo a 1, mostrando que os refinamentos foram satisfatórios ($\chi^2 < 4$ já é considerado adequado) (GOMES et al., 2005).

Durante o refinamento, foi constatada a presença de anisotropia em todas as amostras referente à fase espinélio+NiO, sugerindo que os cristais não apresentam formato esférico. Nestes refinamentos, constatou-se que a largura anisotrópica é positiva, o que sugere que os cristalitos crescem na direção a ($hkl= 100$), assumindo o formato de placas. Caso a largura anisotrópica apresentasse valores negativos, o cristalito teria forma de agulha, e o crescimento preferencial estaria na direção c ($hkl = 001$) (International Centre for Data Diffraction, 2011).

Por este motivo, os tamanhos de cristalitos foram calculados considerando a maior dimensão da placa, que está na direção 100 , a partir do modelo fenomenológico para a largura anisotrópica, proposto por Stephens (1999) apud Leite e colaboradores (2010):

$$L_{100} = \frac{18000.k.\lambda}{\pi.X} \quad (23)$$

Onde k é o fator de forma; λ , o comprimento de onda, e X é a largura anisotrópica resultante da distribuição do tamanho dos cristalitos, obtida a partir do refinamento.

Já as fases associadas aos aditivos X-ZrO₂ não apresentaram crescimento preferencial, uma vez que provavelmente deva se cristalizar com morfologia esférica.

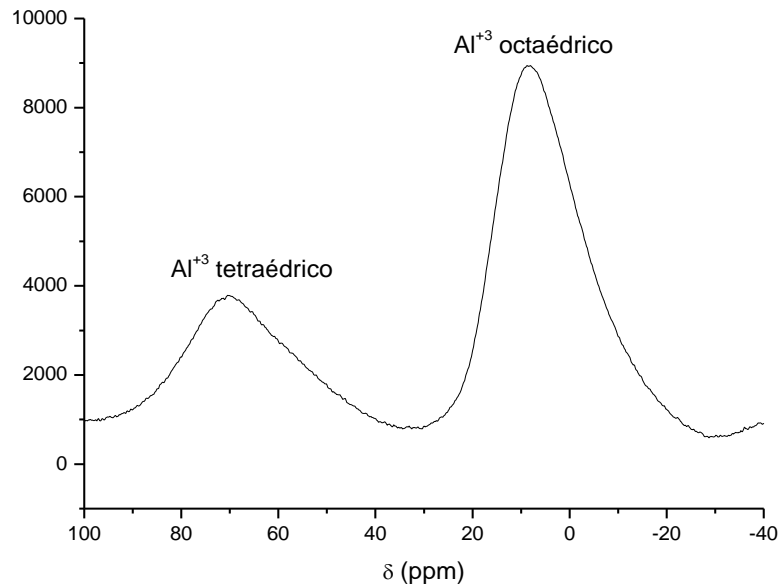
Após as impregnações, os tamanhos de cristalito (L) referentes à fase espinélio aumentaram se comparados ao suporte MA devido à aglomeração e sinterização dos cristais após as calcinações (NUERNBERG et.al., 2013).

5.3.2 Ressonância Magnética Nuclear

Buscando estudar a distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos do espinélio, recorreu-se à técnica de ressonância magnética nuclear do Al²⁷ (MAS-NMR) e o seu espectro é ilustrado na Figura 24. Essa informação é possível de ser obtida a partir do refinamento do parâmetro associado à ocupação/distribuição dos cátions nos sítios tetragonais 8a e octaédricos 16c, através do método de Rietveld. Entretanto, ao prosseguir o refinamento com o objetivo de refinar esse parâmetro, os resultados retornados pelo programa não apresentaram coerência física e por isso optou-se por não refinar o fator de ocupação. Essas

incoerências físicas ocorrem porque a radiação de Cu não permite contraste entre Mg e Al, conforme já comentado.

Figura 24: Espectro RMN do MgAl_2O_4



Fonte: Arquivo pessoal.

O espectro anterior mostrou um pico de baixa intensidade, localizado próximo a 70 ppm, e outro próximo a 10 ppm, associados às coordenações tetraédrica e octaédrica do Al^{3+} , respectivamente (SEPELAK et al., 2006; SREEJA et al., 2008). A assimetria do pico localizado a $\delta=10$ ppm sugere uma mudança local da coordenação do Al^{VI} , possivelmente devido à migração de parte dos cátions Mg^{+2} dos sítios tetraédricos para octaédricos (MAEKAWA et al., 1997; SCHREYECK, WLOSIK, FUZELLIER, 2000).

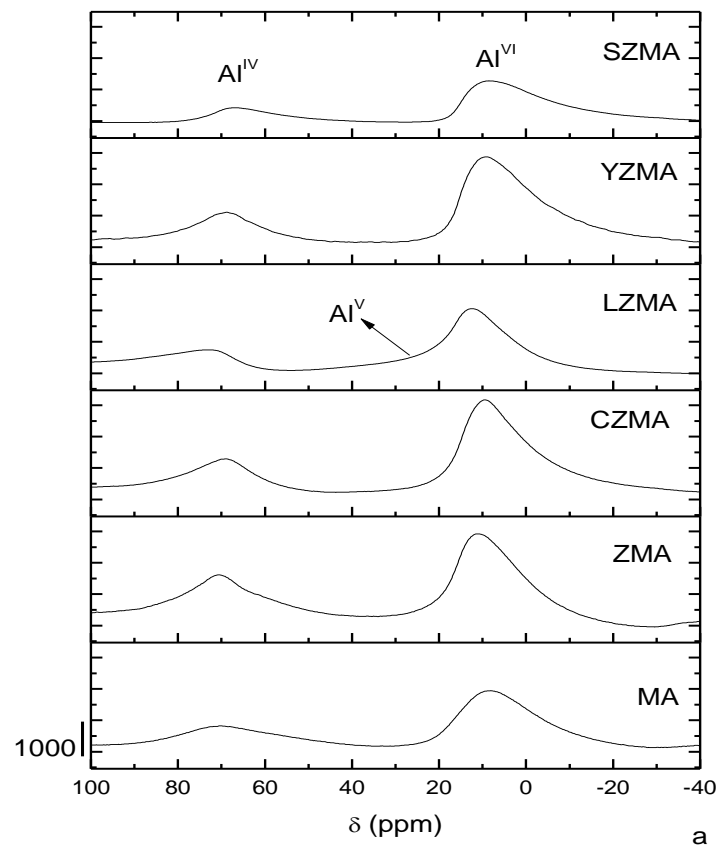
A partir da equação (13), foi possível encontrar o grau de inversão $\lambda = 0,59$ do suporte MA. Em outras palavras, 71% dos sítios octaédricos são ocupados pelos cátions Al^{+3} , enquanto que os 29% restantes, pelo Mg^{+2} . A inversão estrutural já era esperada nesta temperatura de calcinação: Tripathy e Battacharya (2013) observaram que todos os cátions Al^{+3} ocupavam sítios octaédricos quando o espinélio MgAl_2O_4 era calcinado a 900°C , obtendo assim uma estrutura totalmente ordenada. Segundo eles, quanto maior a temperatura de calcinação, mais energia possuem os cátions, os quais acabam por ocupar sítios mais estáveis.

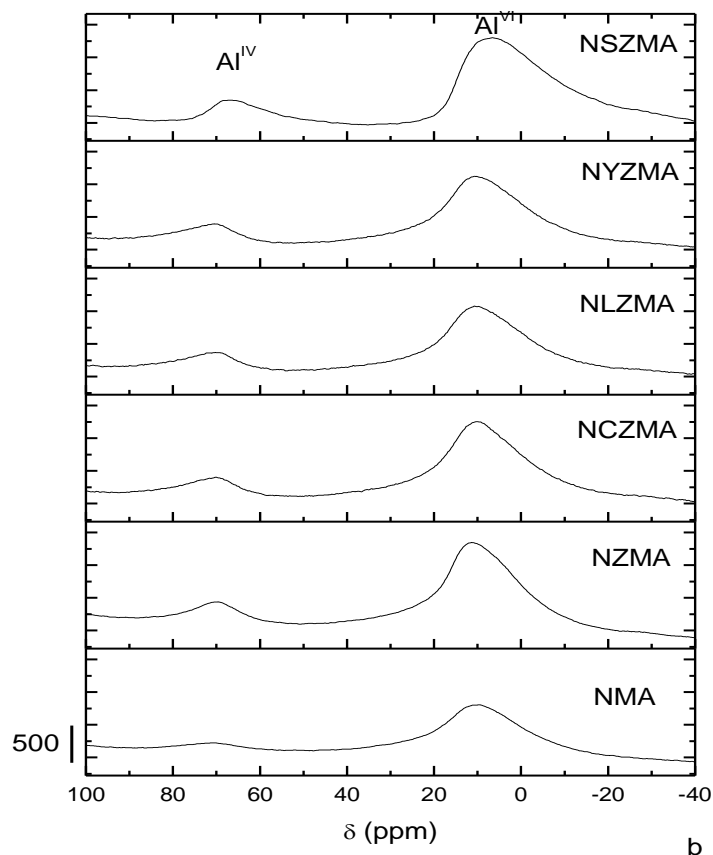
Além disso, de acordo com Sreeja e colaboradores (2008), o grau de inversão do espinélio parece estar relacionado ao tamanho do cristalito, observando que a localização dos cátions Al^{+3} nos sítios tetraédricos diminui com o aumento da partícula ou do cristalito. No

trabalho dos referidos autores, λ é maior que 0,50 para cristalitos inferiores a 18 nm. Para o suporte aqui relatado, calculou-se um tamanho de cristalito próximo a 4 nm para a fase MgAl_2O_4 , conforme comentado na seção referente ao DRX.

A Figura 25 a e b ilustra um comparativo entre os espectros RMN na região do Al dos suportes e dos catalisadores frescos, nesta ordem. Da mesma forma como reportado no trabalho de Ramírez-Hernández e colaboradores (2016), os sinais referentes aos catalisadores frescos são menos intensos que o de seus respectivos suportes.

Figura 25: Espectros RMN do Al^{27}





Fonte: Arquivo pessoal.

A adição do elemento Zr ao suporte MA levou a um aumento no valor de λ , conforme mostrado na Tabela 6, sugerindo que mais cátions Mg^{+2} , e eventualmente os cátions Zr^{+4} , passaram a ocupar sítios de natureza octaédrica. Já o grau de inversão dos suportes CZMA, LZMA, YZMA e SZMA pouco variou em relação ao suporte MA, sugerindo que a presença destes elementos associados ao Zr não causaram perturbações na rede.

Particularmente no suporte contendo o elemento La (LZMA), nota-se a presença de uma assimetria mais pronunciada no pico referente ao Al^{VI} . Segundo Ramírez-Hernández e colaboradores (2016), sugerindo a presença de cátions Al^{+3} penta-coordenados. Isso indica que a presença do La ocasionou grande perturbação na rede, fazendo com que os cátions Al^{+3} ocupassem posições alternativas aos sítios tetraédricos e octaédricos. Como existem 3 tipos de coordenação de Al, fica difícil falar em inversão estrutural, uma vez que para o cálculo é levado em conta apenas os sítios de coordenação 4 e 6. Ainda sim, pode-se estimar o λ se for considerada apenas a presença desses dois sítios de coordenação.

Tabela 6: Distribuição/ocupação dos cátions Al^{+3}

	Inversão (λ)	Ocupação de sítios octaédricos pelo Al^{+3} (%)	Ocupação de sítios tetraédricos pelo Al^{+3} (%)
MA	0,59	71	59
NMA	0,47	77	47
ZMA	0,73	64	72
NZMA	0,56	72	56
CZMA	0,56	72	56
NCZMA	0,53	74	53
LCZMA	0,54	73	54
NLZMA	0,56	72	56
YZMA	0,56	72	56
NYZMA	0,52	74	52
SZMA	0,55	73	55
NSZMA	0,50	75	50

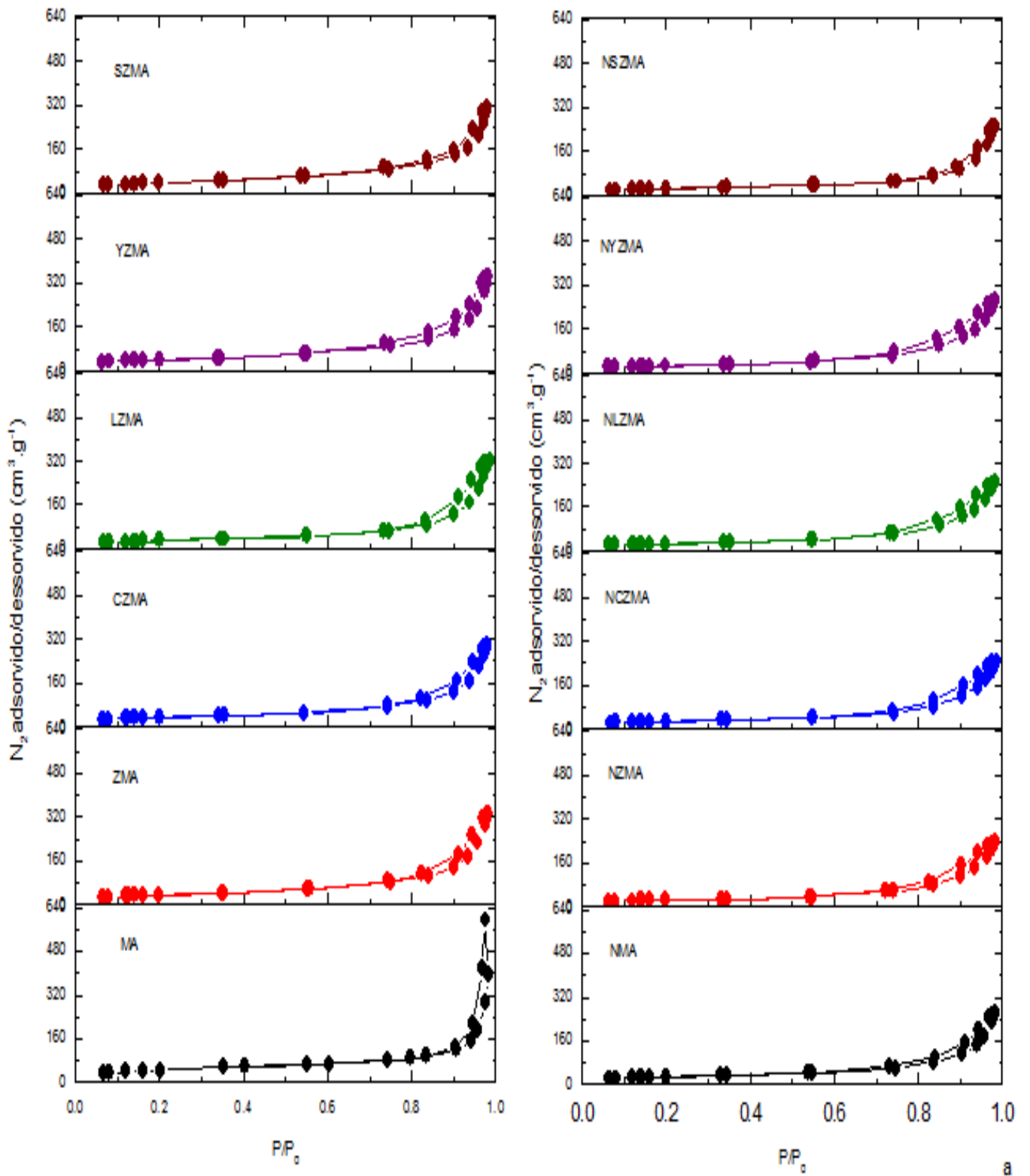
Fonte: Arquivo pessoal.

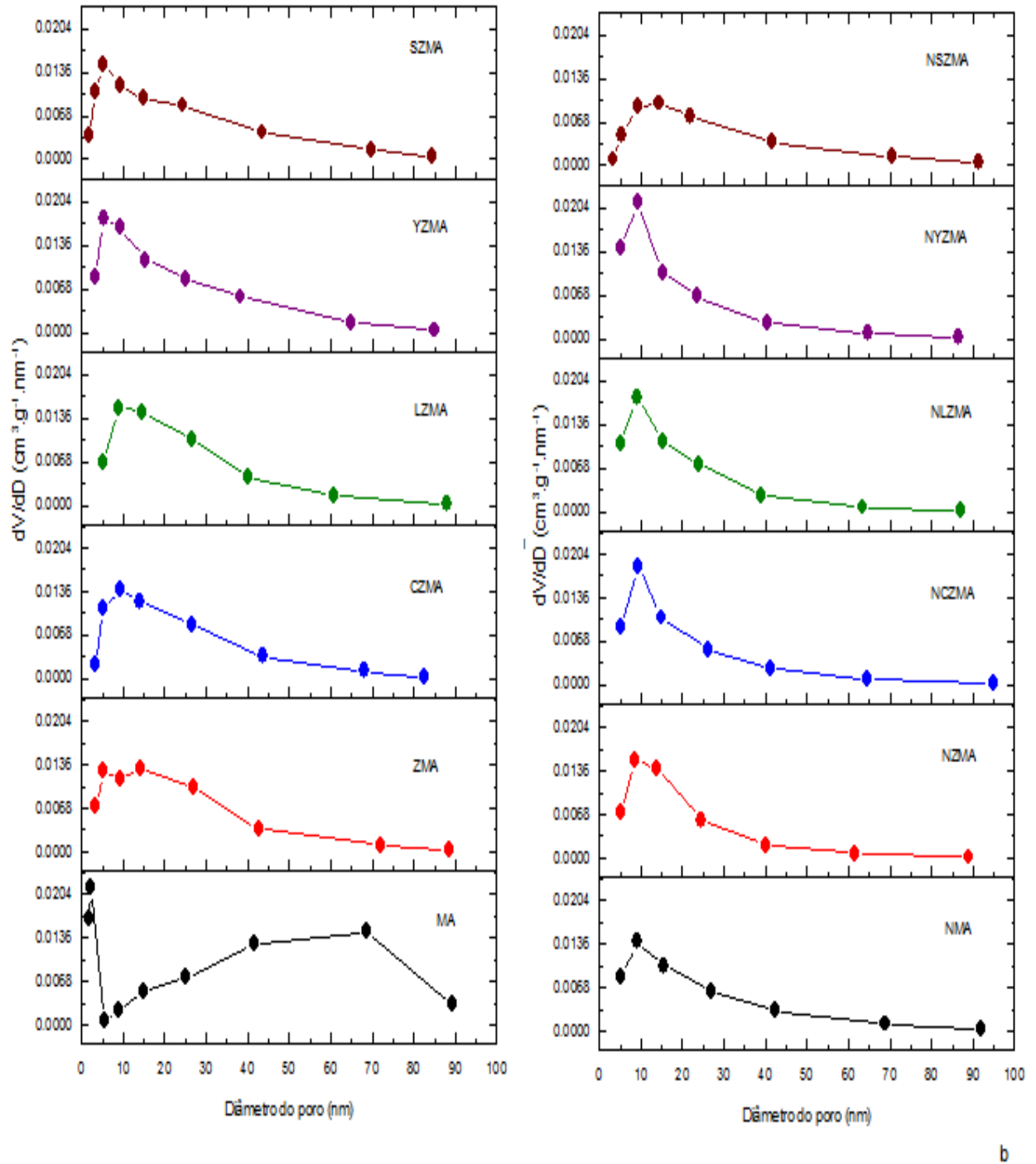
O grau de inversão diminuiu com a inserção de níquel nos suportes MA e ZMA, especialmente nesse último, o que sugere que uma parte dos cátions Ni^{+2} ocupou preferencialmente os sítios de coordenação 4. Nos demais, a presença do níquel pouco alterou a distribuição dos cátions em relação aos seus respectivos suportes, sugerindo que o cátion Ni^{+2} não se inseriu nos sítios do espinélio, permanecendo como fase NiO na superfície do suporte.

5.3.3 Propriedades texturais

Devido a maior porosidade obtida na síntese do $MgAl_2O_4$ em presença do surfactante (MA), este foi escolhido como matriz para impregnação dos aditivos e da fase ativa, conforme já comentado. Ressalta-se a manutenção de uma rede de poros considerável nos demais suportes e precursores catalíticos preparados através de impregnações sequenciais, em virtude da elevada porosidade do $MgAl_2O_4$ garantida pela síntese assistida pelo P123[®].

Figura 26: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (a) e distribuição do volume de poros (b)





Fonte: Arquivo pessoal.

Os suportes promovidos e os catalisadores frescos apresentam isotermas do tipo IV (Figura 26a). Em todos os casos, a histerese pode ser classificada como H3, associada à presença de poros tipo fenda.

A área superficial do suporte MA, bem como a porosidade e o tamanho dos poros, sofreram decréscimo com a adição da Zr e Zr associada aos lantanídeos e Y (Tabela 7). A

região de poros maiores que 25 nm também se tornou menos significativa (Figura 26 b) com adição desses elementos ao suporte MA, indicando que os mesmos ocuparam o interior desses poros. A adição da fase ativa também gerou um decréscimo do volume e do tamanho médio dos poros em relação aos seus respectivos suportes, exceto no precursor NSZMA, que apresentou um tamanho de poro ligeiramente maior que seu respectivo suporte, SZMA.

Tabela 7: Propriedades texturais dos suportes e catalisadores

	Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D _{poro} (nm)
MA	170	0,99	24,5
NMA	100	0,40	15,3
ZMA	124	0,50	14,3
NZMA	87	0,35	13,9
CZMA	120	0,46	14,9
NCZMA	91	0,37	14,0
LZMA	106	0,49	16,5
NLZMA	91	0,38	13,4
YZMA	143	0,52	13,4
NYZMA	95	0,40	13,0
SZMA	131	0,47	13,0
NSZMA	80	0,38	14,0

Fonte: Arquivo pessoal.

5.3.4 Análise de energia dispersiva de raios-X

Através das análises de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), foi possível obter a composição química dos catalisadores frescos, conforme mostra a Tabela 8. Para cada amostra, foram realizadas análises em 6 pontos distintos. Os resultados representam a média percentual dos elementos (em massa).

Tabela 8: Análise química*

	% Mg	% Al	%Ni	%Zr	%X (Ce,La,Y ou Sm)
MA	15 ±0,1 (17,0)	40 ±0,2 (38,0)	-	-	-
NMA	14 ± 0,1 (15,0)	34,7±0,8 (33,0)	9,1±0,8 (9,7)	-	-
ZMA	14 ±1,0 (15,0)	32 ±1,0 (33,0)	-	11 ±3,0 (9,0)	-
NZMA	12 ±1,0 (13,0)	29±2,0 (29,0)	10,0±1,5 (9,7)	7,3±1,5(8)	-
CZMA	13 ±2,0 (14,8)	33 ±3,0 (33,0)	-	8,9±2,5(7,2)	3,5±1,0 (2,8)
NCZMA	12 ± 2,0 (14,4)	30 ±2,0 (29,0)	8,0±1,0 (9,7)	7,3±2,5 (6,3)	2,9±0,5 (2,4)
LZMA	15± 1,0 (14,8)	33 ±2,0 (32,9)	-	7,4±1,0 (7,4)	2,7±0,8 (2,8)
NLZMA	12 ±2,0 (13,0)	27 ±1,5 (29,0)	11 ±1,0 (9,7)	8,8±3,0 (6,5)	2,7±0,9 (2,5)
YZMA	17 ±1,0 (14,9)	31 ± 1,5 (33,3)	-	7,0±2,0 (7,5)	2,4±0,5 (1,8)
NYZMA	15 ±2,5 (13,1)	27 ±3,0 (29,1)	12± 3,0 (9,7)	5,8±3,0 (6,5)	2,0±0,9 (1,6)
SZMA	16 ±2,0 (14,8)	31 ± 2,0 (32,8)	-	8,0±2,0 (7,4)	3,5±0,7 (3,0)
NSZMA	14 ± 3,0 (12,9)	28 ±7,0 (28,8)	9,6±2,0 (9,7)	7,0±1,5 (6,5)	3,1±0,4 (2,7)

*% mássicos; () teores mássicos nominais.

Fonte: Arquivo pessoal.

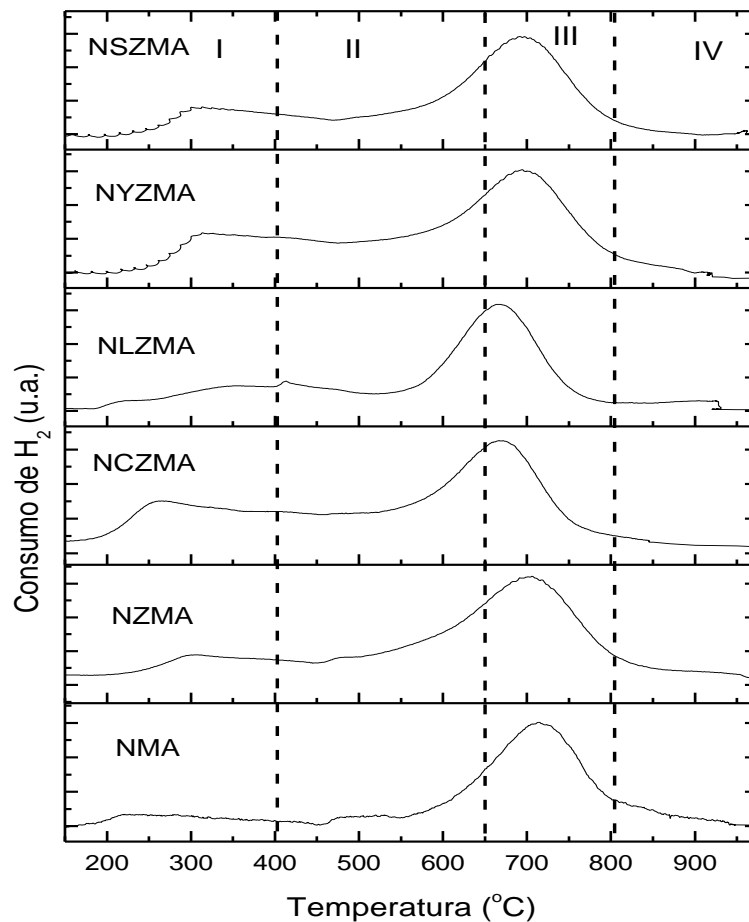
5.3.5 Redução a temperatura programada (TPR-H₂)

Existem basicamente quatro regiões distintas de consumo de H₂ nas curvas de redução dos catalisadores (Figura 27), associadas às forças de interação do NiO com o suporte. Até 400°C (I), ocorre a redução do NiO segregado, bem como o consumo de H₂ por oxigênios superficiais, os quais estão fracamente adsorvidos na superfície (KIRUMAKKI et al., 2006; NEMATOLLAHI, REZAEI, LAY, 2015). Na região compreendida entre 400°C-650°C (II), tem-se a redução de NiO que desenvolve moderada interação com o suporte MgAl₂O₄ (GUO et al., 2004; DJAIDJA et al., 2006). Já entre 650°C-800°C (III), ocorre a redução de espécies NiO_x, as quais mostram elevada interação com o suporte (ÖZDEMIR et al., 2014; PARK et al., 2015). Todos os catalisadores apresentaram picos de redução nessa região de temperatura. Esses resultados são similares aos reportados por Özdemir e colaboradores (2014), os quais também não consideraram a incorporação do níquel no espinélio. As análises de EDX mostraram que alguns catalisadores frescos (NMA, NZMA e NCZMA) apresentaram proporção molar Al/Mg ligeiramente maior que 2, sendo cabível considerar a formação de espécies NiAl₂O₄. Sabe-se que temperaturas acima de 800°C são requeridas para ativar

espécies muito estáveis, como o $(\text{NiMg})\text{Al}_2\text{O}_4$ (GUO et al., 2004; LUCRÉDIO, JERKIEWICKZ, ASSAF, 2007; GONZÁLEZ et al., 2013). Sendo assim, levando em conta que os picos principais de redução dos catalisadores frescos estão em temperaturas inferiores a 800°C , considera-se que o NiO não reagiu com o Al_2O_3 para produzir NiAl_2O_4 .

Em comparação aos catalisadores NMA e NZMA, nota-se que o registro de consumo de H_2 acima de 800°C se torna pouco significativo nos espectros dos catalisadores NCZMA, NLZMA, NYZMA e NSZMA, mostrando que espécies muito estáveis não estão presentes nestas amostras, sendo este resultado coerente com os de RMN na região do Al.

Figura 27: H_2 -TPR dos catalisadores frescos



Fonte: Arquivo pessoal.

A redução do níquel parece ser facilitada com a adição de Zr e Zr associada aos lantanídeos e Y, uma vez que o pico principal de redução, localizado na região III, sofre deslocamento no sentido de menores temperaturas. De acordo com Youn e colaboradores, a

presença de cátions com cargas menos positivas que o íon Zr^{+4} gera vacâncias de oxigênio necessárias para manutenção da neutralidade eletrônica da zircônia. Esses “espaços vazios” podem interagir com o oxigênio do NiO, resultando na fácil remoção do O pelo H. Segundo Daza, Moreno e Molina (2011), a céria também é capaz de enfraquecer as interações do NiO com o suporte.

O consumo de H_2 para redução de cada catalisador é mostrado na Tabela 9, bem como o consumo de H_2 esperado, considerando que todo o níquel está presente na forma de NiO, sendo este reduzido de acordo com a reação:

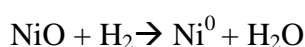


Tabela 9: Consumo de H_2 durante o TPR

Catalisador	%Ni*	Consumo total de H_2 ($\pm 5 \mu\text{mol}$)	Consumo de H_2 pelo suporte ($\pm 5 \mu\text{mol}$)**	Consumo de H_2 pelo Ni (μmol)	Consumo de H_2	
					esperado considerando que todo o Ni é reduzido a Ni^0 (μmol)***	Redutibilidade do níquel (%)
NMA	9,1 \pm 0,8	86	0	86	78	100
NZMA	10 \pm 1,5	83	2	81	88	98
NCZMA	8,0 \pm 1,0	75	3	72	68	100
NLZMA	11 \pm 1,0	106	5	101	92	100
NYZMA	12 \pm 3,0	108	7	101	99	100
NSZMA	9,6 \pm 2,0	92	3	89	82	100

*Análises de EDS, ** determinado a partir dos ensaios de H_2 -TPR nos suportes (espectros não mostrados), *** levando em conta a reação: $NiO + H_2 \rightarrow Ni^0 + H_2O$

Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 8 também mostra a quantidade de H_2 consumido pelos suportes, que seguiu a ordem: MA < SZMA < CZMA < LZMA < YZMA. Segundo Youn e colaboradores (2010), esse consumo corresponde às vacâncias de oxigênio.

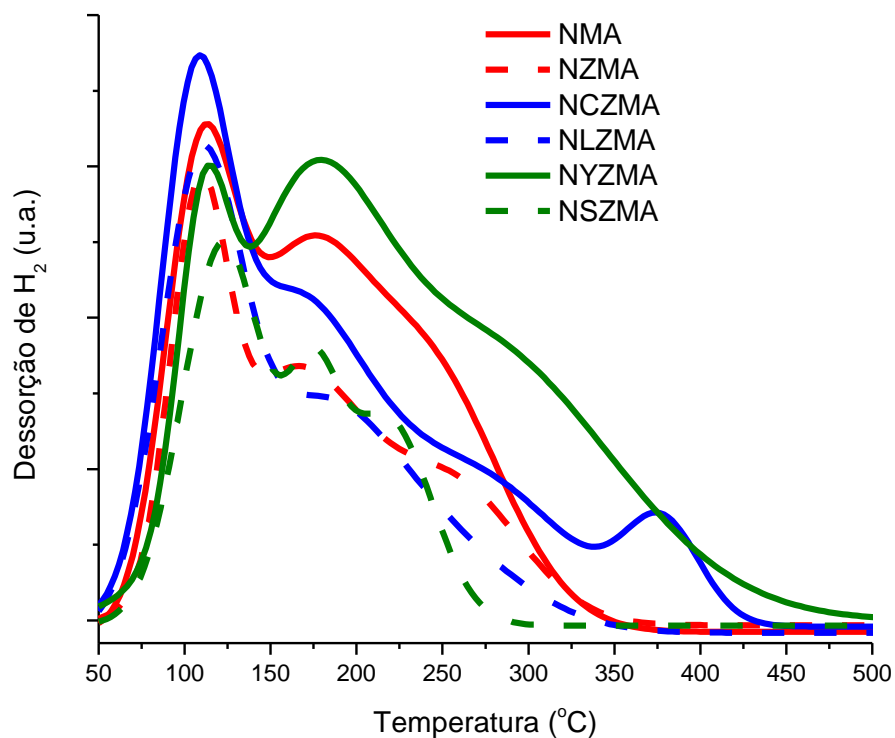
Todos os catalisadores registraram um consumo de H_2 associado ao níquel ligeiramente superior ao esperado, considerando a estequiometria de redução das espécies Ni^{+2} a Ni^0 . A literatura explica que este pequeno consumo adicional está relacionada à ocorrência do fenômeno *spillover*, que envolve a quimissorção dissociativa do H_2 sobre a partícula metálica, seguido da migração deste hidrogênio em direção a receptores localizados

na superfície do suporte, através de difusão superficial (MONTAÑEZ, MORENO, MOLINA, 2014; WANG, YIN, YANG, 2016).

5.3.6 Dessorção de H_2 a temperatura programada (TPD- H_2)

As curvas de dessorção de H_2 (Figura 28) e as dispersões metálicas (Tabela 10) foram similares às reportadas no trabalho de Özdemir e colaboradores (2014).

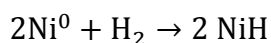
Figura 28: Dessorção de H_2 dos catalisadores



Fonte: Arquivo pessoal.

Alguns suportes registraram dessorção de H_2 (CZMA e LZMA: $14 \mu\text{mol.g}^{-1}$, YZMA: $30 \mu\text{mol.g}^{-1}$). De acordo com Liao e colaboradores (2014), este fato representa a dessorção de H_2 das vacâncias de oxigênio. Estes valores encontrados foram descontados da quantidade de H_2 dessorvido dos respectivos catalisadores. Somente picos registrados até 600°C foram considerados nos cálculos, uma vez que acima desta temperatura, o H_2 é dessorvido de subcamadas da superfície (SONG et al., 2016; YOO et al., 2017).

A adsorção de H_2 no Ni^0 é representada pela seguinte equação:



Utilizando as equações (14) a (18), foi possível calcular a área metálica específica (por unidade de níquel presente na amostra), a dispersão da fase ativa e o tamanho médio do Ni^0 , os quais estão sumarizados na Tabela 10.

Pode-se dizer que a associação da ZrO_2 com o Ce levou à maior dispersão metálica. Por outro lado, ocorreu um comprometimento da dispersão metálica quando os outros elementos- La, Sm e Y- foram adicionados com o Zr ao suporte MgAl_2O_4 , devido a um enfraquecimento da interação metal-suporte, conforme será apresentado na análise de XPS, levando à presença de partículas metálicas maiores.

Tabela 10: Área metálica específica, dispersão e tamanho médio do Ni^0

Catalisador	Área metálica específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$)	Dispersão (%)	Tamanho do Ni^0 (nm)*	Tamanho do Ni^0 (nm)**
NMA	38	6,0	16,0	16,0
NZMA	29	4,5	21,5	16,0
NCZMA	44	7,0	14,0	14,0
NLZMA	22	3,5	28,0	19,5
NYZMA	26	4,0	24,0	-
NSZMA	26	4,0	24,0	-

* Estimado a partir da equação (18): $d_p = \frac{97,1}{D}$; ** Estimado a partir da Equação de Scherrer usando a reflexão do $\text{Ni}_{(200)}$.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os catalisadores NMA, NZMA, NCZMA e NLZMA puderam ser analisados pela técnica de XPD *in situ*, e dessa forma foi possível também obter a informação do tamanho médio da fase ativa ao aplicar a equação de Scherrer ($k=0,9$ para cristalitos esféricos). Esses resultados foram comparados com os tamanhos médios do Ni^0 calculados pela técnica de H_2 -TPD.

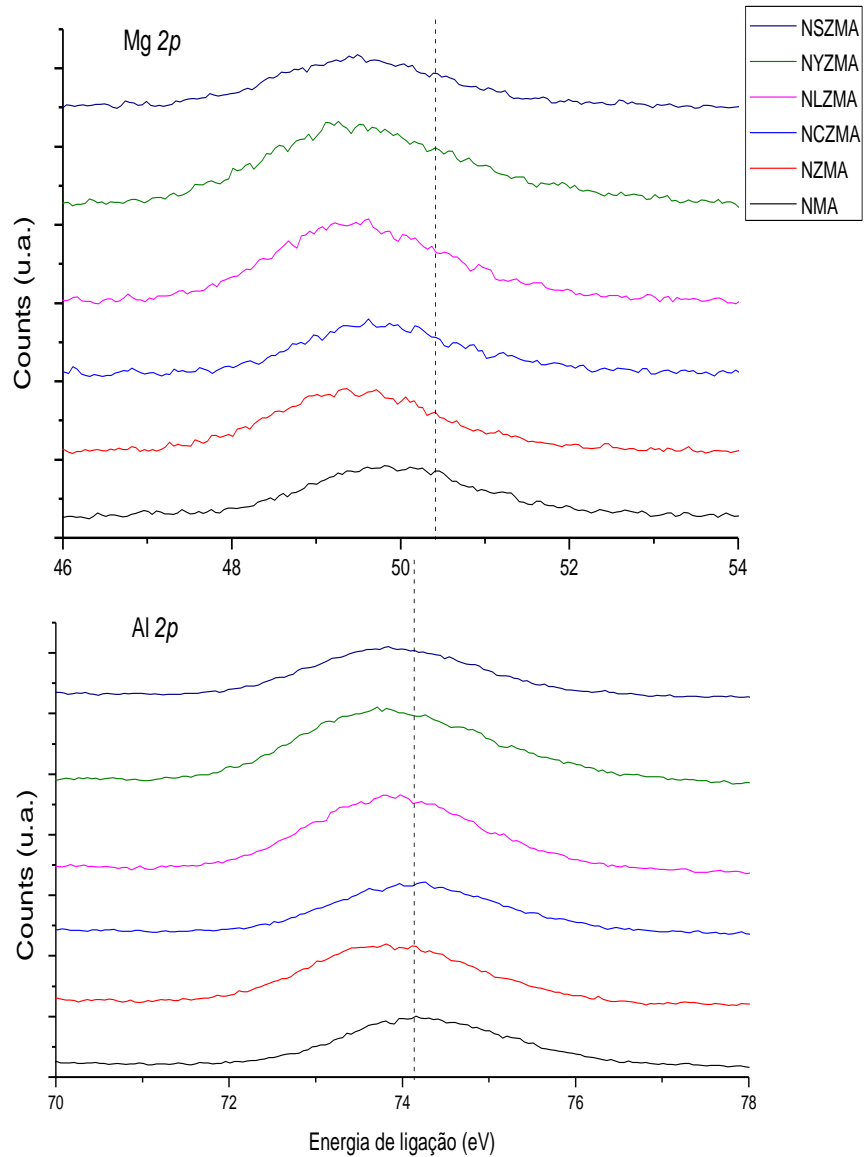
Em geral, a tendência dos tamanhos de cristalitos foi similar nas duas formas utilizadas para o cálculo, embora os valores não tenham sido os mesmos para todos os

catalisadores. Para as amostras NMA e NCZMA, os tamanhos de Ni^0 calculados a partir dos resultados de H_2 -TPD e através da Equação de Scherrer foram iguais.

Como todos os catalisadores da série X-ZrO₂ puderam ser analisados pela técnica de H_2 -TPD, os tamanhos de partícula estimados por essa técnica foram utilizados para interpretação dos resultados catalíticos, discutidos na seção 5.4.

5.3.7 Espectroscopia foto eletrônica de raios-X (XPS)

Figura 29: Energias de ligação do Mg e do Al nos catalisadores frescos



Fonte: Arquivo pessoal.

Nos catalisadores frescos, todos os valores correspondentes às energias de ligação na região espectral do Mg $2p$ e Al $2p$ (Figura 29) foram inferiores a 50,4 eV e 74, 1 eV, respectivamente, os quais correspondem aos valores de energia de ligação padrão numa estrutura espinélio $MgAl_2O_4$ (NIST Standard Database, 2012). Isso sugere uma transferência eletrônica do Ni para o Mg e Al na amostra NMA, e também dos aditivos Zr e X-Zr (X=Ce, La, Sm ou Y) para o Mg e Al.

Os espectros de XPS referentes ao Zr mostraram que este elemento se encontra em mais de um estado de oxidação. De fato, a região correspondente às energias de ligação do Zr $3d5/2$ puderam ser ajustadas utilizando 2 picos, cujos máximos variaram de 181,5 a 181,8 eV, referente à existência de espécies Zr^{+x} ($0 < x < 4$), e de 182,9 a 183,1 eV, associado às espécies Zr^{+4} (LEE et al., 2017). Esses valores se encontram na Tabela 11, e os ajustes dos espectros, no Apêndice B.

Tabela 11: Energias de ligação na região Zr $3d5/2$ e razão entre as espécies Zr^{+x}/Zr^{+4} ($0 < x < 4$)

Catalisador fresco	Energia de ligação das espécies Zr^{+x} e Zr^{+4} na região espectral do Zr $3d5/2$ (eV)		Zr^{+x}/Zr^{+4}
	Zr^{+x}	Zr^{+4}	
NZMA	181,6	183,1	5,78
NCZMA	181,8	182,9	3,08
NLZMA	181,6	183,0	4,50
NYZMA	181,5	183,0	2,30
NSZMA	181,6	183,1	5,25

Fonte: Arquivo pessoal.

Conforme observado da Tabela 11, nota-se certo deslocamento das energias de ligação referente aos cátions Zr^{+x} e/ou Zr^{+4} com a adição do elemento X (X=Ce, La, Y ou Sm) associado ao Zr. A presença da Ce no catalisador NCZMA, por exemplo, diminuiu a energia de ligação do íon Zr^{+4} em relação ao catalisador fresco NZMA. Por outro lado, a energia de ligação do cátion Zr^{+x} aumentou de 181,6 eV para 181,8 eV no catalisador NCZMA, o que pode sugerir a transferência de densidade eletrônica desses cátions para o Ni^{+2} . Nos demais catalisadores frescos, exceto na amostra NSZMA, as energias de ligação referentes aos íons Zr^{+x} e Zr^{+4} diminuíram, devido à transferência eletrônica dos elementos L e Y para estas espécies. De fato, as energias de ligação do Ce, La e Y são superiores aos seus respectivos

valores teóricos, e, no caso do Sm, ligeiramente superior (Tabela 12), indicando a transferência de elétrons para o Zr, como resultado da formação de uma solução sólida X-ZrO₂ (X=Ce, La, Y ou Sm), discutido na seção de difração de raios-X. Especialmente para o elemento Y, a maior discrepância entre a energia de ligação padrão e a observada pode ser atribuída às diferenças no ambiente químico e também às ligações formadas entre Y e Zr. No caso, a energia de ligação do Y é um pouco inferior à reportada para o composto Y_{0,16}ZrO_x (MAJUMDAR, CHATTERJEE, 1991).

Ainda na Tabela 11, a existência de espécies Zr^{+x} (0<x<4) se deve à formação de vacâncias no óxido de zircônio, devido à perturbação causada na rede da ZrO₂ por cátions de estado de oxidação menor que o dos íons Zr⁺⁴, como por exemplo: La⁺³, Y⁺³, Sm⁺³ e até mesmo os cátions Ni⁺², e Mg⁺² e Al⁺³ do espinélio. Segundo Youn e colaboradores (2010), essa ocorrência gera acúmulo de cargas menos positivas na zircônia, fazendo com que ela elimine oxigênios para recuperar a neutralidade eletrônica.

Tabela 12: Energia de ligação do elemento X associado à zircônia

Catalisador fresco	Elemento X	Energia de ligação observada para o elemento X (eV)	Energia de ligação teórica do elemento X* (eV)
NCZMA	Ce	882,4	881,8
NLZMA	La	834,7	833,7
NYZMA	Y	158,4	156,6
NSZMA	Sm	1083,3	1083,2

* Valores reportados pelo NIST XPS Database (2012)

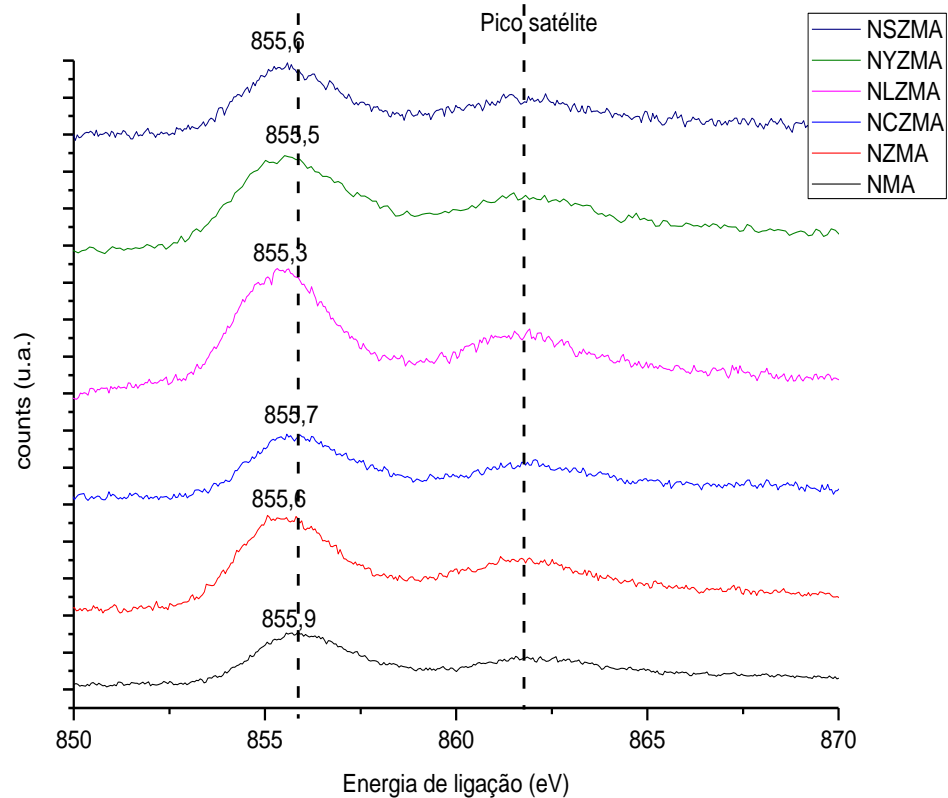
Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 30 ilustra as energias de ligação do Ni 2p_{3/2}. A presença de um pico satélite localizado a 6 eV acima do pico principal demonstra que o níquel está presente como NiO (NIST Database, 2012). Os valores correspondentes às energias de ligação são muito maiores do que o referente ao NiO puro (854 eV), devido à transferência de elétrons do Ni para o suporte espinélio, estando de acordo com a forte interação observada entre NiO e MgAl₂O₄, discutido na seção de H₂-TPR.

Além disso, observa-se um deslocamento das energias de ligação para menores valores em relação ao catalisador fresco NMA com a adição de Zr e X-ZrO₂, o que sugere a

transferência eletrônica destes elementos para o níquel, tornando a ativação do NiO mais fácil, conforme observado nos espectros de H₂-TPR.

Figura 30: Energias de ligação do Ni 2p_{3/2} nos catalisadores frescos



Fonte: Arquivo pessoal.

De uma forma geral, pode-se dizer que partículas de Ni⁰ com maiores tamanhos, estimados pela técnica de TPD-H₂, apresentaram menores energias de ligação, demonstrando que a aglomeração destas partículas resultou em menor interação metal-suporte e implicou no deslocamento do pico principal de redução para menores temperaturas (CAI, X.; CAI, Y.; LIN, 2008). O catalisador NLZMA, por exemplo, apresentou a menor energia de ligação (855,3 eV), resultante da transferência de elétrons do La e da Zr para o níquel. Essa transferência eletrônica, por sua vez, enfraqueceu a interação entre o NiO e o suporte, ocasionando aglomeração das partículas após a ativação em ambiente redutor. Nesse caso, pode-se dizer que a menor interação metal-suporte é o resultado dos efeitos eletrônicos e geométricos. Por outro lado, a presença de Ce-Zr tornou a ativação do NiO mais fácil, devido à interação eletrônica entre o níquel e os aditivos, sem comprometer, contudo, a dispersão

metálica. Nesse caso, o enfraquecimento da interação metal-suporte é consequência apenas dos efeitos eletrônicos.

Todos os catalisadores frescos apresentaram composições superficiais Ni/Mg inferiores ao *bulk* (Tabela 13), sugerindo que as espécies Ni estão concentradas em camadas mais internas, devido à forte interação NiO - suporte. Em geral, o gradiente de concentração do elemento Zr é mais significativo nos suportes do que nos catalisadores frescos, o que indica uma migração do Zr para a superfície após a calcinação do suporte impregnado com a fase ativa.

Tabela 13: Composições atômicas relativas na superfície (XPS) e bulk (EDX) dos catalisadores frescos

Catalisador	Superfície				Bulk			
	Al/Mg	Ni/Mg	Zr/Mg	X/Mg	Al/Mg	Ni/Mg	Zr/Mg	X/Mg
NMA	2,0	0,10	-	-	2,3	0,28	-	-
ZMA	1,8	-	0,09	-	2,1	-	0,20	-
NZMA	1,9	0,14	0,10	-	2,1	0,34	0,15	-
CZMA	1,7	-	0,05	0,02	2,3	-	0,18	0,05
NCZMA	1,9	0,11	0,09	0,02	2,3	0,28	0,16	0,04
LZMA	1,6	-	0,03	0,02	2,0	-	0,13	0,03
NLZMA	1,7	0,13	0,08	0,02	2,0	0,37	0,19	0,04
YZMA	1,7	-	0,04	0,02	1,6	-	0,11	0,03
NYZMA	1,7	0,09	0,05	0,03	1,7	0,33	0,11	0,03
SZMA	1,7	-	0,06	0,01	1,8	-	0,14	0,04
NSZMA	1,8	0,4	0,06	0,01	1,8	0,29	0,14	0,04

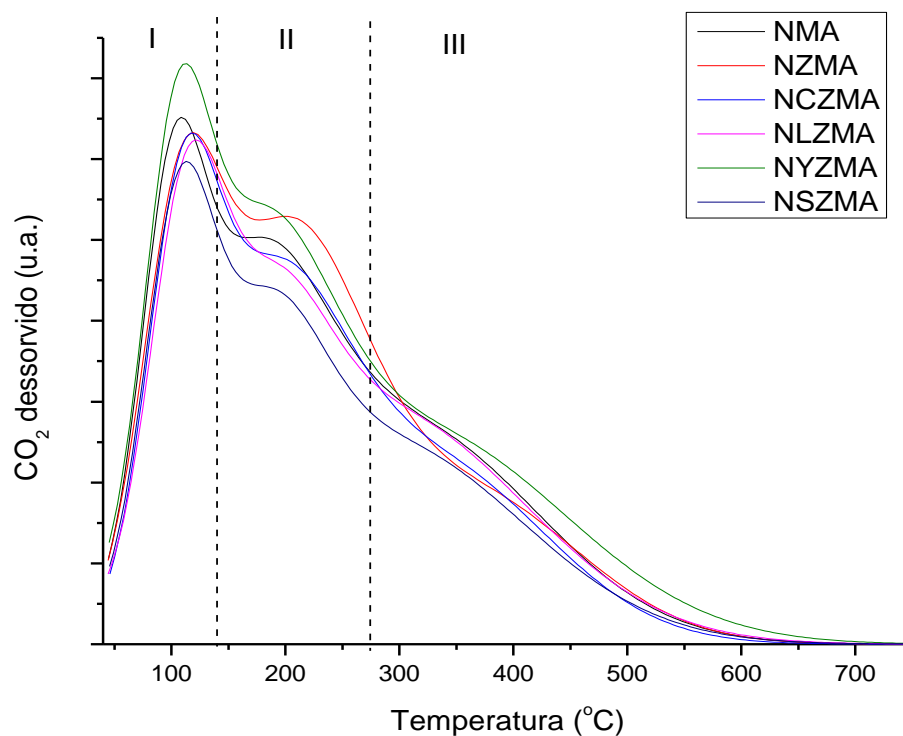
Fonte: Arquivo pessoal.

5.3.8 Dessorção de CO₂ a temperatura programada (TPD-CO₂)

Os perfis de CO₂-TPDs dos catalisadores frescos são mostrados na Figura 31. Observam-se três regiões (I, II e III), associadas à força básica dos sítios. Até 140°C (I), os sítios são classificados como fracos e se referem à dessorção do CO₂ das hidroxilas superficiais (sítios de Brönsted), o qual se encontrava adsorvido na forma de bicarbonato; de 140 a 275°C (II), como moderados e relacionados aos pares ácido-base Mⁿ⁺-O⁻² (Mⁿ⁺=Mg⁺²

ou Al^{+3}), onde o CO_2 se adsorveu na forma de carbonato bidentado e, por fim, acima de $275^\circ C$ (III), são classificados como fortes e relacionados à dessorção do CO_2 que se encontrava ligado aos ânions O^{-2} de baixa coordenação, na forma de carbonato unidentado (DÍEZ, DI COSIMO, APESTEGUÍA, 2008; BATISTA et al., 2010).

Figura 31: Perfis de CO_2 -TPD dos catalisadores



Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 14 sumariza a densidade (em $mmol.g^{-1}$) e a distribuição percentual dos sítios básicos dos catalisadores, obtidos a partir das deconvoluções das curvas de dessorção de CO_2 . As deconvoluções são mostradas no Apêndice C.

Com a adição de La-Zr e Sm-Zr ao suporte, houve um aumento da participação/concentração percentual dos sítios básicos de natureza forte em relação ao catalisador NMA. Já a associação dos lantanídeos e de Y à zircônia promoveu a adsorção do CO_2 nos sítios fortes, quando comparado ao catalisador NZMA.

Tabela 14: Características básicas e ácidas dos catalisadores

Catalisador	<i>Basicidade</i> ($\pm 0,01 \text{mmol.g}^{-1}$)	<i>W</i> %	<i>M</i> %	<i>S</i> %
NMA	0,60	16,1	35,5	48,4
NZMA	0,62	21,9	50,0	28,1
NCZMA	0,56	20,7	41,4	37,9
NLZMA	0,59	20,0	20,0	60,0
NYZMA	0,69	17,1	34,3	48,6
NSZMA	0,52	22,2	22,2	55,6

W- Sítios fracos; M- Sítios moderados; S- Sítios fortes.

Fonte: Arquivo pessoal.

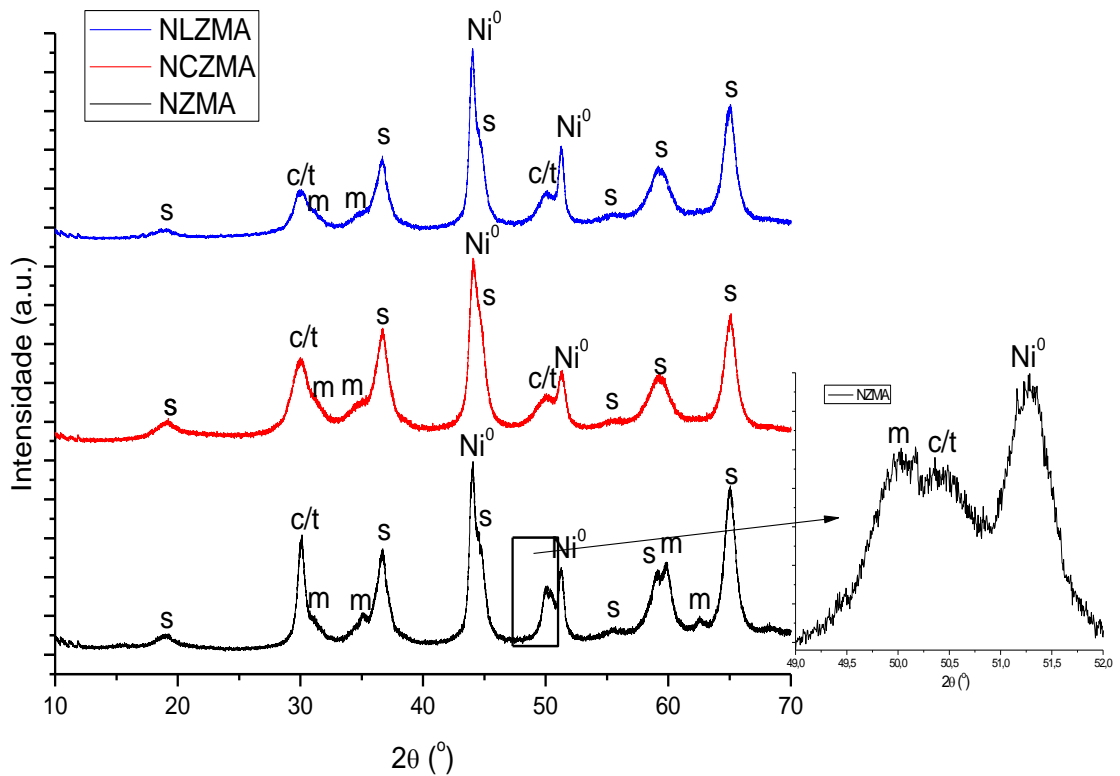
O catalisador NZMA apresentou a menor concentração de sítios básicos fortes. Debek e colabores (2016) mostraram que a presença de Zr nos catalisadores derivados de hidrotalcitas do sistema Ni-Mg-Al dificultou a adsorção do CO₂ nos sítios de natureza forte, uma vez que não houve registro de nenhum pico associado a este tipo de sítio no catalisador promovido com Zr; por outro lado, a adição de Ce juntamente com o elemento Zr a esses catalisadores promoveu a adsorção da molécula nestes sítios fortes. Ainda segundo esses autores, os sítios de forte força básica dificultam a reação do CO₂ com o CH₄, levando à decomposição do hidrocarboneto em virtude da indisponibilidade do CO₂, que se encontra fortemente adsorvido no sítio (DEBEK et al., 2017).

Com relação à basicidade total, notou-se um decréscimo com a adição dos lantanídeos associados ao ZrO₂ ao catalisador NMA. Resultado similar foi reportado por Debek e colaboradores (2017) ao adicionar Ce associado ao Zr à hidrotalcita constituída por Ni, Mg e Al, que atribuíram esse comportamento ao aparecimento da fase segregada dos promotores na superfície dos catalisadores, a qual pode dificultar o acesso da molécula de CO₂ aos sítios básicos do MgAl₂O₄. O aumento da basicidade em relação aos catalisadores NMA e NZMA só foi observado com a adição do Y⁺³. A adição de cátions com carga inferior à Zr⁺⁴ faz com que a mesma se torne mais negativa. Em comparação aos demais cátions, o Y⁺³ é o que está mais concentrado numa carga menor que o Zr⁺⁴. Isso facilita a perda de oxigênios superficiais durante a etapa de ativação do precursor catalítico, gerando vacâncias as quais permitem a adsorção do CO₂ (YOUN, SEO, SONG, 2015).

A basicidade total dos catalisadores promovidos com zircônia associada aos lantanídeos foi ligeiramente inferior a do catalisador contendo apenas ZrO₂ (NZMA). Cutrufello e colaboradores (2002), por exemplo, mostraram que soluções sólidas formadas

por CeZrO_2 na proporção $\text{Ce/Zr} = 0,25$ possuem menor basicidade total comparado à ZrO_2 pura. Além disso, a maior basicidade total do catalisador NZMA pode ser associada à mudança parcial de fase da zircônia durante a etapa de ativação em ambiente redutor, que ocorreu antes da quimissorção da molécula. Esse fato é ilustrado pelos difratogramas de raios-X *in situ* após redução dos catalisadores NZMA, NCZMA e NLZMA (Figura 33). A fase monoclinica da ZrO_2 aparece em menor extensão na presença dos elementos Ce e La. Pokroviski e colaboradores (2001) reportaram que a fase monoclinica possui maior basicidade total que a fase estável tetragonal e/ou cúbica da zircônia. Dessa forma, no caso dos catalisadores contendo as terras raras associadas à zircônia, a transformação parcial de fase (cúbica para monoclinica) durante a redução da fase ativa pode ter influenciado mais do que a presença dos elementos de características básicas como os lantanídeos.

Figura 32: XPD *in situ* após ativação dos catalisadores a 750°C

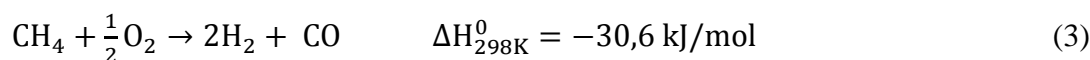
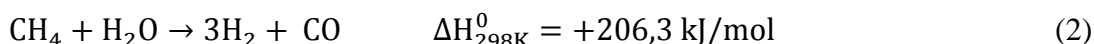
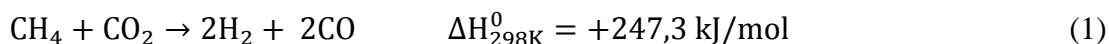


c/t: zircônia cúbica e/ou tetragonal; m: zircônia monoclinica; s-espínlio

Fonte: Arquivo pessoal.

5.4 Testes reacionais e caracterizações pós-reação dos catalisadores da série X-Zr (X=Ce, La, Sm, Y)

Nos ensaios catalíticos realizados, levou-se em conta a ocorrência das reações de Reforma a Seco (RSM), Reforma a Vapor (RVM) e Oxidação Parcial do Metano (OPM), reações (1), (2) e (3), respectivamente.



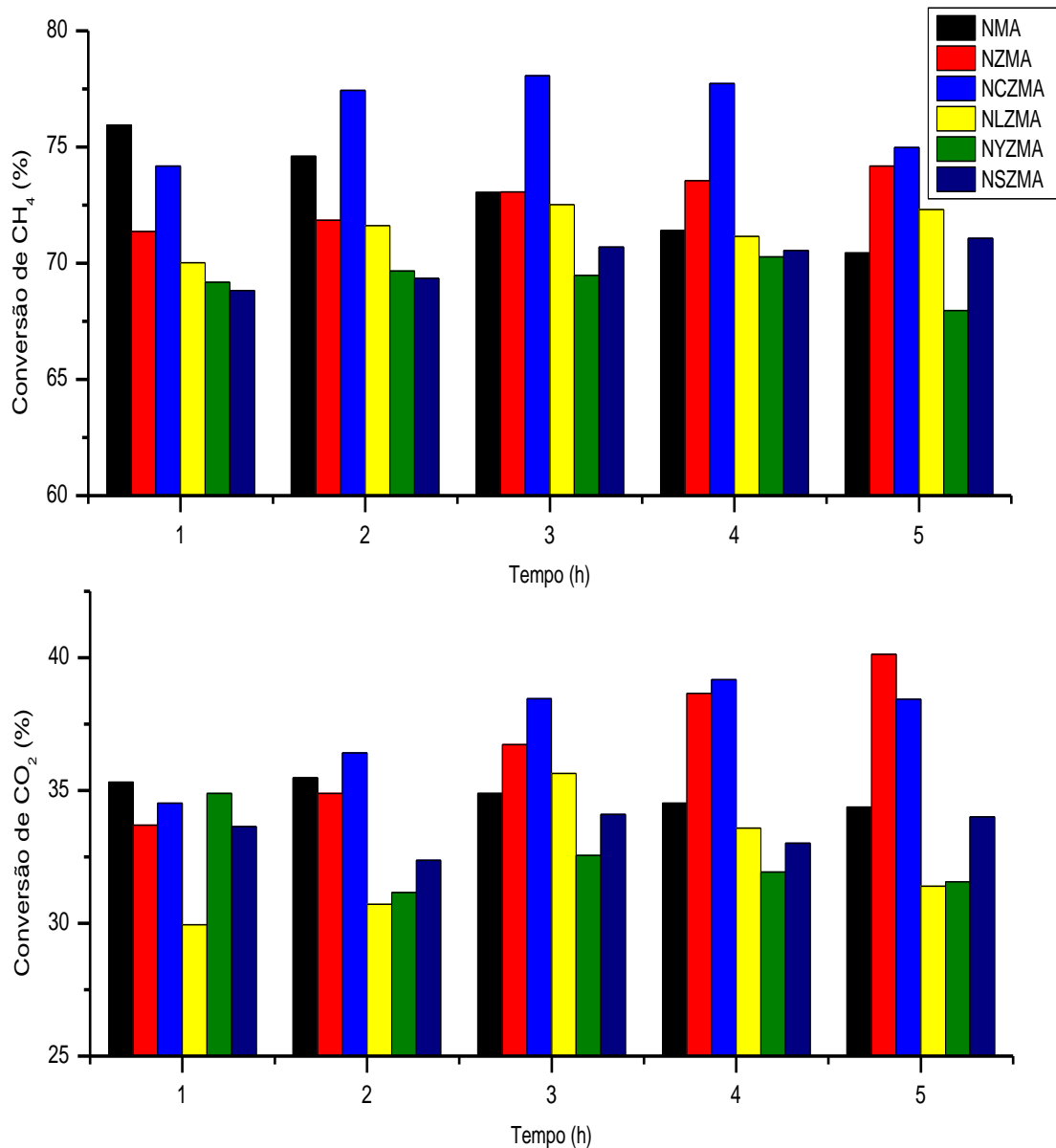
A Figura 33 mostra os desempenhos catalíticos em termos de conversões dos reagentes CH_4 e CO_2 , a 750°C . Ressalta-se que as conversões foram representadas como a média entre quatro corridas de 15 minutos cada, sendo mostradas como um valor por hora de reação. A conversão completa de O_2 foi atingida em todos os catalisadores, devido à afinidade do O_2 pelos sítios ativos (WALKER et al., 2012). Nesta temperatura, as conversões de equilíbrio do CH_4 e do CO_2 são 88,6% e 69,3%, nesta ordem.

Já a qualidade do *syngas* produzido nessa temperatura de reação, em termos de proporção H_2/CO , foi em torno de 2, o que o torna adequado para aplicação em processos GTL (CHIODINI et al., 2017). Segundo Pakhare e Spivey (2014) e Zhou e colaboradores (2011), a razão molar H_2/CO do gás de síntese gerado na RVM (~3) é considerada muito alta para a produção de hidrocarbonetos de elevada cadeia carbônica. Apesar de a OPM gerar gás de síntese cuja proporção H_2/CO é próxima a 2, sua operação não é considerada segura devido ao caráter exotérmico da reação. Por outro lado, durante a RSM, a baixa razão H_2/CO (~1) implica a utilização de um reator WGS anterior ao processo FT, visando ajustar a qualidade do *syngas* ao valor desejado (CHIODINI et al., 2017).

Da Figura 33, pode-se dizer que a adição de Zr e Ce-Zr ao suporte espinélio aumentou ligeiramente as conversões de CH_4 e CO_2 em relação ao catalisador não promovido NMA, em especial após 3 horas de reação. O catalisador NZMA mostrou conversões de CH_4 e CO_2 crescentes com o tempo, em virtude da pequena deposição de carbono (Tabela 15), o que permitiu melhor acessibilidade das moléculas reagentes aos sítios ativos. A associação da ZrO_2 com o Ce também mostrou-se benéfica ao catalisador NMA, uma vez que a quantidade

de carbono depositado diminuiu e os rendimentos aos produtos H_2 e CO aumentaram, conforme também apresentado na Tabela 15, o que pode ser relacionado à maior dispersão metálica.

Figura 33: Conversões de CH_4 e CO_2 durante a TRM a $750^\circ C$



Fonte: Arquivo pessoal

Por outro lado, a associação da Zr com os elementos La, Y e Sm comprometeram as conversões, fato que pode ser devido aos maiores tamanhos médios de partícula metálica (a partir de 24 nm, mostrados na Tabela 15). Essas partículas maiores estiveram mais sujeitas ao

processo de coqueificação, tornando os sítios indisponíveis para a adsorção e conversão de novas moléculas.

Tabela 15: Desempenho catalítico a 750°C e propriedades físico-química

Catalisador	Carbono produzido (gC.gcat ⁻¹ .h ⁻¹)	Rendimento H ₂ (%)	Rendimento CO (%)	Tamanho médio do Ni ⁰ (nm)*	Participação percentual de sítios básicos de caráter forte (%)
NMA	0,011	66	61	16,0	48,4
NZMA	0,001	65	60	21,5	28,1
NCZMA	0,006	68	63	14,0	37,9
NLZMA	0,041	67	62	28,0	60,0
NYZMA	0,015	60	56	24,0	48,6
NSZMA	0,017	60	56	24,0	55,6

*Para esta série de catalisadores, foi utilizada a relação $d_p=97,1/D$, onde D é dispersão metálica percentual obtida a partir da técnica de H₂-TPD.

Fonte: Arquivo pessoal

Pode-se dizer que a quantidade de carbono depositado durante a reação a 750°C é influenciada pela presença dos aditivos no suporte, a qual seguiu a ordem: NLZMA>NSZMA>NYZMA>NMA>NCZMA>NZMA, que em geral foi similar à tendência de participação percentual de sítios básicos de caráter forte: NLZMA>NSZMA>NYZMA~NMA>NCZMA>NZMA.

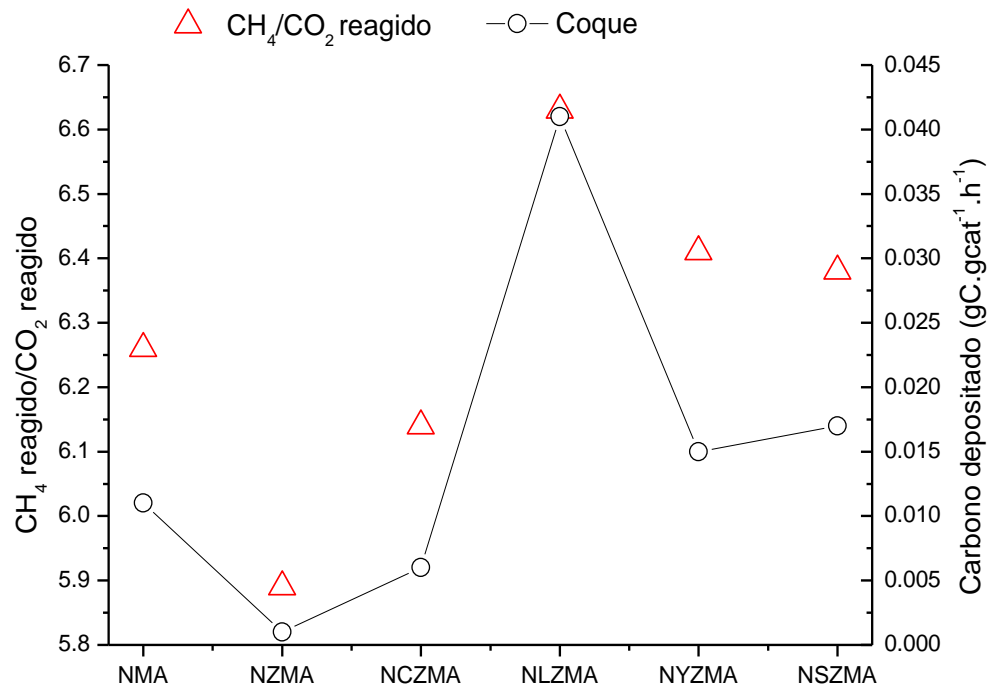
Em seus trabalhos, Debek e colaboradores (2016, 2017) reportaram que os sítios básicos de natureza forte podem dificultar a reação entre CO₂ e CH₄, levando ao acúmulo de coque, pela indisponibilidade do CO₂ em eliminar o carbono produzido da decomposição do CH₄. Liu e colaboradores (2016) também verificaram que estes tipos de sítios não são os desejáveis para reações envolvendo conversões de CO₂. O catalisador NZMA mostrou a menor participação percentual de sítios básicos de natureza forte (28%), o que explica a menor deposição de carbono após a reação, embora seu tamanho de partícula (21,5 nm) tenha sido maior do que a apresentada pelo catalisador NCZMA (14 nm), o qual mostrou a segunda menor deposição de coque, seguido do catalisador NZMA. Este resultado mostra que o tamanho da fase ativa não é o único fator determinante na deposição de coque; outras propriedades, como as características envolvendo a basicidade também podem influenciar a coqueificação.

Conforme comentado mais detalhadamente no Apêndice E, os sítios de até moderada força básica podem atuar no mecanismo reacional. Embora os sítios fortes promovam a adsorção de CO_2 e formação de CO^* e O^* , o recobrimento muito intenso com CO leva à reação de Boudouard. Com a adsorção de CO_2 ocorrendo em sítios de até moderada força básica, a produção de CO^* via conversão de espécies CHO^* , a qual é beneficiada em baixo recobrimento de CO (E.21), pode ocorrer seguida da dessorção do CO^* (E.22). A ocorrência da reação E.21 pode estimular a produção das espécies CHO^* via oxidação do CH^* (etapa E.16), embora sua energia seja maior que a energia de ativação via etapa E.15.

Conforme comentado, a adição de La, Y e Sm, associados à zircônia ao suporte, por sua vez, comprometeu a dispersão metálica, levando à formação de coque e queda das conversões. O catalisador NLZMA, além de ter apresentado o maior tamanho médio de Ni^0 (28 nm), também mostrou maior concentração de sítios básicos de caráter forte, o que pode ter dificultado a transformação da fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, normalmente formada através da adsorção do CO_2 em espécies La_2O_3 , em CO e espécies de oxigênio (TSIPOURIARI, VERYKIOS, 1999). De fato, esse catalisador mostrou a maior razão entre CH_4 e CO_2 reagidos (Figura 34), o que demonstra que a decomposição do metano ocorreu de forma mais rápida em relação à eliminação de carbono pelo CO_2 , dentre os catalisadores estudados.

A razão entre CH_4 e CO_2 reagidos mostra a tendência do metano em se decompor cada vez mais rápido comparado à gaseificação de carbono pelo CO_2 , gerando acúmulo de coque, o que também sugere o importante papel do CO_2 durante a TRM na redução da coqueificação. Os catalisadores NZMA e NCZMA, por exemplo, apresentaram as menores deposições de carbono e menores razões CH_4/CO_2 reagido, conforme mostrado na Figura 34. Isto pode ser explicado pela presença de partículas metálicas menores, as quais atenuaram a decomposição do CH_4 , associado também à menor contribuição percentual dos sítios básicos de natureza forte, facilitando assim a “limpeza” ou eliminação do coque pela ação do CO_2 .

A menor presença de sítios básicos fortes no catalisador NYZMA em comparação ao NSZMA também pode explicar o fato de a formação de coque ter sido ligeiramente menor que a do catalisador promovido com Sm- ZrO_2 , levando em conta que ambos apresentaram tamanhos parecidos de fase ativa (~24 nm).

Figura 34: Razão CH_4/CO_2 reagido e formação de coque

Fonte: Arquivo pessoal

Os catalisadores NMA, NZMA e NCZMA também foram avaliados a 650°C (Figura 35), com intuito de verificar o efeito da temperatura da reação. Nesta temperatura, as conversões de equilíbrio do CH_4 e do CO_2 são 63,5 e 25,2%, respectivamente. Nos dois primeiros, as conversões de CO_2 foram inferiores a 5%. A RSM é desacelerada, e os responsáveis pela conversão do metano são praticamente a água e o oxigênio. Além disso, nessa condição, o CO_2 pode ser produzido pela reação de deslocamento gás-água (reação (4)), o que também propicia a queda das conversões de CO_2 (ZHOU et al., 2011).

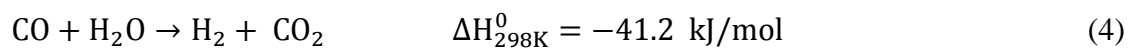
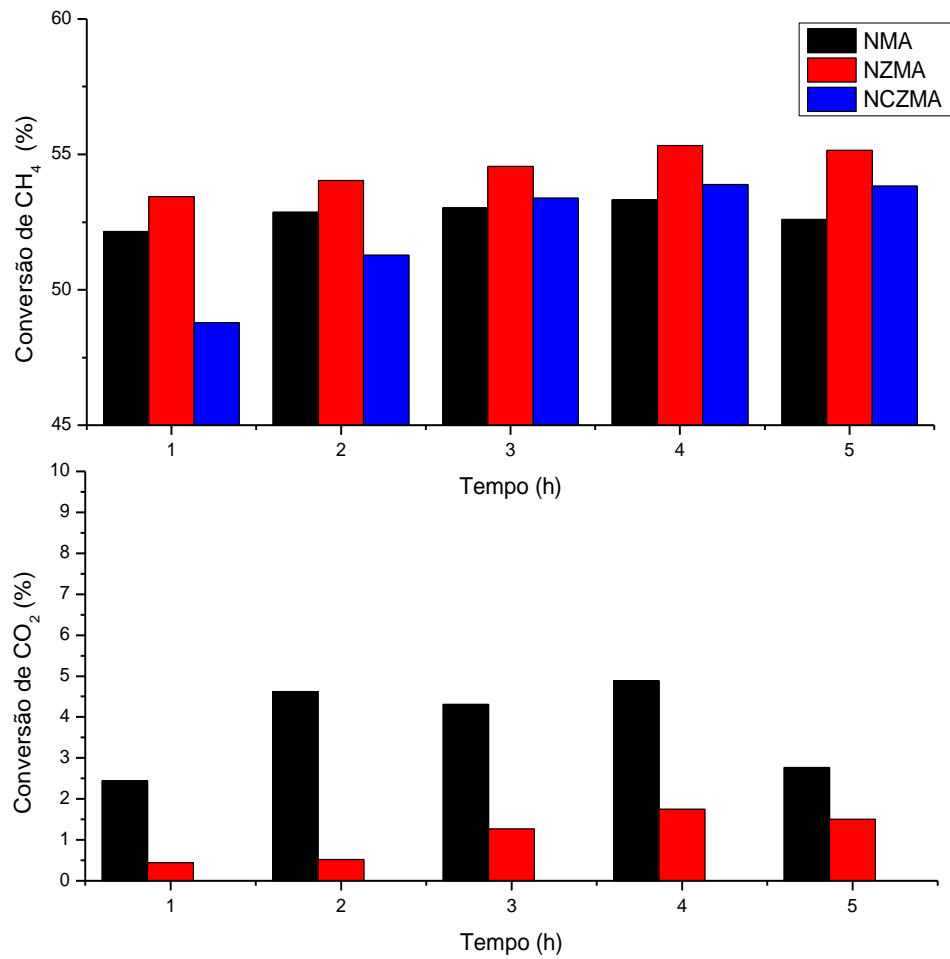


Figura 35: Conversões de CH₄ e CO₂ durante a TRM a 650°C

Fonte: Arquivo pessoal.

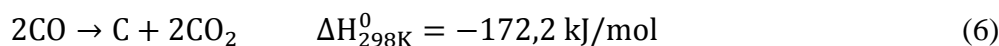
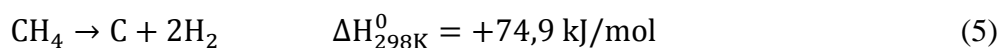
O catalisador NCZMA parece ser o mais ativo para a reação paralela de *shift* gás-água, uma vez que foi observada produção de CO₂. A conversão de CO₂ foi nula com este catalisador, e a produção média de CO₂ ao longo das 5 h de reação foi 0,055 mol de CO₂/mol de CO. A ocorrência dessa reação paralela no catalisador NCZMA também poderia explicar o *syngas* produzido com maior razão H₂/CO, bem como o menor rendimento de CO dentre os três catalisadores estudados nessa temperatura de reação (Tabela 16).

Tabela 16: Desempenho catalítico a 650°C

Catalisador	Carbono produzido (gC.gcat.h ⁻¹)	H ₂ /CO	Y _{H₂} (%)	Y _{CO} (%)
NMA	0,021	2,3	46	37
NZMA	0,005	2,4	48	37
NCZMA	0,006	2,5	56	34

Fonte: Arquivo pessoal.

Em geral, os catalisadores mostraram um aumento na formação de carbono a 650°C. Segundo Pakhare e Spivey (2014), na temperatura de reação de 750°C, o carbono pode ser proveniente da decomposição do CH₄ (reação (5)), a qual passa a ocorrer a partir de 500°C; já a 650°C, pode ser devido tanto à decomposição do hidrocarboneto quanto à decomposição do CO (Reação de Boudouard-reação (6)), favorecida em temperatura inferior a 700°C.



O catalisador NCZMA, por sua vez, mostrou deposição de coque similar nas duas temperaturas de reação estudadas. Isso por ser explicado pela eliminação de espécies de carbono pela água, a qual combinada com a reação (6) resulta na reação deslocamento gás-água (reação (4)).

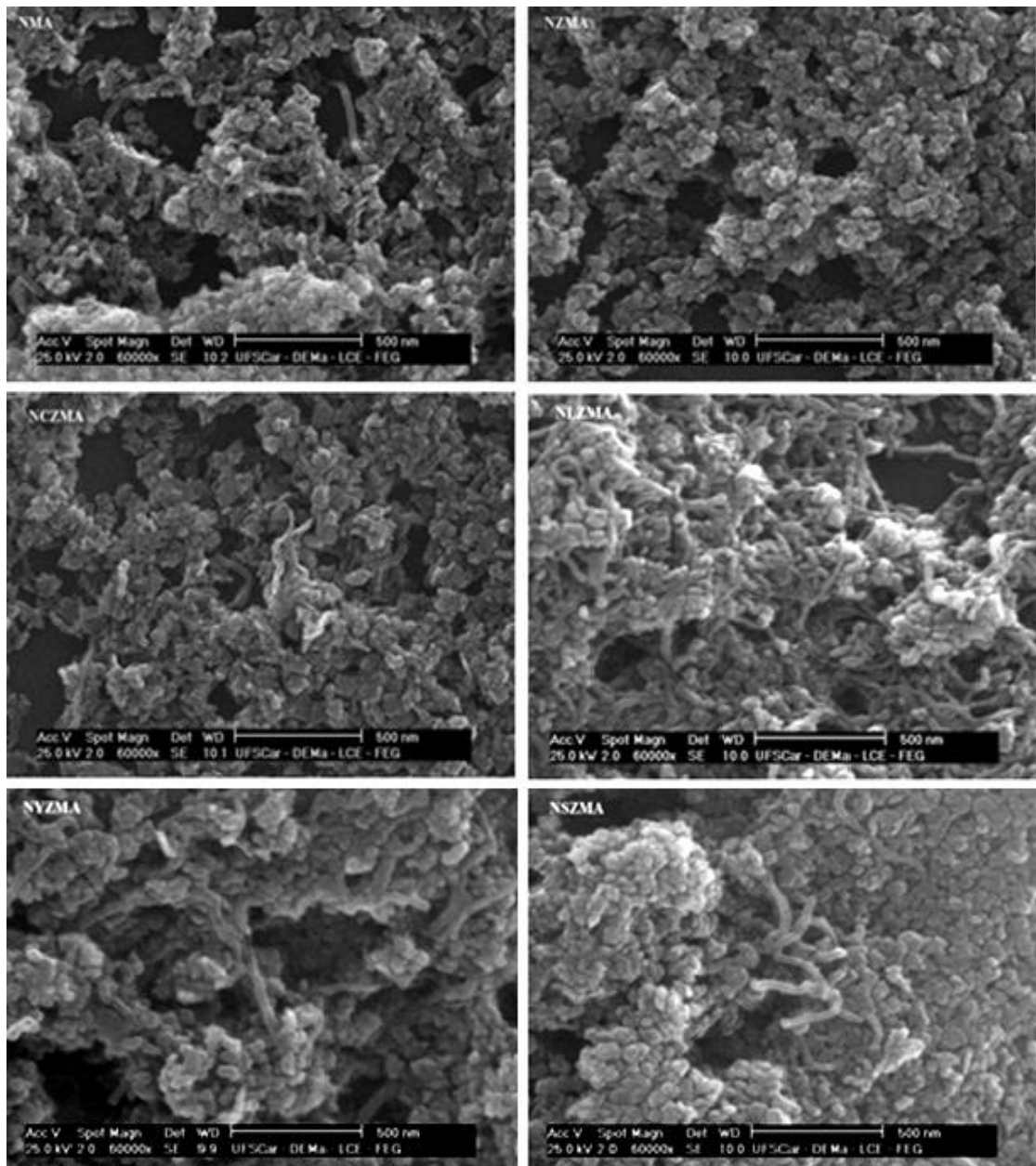
O catalisador NZMA também apresentou a menor produção de coque após a reação a 650°C dentre os catalisadores estudados nessa temperatura. Embora a conversão de CO₂ a 650°C seja praticamente nula, as propriedades envolvendo a concentração dos tipos de sítios básicos também podem explicar este resultado. Özdemir e colaboradores (2014) estudaram a reação de oxidação parcial do metano e atribuíram as baixas formações de coque de alguns catalisadores às características relacionadas à basicidade adequada dos mesmos. No caso do catalisador NZMA estudado a 650°C, a basicidade associada à gaseificação de coque permitiu a minimização da produção de carbono através da adsorção de moléculas de água.

Majewski e Wood (2014) estudaram a TRM a 750°C empregando um catalisador de Ni (11% m/m) suportado em SiO₂ e a seguinte proporção de alimentação: 1 CH₄: 0,5 CO₂: 0,5 H₂O: 0,1 O₂. Neste caso, os reagentes CO₂ e H₂O estão em excesso em relação ao metano,

uma vez que a proporção molar $2xO_2+CO_2+H_2O/CH_4=1,20$. Eles quantificaram a deposição de carbono correspondente a $5 \text{ mgC.g}_{\text{cat}}^{-1}$ e $49 \text{ mgC.g}_{\text{cat}}^{-1}$ após reação a 750°C e 650°C , respectivamente. Na condição 1 $CH_4: 0,33 \text{ CO}_2: 0,47 \text{ H}_2\text{O}: 0,17 \text{ O}_2$, ou seja, $2xO_2+CO_2+H_2O/CH_4=1,14$, o catalisador NZMA apresentou deposição de coque equivalente a $6 \text{ mgC.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ($0,001 \text{ gC.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$), que está na mesma ordem de grandeza de $5 \text{ mgC.g}_{\text{cat}}^{-1}$. A 650°C , os catalisadores NZMA e NCZMA mostraram depósitos de carbono equivalentes a $30 \text{ mgC.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ($0,005 \text{ gC.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e $36 \text{ mgC.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ($0,006 \text{ gC.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$), respectivamente, menores que a quantidade de carbono depositado reportado por estes autores na mesma temperatura de reação e em condições mais “brandas” de alimentação, ou seja, com excesso de CO_2 e de H_2O . Vita e colaboradores (2014) estudaram a tri-reforma simulando a composição do biogás (1 $CH_4: 0,67 \text{ CO}_2: 0,3 \text{ H}_2\text{O}: 0,1 \text{ O}_2$, i.e., $2xO_2+CO_2+H_2O/CH_4=1,17$) a 800°C . O catalisador 7,7 % (m/m) Ni/CeO₂ por eles estudado mostrou depósitos de coque na ordem de $0,11 \text{ gC.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Essa quantidade foi 10 vezes superior a do catalisador NMA, o qual foi avaliado a 750°C , e quase 20 vezes maior que a do catalisador NCZMA testado a 650°C , considerando o aumento da tendência de formação de carbono em temperaturas mais baixas, devido à reação de Boudouard.

Todos os catalisadores usados apresentaram carbono filamentosos após a reação a 750°C , conforme mostram as imagens de microscopia de varredura (Figura 36). Nenhum carbono foi observado na superfície do catalisador gasto NZMA. Este resultado corrobora com a análise termogravimétrica para quantificação de carbono formado durante a reação, levando em conta que o catalisador NZMA apresentou a menor produção de coque dentre os estudados a 750°C . Nota-se também que a amostra NLZMA mostrou maior presença de filamentos de carbono na sua micrografia, o que também está de acordo com os resultados de ATG.

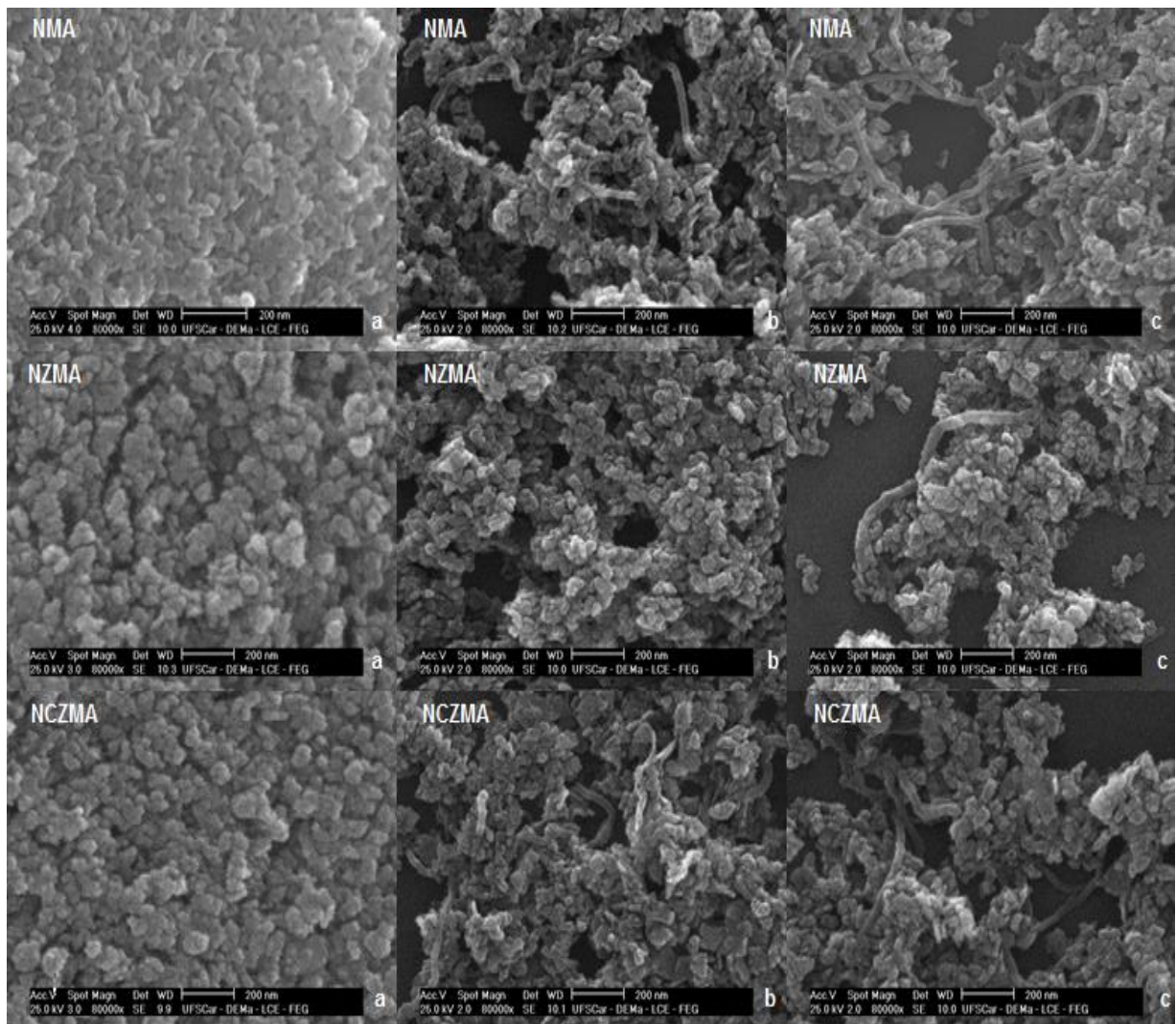
Figura 36: Micrografias de varredura dos catalisadores usados na reação a 750°C



Fonte: Arquivo pessoal.

Alguns filamentos de carbono foram observados na superfície do catalisador NZMA somente após a reação a 650°C, conforme apresentado na Figura 37. Os catalisadores avaliados nessa temperatura foram NMA, NZMA e NCZMA, e o primeiro mostrou maior conteúdo de carbono em sua micrografia dentre os três catalisadores estudados nessa condição de reação, estando de acordo com a estimativa por ATG de carbono depositado, apresentado na Tabela 16.

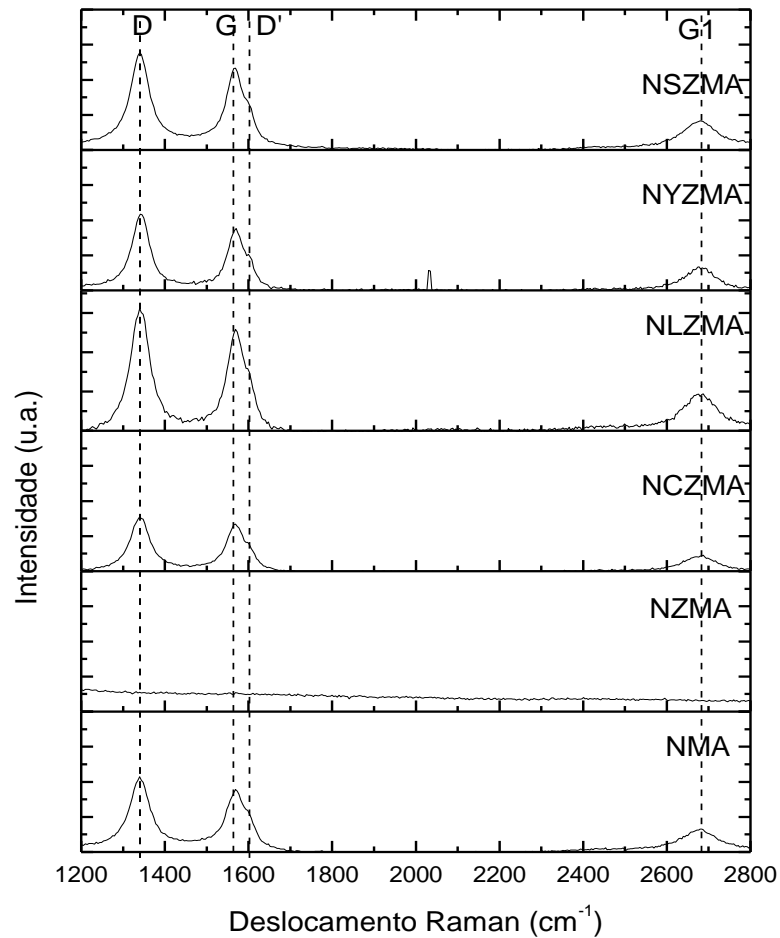
Figura 37: Micrografias de varredura dos catalisadores antes (a), usados na reação a 750°C (b) e na reação a 650°C (c)



Fonte: Arquivo pessoal.

Os espectros Raman dos catalisadores usados são apresentados na Figura 38. Duas bandas são observadas, D e G, sendo que esta última possui um ombro, D*. A banda D, próxima a 1350 cm^{-1} , é relacionada aos filamentos de carbono defeituosos e/ou desordenados (XIE et al., 2015). A banda G se refere ao estiramento de carbono das ligações sp^2 C-C e é característica do carbono grafite ordenado, enquanto o ombro D* deve-se às imperfeições presentes nestes filamentos (SERRANO-LOTINA, DAZA, 2013; LIN et al., 2015).

Figura 38: Espectroscopia Raman dos catalisadores usados durante a TRM a 750°C

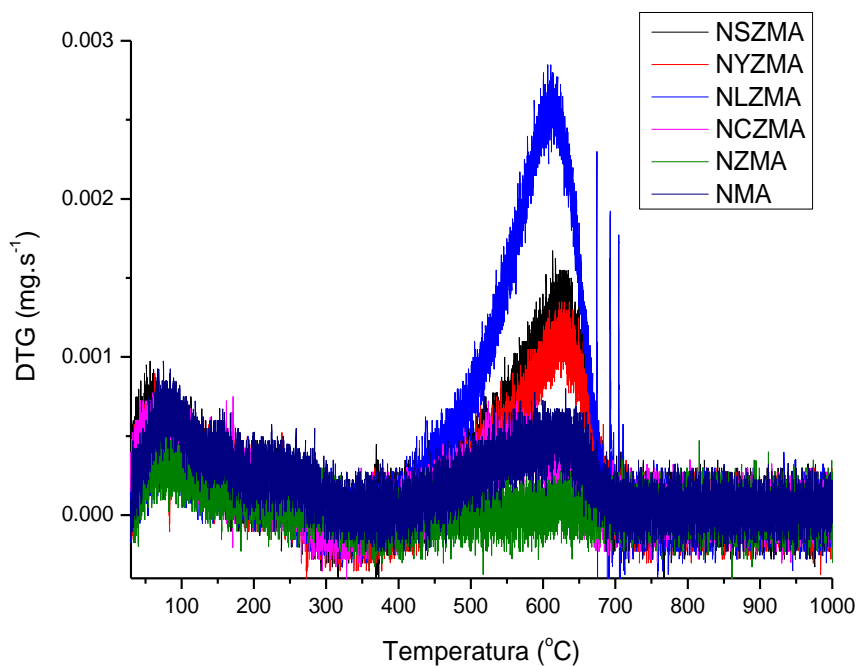


Fonte: Arquivo pessoal.

Todos os catalisadores usados na reação a 750°C apresentaram razões similares entre as intensidades das bandas D e G (razão I_D/I_G), estando próximo a 1,18. Essa relação significa o grau de desordem ou grafitação dos filamentos de carbono. O material carbonáceo é classificado como estrutura desordenada ou imperfeita quando a razão I_D/I_G é próxima à unidade (SERRANO-LOTINA, DAZA, 2013). Dessa maneira, as espécies de carbono produzidas na reação de TRM a 750°C podem ser consideradas como filamentos desordenados e pouco estáveis, podendo ser gasificados na condição de reação. Este resultado é coerente com os resultados de análise térmica: os catalisadores apresentaram um pico de remoção de carbono próximo a 600°C (Figura 39), associado à oxidação do carbono. Carbono grafite ou espécies carbonáceas altamente orientadas normalmente apresentam a razão I_D/I_G próxima a zero e são oxidadas em temperatura superior a 675°C (SERRANO-LOTINA et al.,

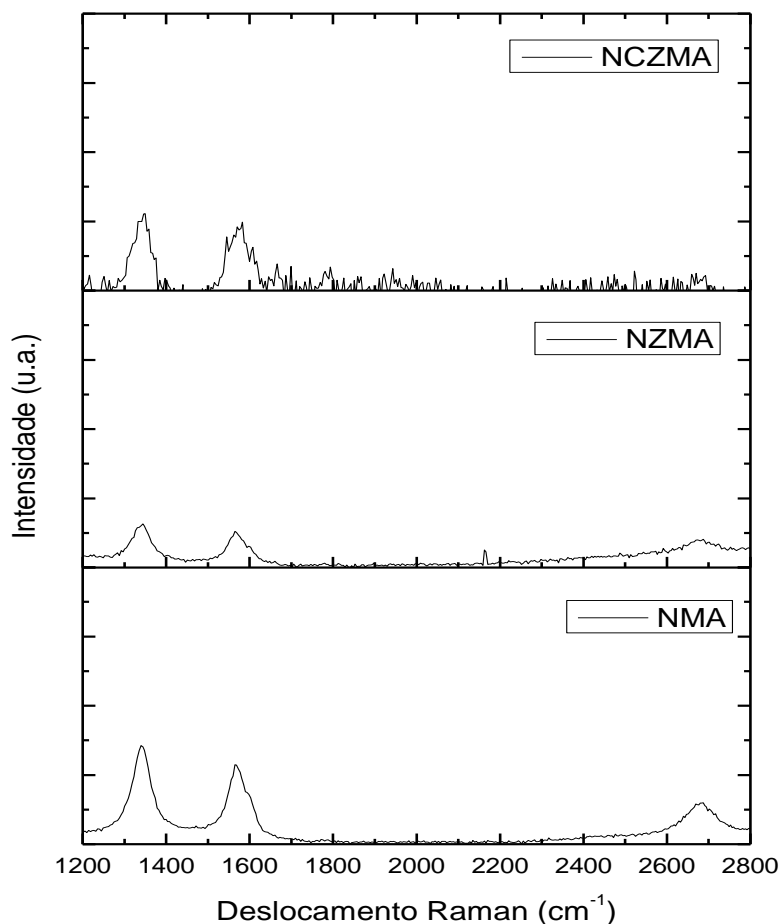
2011; ÖZDEMIR et al., 2014). O catalisador gasto NZMA não mostrou bandas de carbono, em virtude da menor deposição de carbono na sua superfície.

Figura 39: Curvas de análise de perda de massa diferencial após a TRM a 750°C



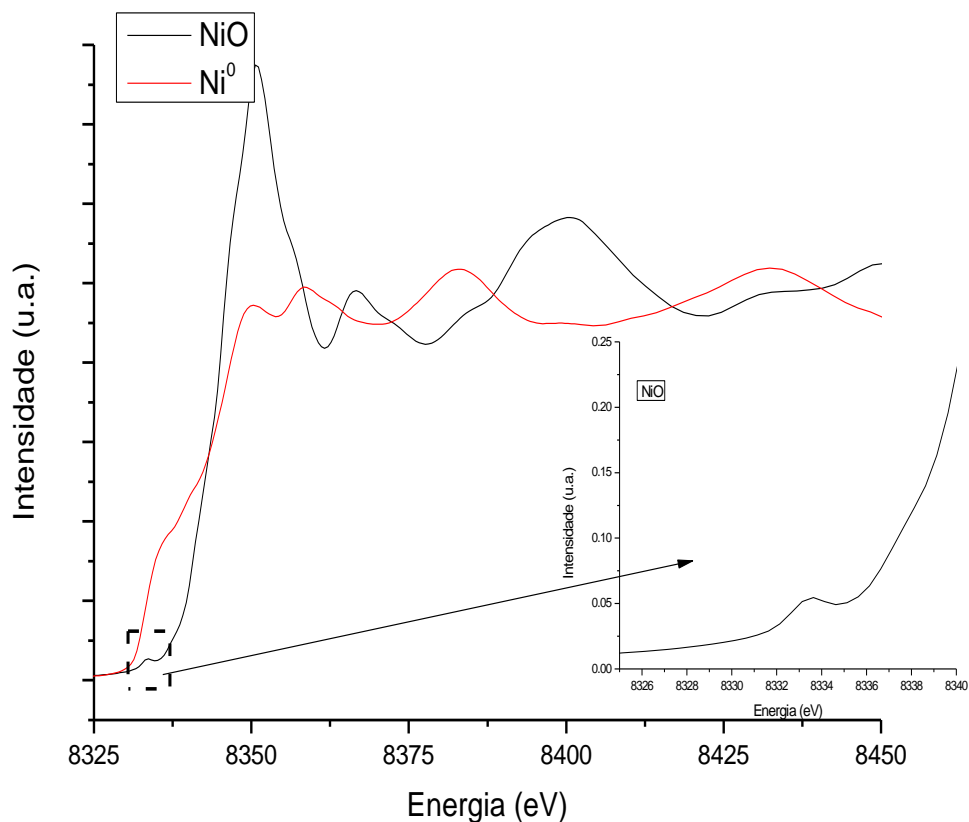
Fonte: Arquivo pessoal.

As bandas D e G só foram observadas no catalisador NZMA após reação a 650°C (Figura 40), corroborando com os resultados de microscopia de varredura e ATG. Ao diminuir a temperatura de reação, o grau de desordem dos depósitos de carbono encontrados nos catalisadores NMA e NCZMA não variou, sugerindo que a natureza do carbono produzido é independente da temperatura, bem como da adição dos promotores, os quais influenciaram apenas na quantidade de carbono depositado.

Figura 40: Espectroscopia Raman dos catalisadores usados na TRM a 650°C

Fonte: Arquivo pessoal.

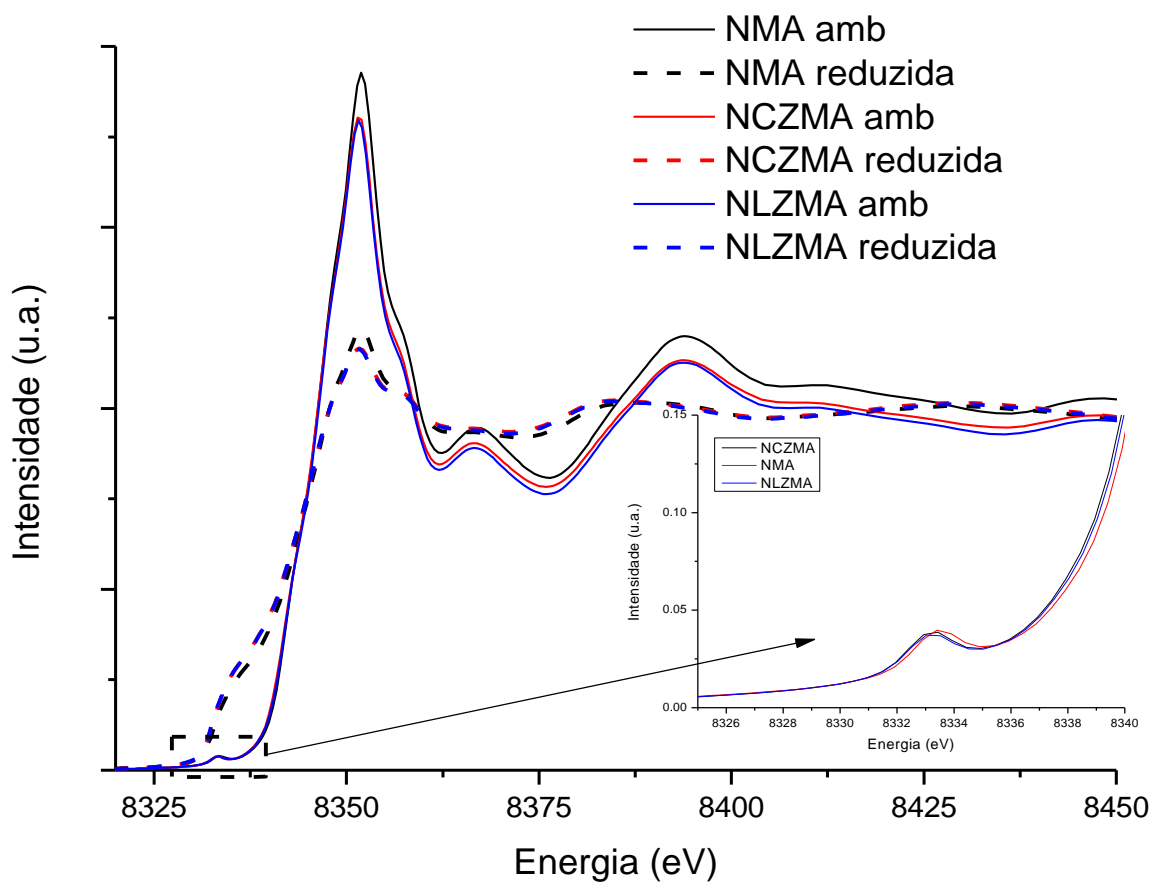
Alguns experimentos XANES foram realizados na borda K do Ni (amostras NMA, NCZMA e NLZMA), com o intuito de investigar as mudanças no estado de oxidação em ambiente redutor e reacional. As intensidades da pré-borda e da “linha branca” foram monitoradas durante os experimentos. Para facilitar a interpretação dos resultados, os espectros normalizados na borda K do Ni dos padrões níquel metálico e NiO também foram adquiridos (Figura 41).

Figura 41: Espectros XANES das referências NiO e Ni⁰

Fonte: Arquivo pessoal.

Os espectros XANES das amostras NMA, NCZMA e NLZMA na temperatura ambiente (Figura 42) apresentam um pico de baixa intensidade na região da pré-borda, próximo a 8333 eV, mostrando sua presença na forma de NiO. A presença deste pico está relacionada ao estado de oxidação da espécie absorvente. Quando o níquel está coordenado tetraedricamente (Ni⁺³), a transição eletrônica 1s-3d (dipolo-proibida) se torna parcialmente dipolo-permitida em virtude da assimetria, resultando num pico na região da pré-borda. Por outro lado, este pico está completamente ausente ou presente em baixa intensidade quando o níquel apresenta coordenação 6 (octaédrica- Ni⁺²), aparecendo somente quando vibrações térmicas perturbam o centro de simetria, permitindo a transição 1s-3d (DA SILVA et al., 2014; MONDAL, PANT, DALAI, 2015).

Figura 42: Espectros XANES na temperatura ambiente e após redução das amostras NMA, NCZMA e NLZMA



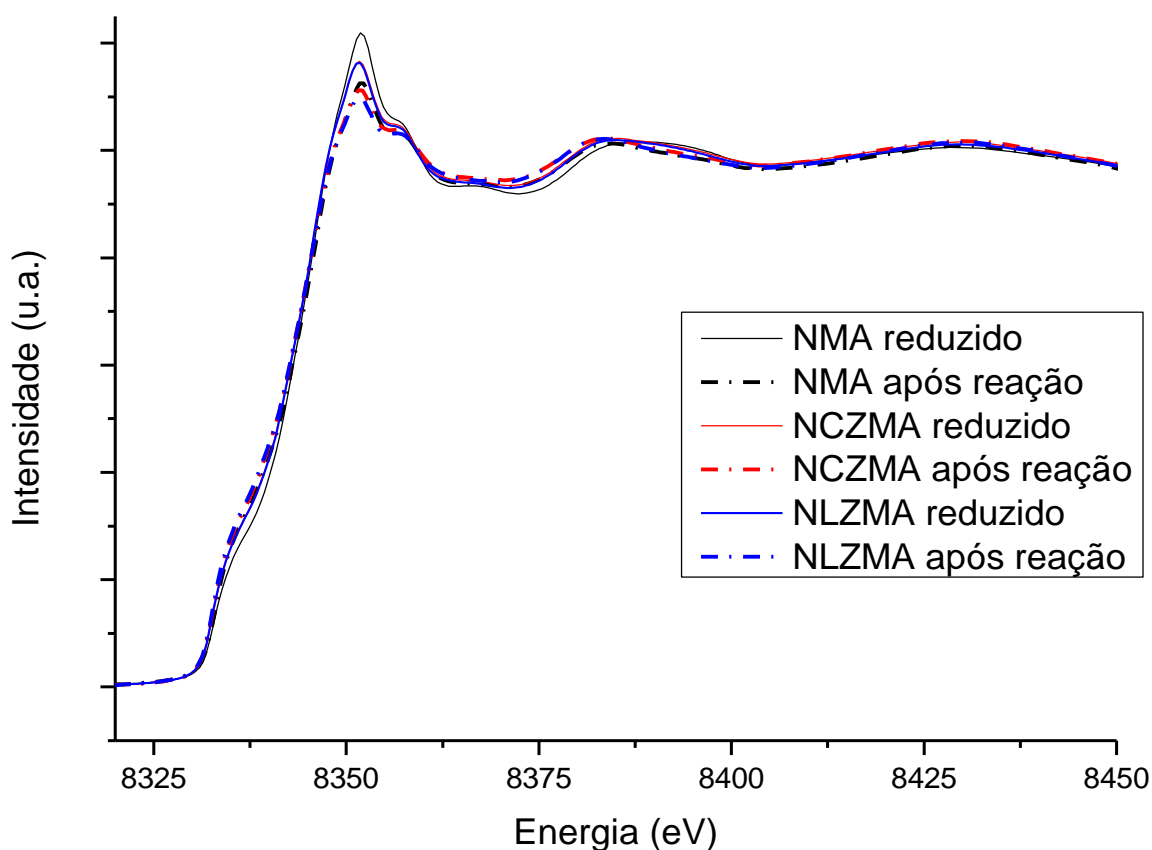
Fonte: Arquivo pessoal.

A intensa linha branca próxima a 8350 eV nos espectros a temperatura ambiente se refere às transições eletrônicas do orbital $1s$ para os estados parcialmente ocupados próximos ao nível de Fermi, que seguem a regra da transição de dipolo. Em outras palavras, a intensidade da linha branca reflete os “buracos eletrônicos” ou a desocupação da banda d . Quanto mais desocupada a banda d estiver, maior a intensidade da “linha branca” (SILVA et al., 2014). A amostra NMA apresentou maior intensidade da linha branca, enquanto que as amostras NCZMA e NLZMA mostraram intensidades similares. Sabe-se que Ce e La são elementos enriquecidos em elétrons d , enquanto o Ni possui orbitais d desocupados. A menor intensidade da linha branca apresentada pelas amostras NCZMA e NLZMA comparada à amostra não promovida NMA indica maior grau de ocupação dos orbitais d do Ni nas duas primeiras, ocasionada pela transferência de elétrons d do Ce e La para o Ni, resultado coerente também com os deslocamentos de energia de ligação do Ni

observados nos espectros XPS dos catalisadores frescos promovidos com Ce-ZrO₂ e La-ZrO₂ (XU et al., 1999; YANG, LI, XU, 2002).

Após a redução a 750°C, observa-se um decréscimo da intensidade da linha branca, mostrando a transformação do Ni⁺² a Ni⁰ (Figura 43). Os espectros assumem uma forma intermediária entre NiO e Ni⁰. Segundo Juan-Juan e colaboradores (2004), as menores intensidades da linha branca nas amostras NCZMA e NLZMA indicam a maior presença de espécies reduzidas, mostrando que a presença destes lantanídeos associados à zircônia facilita o processo de redução. Isso ocorre em virtude da transferência de elétrons dos lantanídeos para o Ni, o que explica o deslocamento do pico principal de redução, mostrados nas curvas de consumo de H₂ do TPR, das amostras NCZMA e NLZMA comparadas ao catalisador NMA, indicando facilidade no processo de ativação das espécies promovidas com Ce-Zr e La-Zr (DAZA, MORENO, MOLINA, 2011).

Figura 43: Espectros XANES após redução e reação das amostras NMA, NCZMA e NLZMA

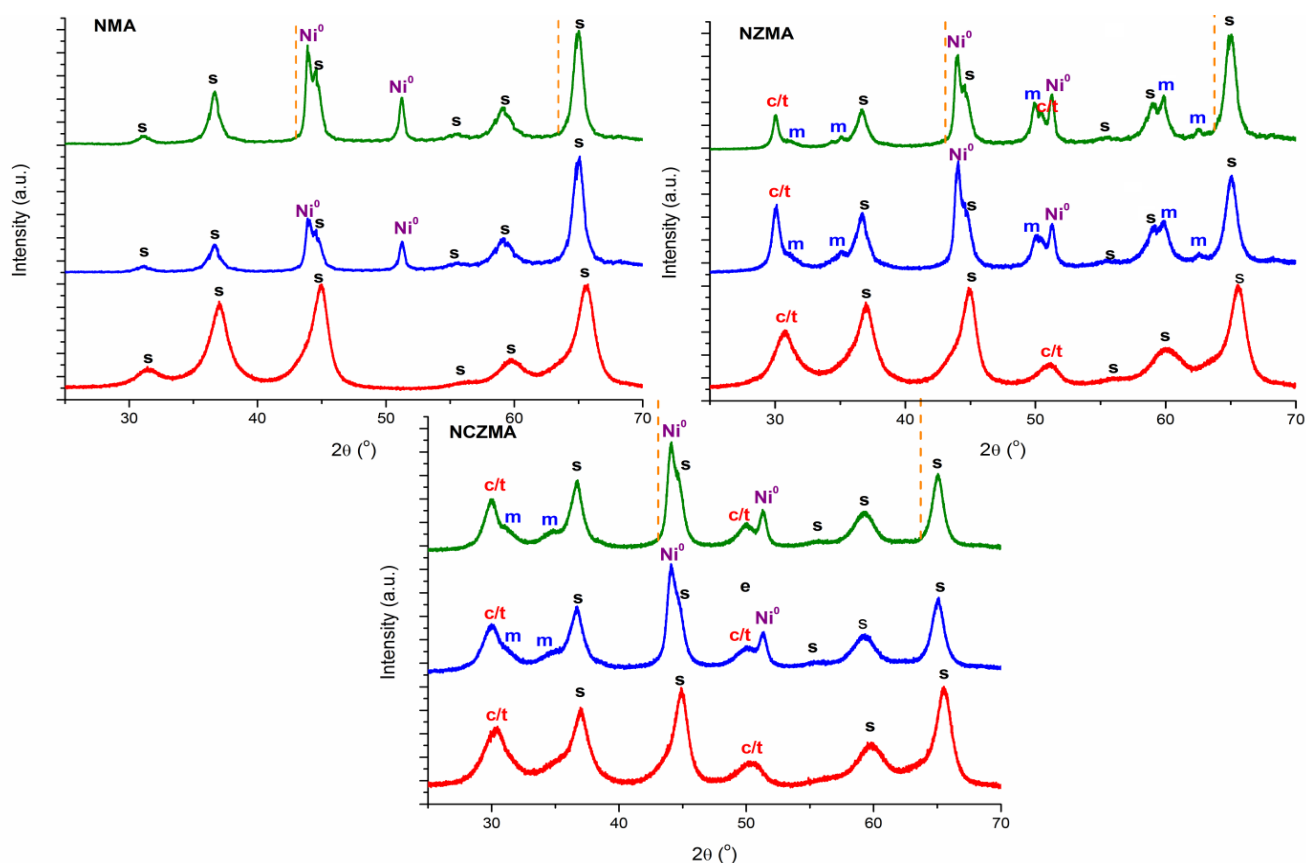


Fonte: Arquivo pessoal.

Todos os catalisadores mostraram espectros XANES similares após exposição aos reagentes da tri-reforma do metano (Figura 44). No catalisador NMA, a diminuição da intensidade da linha branca foi mais significativa, sendo reduzido nas condições de reação.

A Figura 44 mostra os padrões de difração *in situ* dos catalisadores após a redução e após 2 h de reação a 750°C. Os catalisadores avaliados por esta técnica foram aqueles que apresentaram menor formação de carbono, ou seja, os catalisadores NMA, NZMA e NCZMA. Outro critério levado em conta foi o intuito de verificar o comportamento da fase zircônia e da zircônia associada a um segundo elemento.

Figura 44: XPD *in situ* à temperatura ambiente (vermelho), após ativação (azul) e após 2 horas de TRM à 750°C (verde)



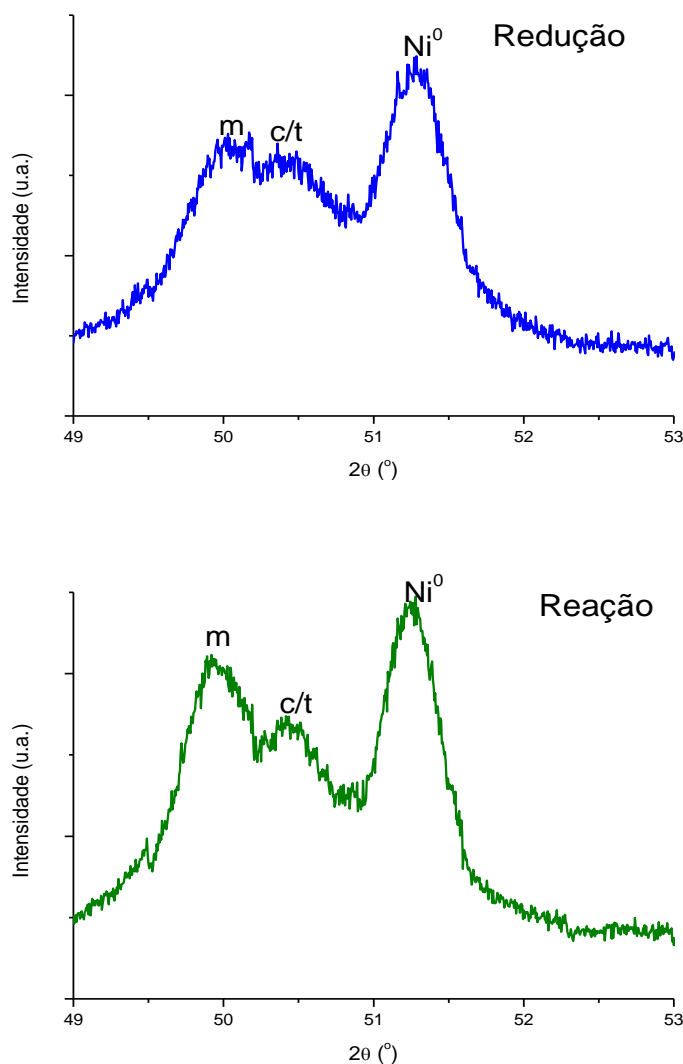
c/t: zircônia cúbica e/ou tetragonal; m: zircônia monoclinica; s-espínelio; linhas pontilhadas: região onde o NiO seria observado

Fonte: Arquivo pessoal.

É possível observar a fase instável monoclinica da zircônia após a redução e especialmente após a reação, no catalisador NZMA (ampliação na região $2\theta=49-53^\circ$ na Figura 45). Já no catalisador NCZMA, os picos relacionados à fase instável da ZrO_2 ainda aparecem,

porém em menor quantidade se comparado ao NZMA, mostrando que a céria é capaz de estabilizar a fase cúbica e/ou tetragonal. O pico próximo a 31° poderia se referir tanto às fases espinélio quanto à fase monoclinica da zircônia. Como esse pico não estava presente à temperatura ambiente, é provável que se refira à fase mais instável da zircônia, produzida após exposição à alta temperatura (SUN et al., 2012). Observa-se também o aparecimento do níquel metálico, a $2\theta = 44^\circ$ (Ni_{111}) e $2\theta = 52^\circ$ (Ni_{200}) após a redução. Dentre os três catalisadores estudados por esta técnica, o catalisador NCZMA foi o que apresentou menor tamanho de cristalito associado à fase ativa (14 nm) após a redução, sugerindo espécies metálicas mais dispersas em presença do Ce, resultado constatado também por TPD- H_2 .

Figura 45: Ampliação na região 2θ : $49\text{--}53^\circ$ do catalisador NZMA



Fonte: Arquivo pessoal.

As mudanças de fase também foram acompanhadas ao longo de 2 h de exposição aos reagentes da tri-reforma do CH₄. Embora seja um tempo curto de teste, é possível ter uma ideia sobre a tendência do comportamento dos catalisadores. A fase instável monoclinica da zircônia continuou a ser observada no catalisador NZMA e também no NCZMA após a reação, sendo observado em menor extensão neste último, conforme já comentado. Não foram observados picos associados ao carbono, sugerindo sua presença em baixa quantidade detectável, devido ao curto tempo de teste. Além disso, em nenhum dos catalisadores foi observado oxidação do Ni⁰ a NiO pelo O₂ ou pela H₂O (cujos picos seriam observados na posição representada pelas linhas laranjas pontilhadas), que poderia ser uma possível causa de desativação. O catalisador NCZMA também apresentou menor tendência de sinterização da fase ativa ao longo das 2 horas de teste *in situ*, conforme mostrado na Tabela 17.

Tabela 17: Acompanhamento do tamanho do cristalito do Ni⁰ após redução e 2 horas de reação

Catalisador	Tamanho do Ni ⁰ após redução* (nm)	Tamanho do Ni ⁰ após reação* (nm)
NMA	16	18
NZMA	16	18
NCZMA	14	15

* Utilizando a equação de Scherrer para o Ni(200) (2θ~52°)

Fonte: Arquivo pessoal.

5.5 Considerações finais a respeito dos resultados referentes às caracterizações e testes catalíticos da série X-Zr (X=Ce, La, Sm, Y)

- A presença de aditivos como Zr, Ce+Zr, La+Zr, Y+Zr e Sm+Zr facilitaram a ativação do NiO, provavelmente porque estes elementos enfraquecem a interação entre NiO e espinélio, graças à formação de interações eletrônicas com o níquel;
- A deposição de carbono durante os testes catalíticos a 750°C seguiu a ordem: NLZMA> NYZMA-NSZMA> NMA> NCZMA> NZMA, similar à tendência de concentração percentual de sítios básicos de natureza forte. A literatura sugere que a presença de sítios básicos muito fortes dificulta a reação do CO₂ com o CH₄, comprometendo assim a gaseificação do coque;

- A técnica de XPD *in situ* mostrou que o níquel permaneceu na forma metálica durante a reação, não sendo oxidado pelo O₂ e H₂O. Esta técnica também mostrou que a presença do Ce estabilizou a zircônia como aditivo do suporte na fase cúbica e/ou tetragonal;
- A natureza do carbono produzido (filamentosa e desordenada/instável) é independente da temperatura reacional, bem como dos promotores, os quais influenciam apenas na quantidade de carbono depositado.

Dentre todos os aditivos do suporte estudados, a associação da zircônia com o elemento Ce promoveu um aumento da dispersão metálica, o que permitiu diminuição da deposição de carbono comparado ao catalisador não-promovido. Embora o catalisador contendo apenas a zircônia suportada no aluminato de magnésio tenha mostrado a menor deposição de coque, a presença da zircônia juntamente com o Ce no suporte MgAl₂O₄ levou aos maiores rendimentos dos produtos H₂ e CO (68% e 63%) ao longo da reação a 750°C. Por este motivo, escolheu-se estudar o efeito da proporção molar Ce/Zr nos catalisadores como próxima etapa deste trabalho. Para tanto, foram preparados mais três catalisadores com as seguintes proporções molares: Ce/Zr= 1, Ce/Zr= 4 e Zr/Ce=0, os quais foram caracterizados e avaliados na TRM.

5.6 Resultados referentes aos catalisadores preparados variando a proporção molar Ce/Zr

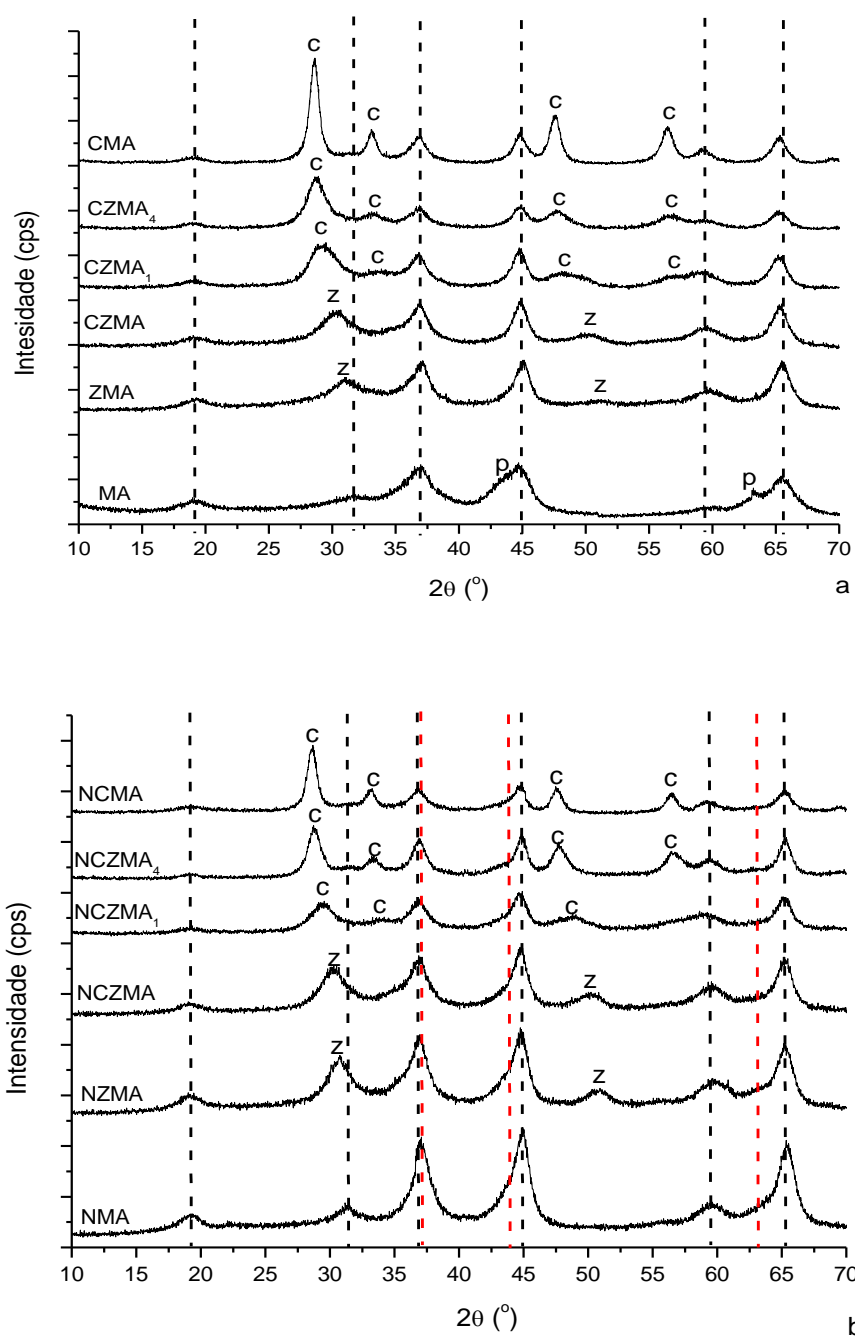
5.6.1 Difração de raios-X e Refinamento de Rietveld

Os difratogramas de raios-X dos suportes e catalisadores frescos são mostrados na Figura 46. Além dos picos referentes ao espinélio MgAl₂O₄, percebe-se a presença de picos relacionados a uma estrutura tipo fluorita nos suportes CZMA1, CZMA4 e CMA, bem como nos catalisadores frescos, NCZMA1, NCZMA4 e NCMA, devido à cristalização da fase cúbica da céria (JCPDS-01-0800). Kozlov e colaboradores (2002) sugerem que soluções sólidas enriquecidas em Ce (com razão molar Ce/Zr >= 1) se estabilizam na forma cúbica, ao passo que as enriquecidas em ZrO₂, na forma tetragonal. De acordo com Ocampo e colaboradores (2011), os quais também estudaram a razão Ce/Zr= 0,25, a distinção entre as fases cúbica e tetragonal da zircônia não é detectável por DRX. Dessa forma, para fins de realização do Refinamento de Rietveld e acompanhamento das mudanças dos parâmetros de rede da fase promotora, segue-se considerando que esta se encontra na forma cúbica nas

amostras enriquecidas em ZrO_2 , bem como nas amostras enriquecidas em CeO_2 , nas quais a solução sólida se estabiliza na estrutura similar a da fluorita.

Não foi possível identificar a fase NiO como fase segregada, levando em conta que os padrões NiO (JCPDS-78-0643) e $MgAl_2O_4$ (JCPDS-21-1152) possuem planos principais de difração próximos e que os picos obtidos na difração de raios-X foram largos.

Figura 46: Difração de raios-X dos suportes (a) e catalisadores frescos (b) variando a proporção Ce/Zr



Linha pontilhada preta: espinélio $MgAl_2O_4$; z: zircônia; linha pontilhada vermelha: NiO; c: céria

Fonte: Arquivo pessoal.

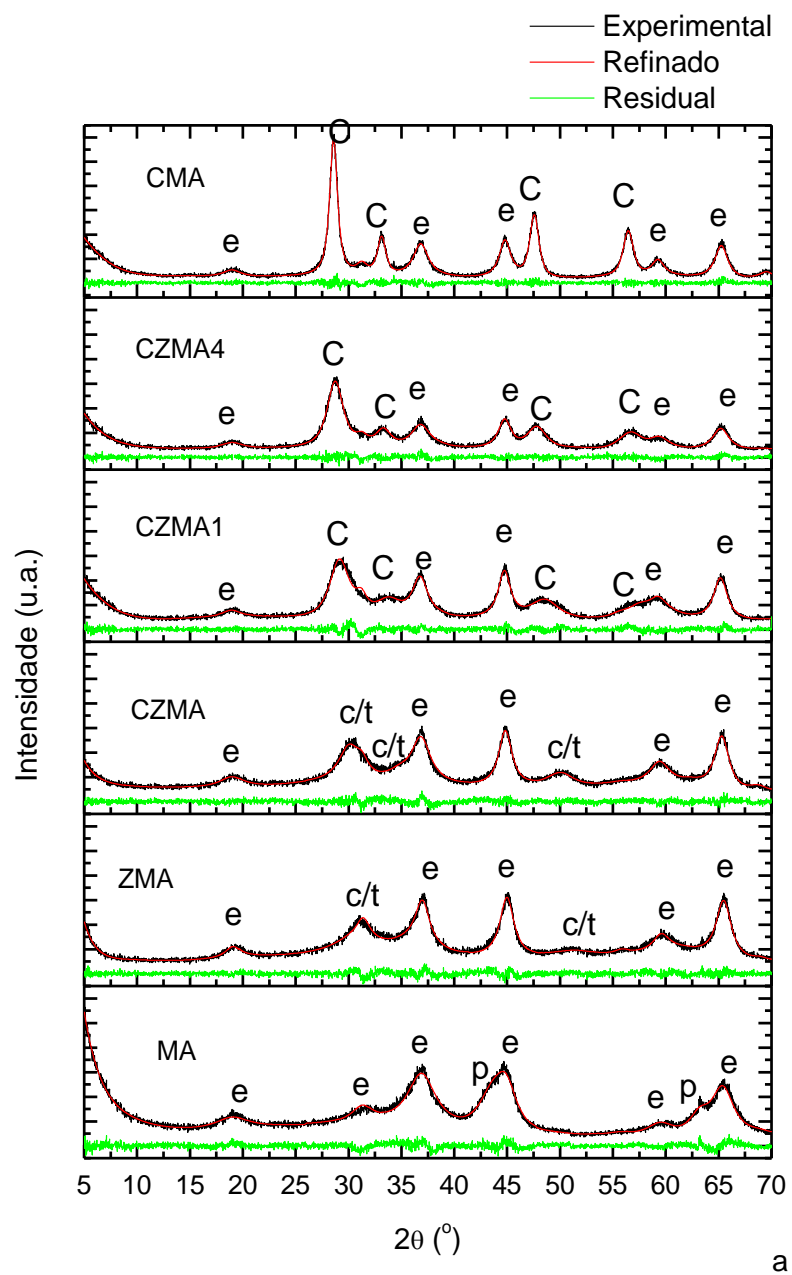
Os resultados referentes ao Refinamento de Rietveld encontram-se sumarizados na Tabela 18 e ilustrados na Figura 47.

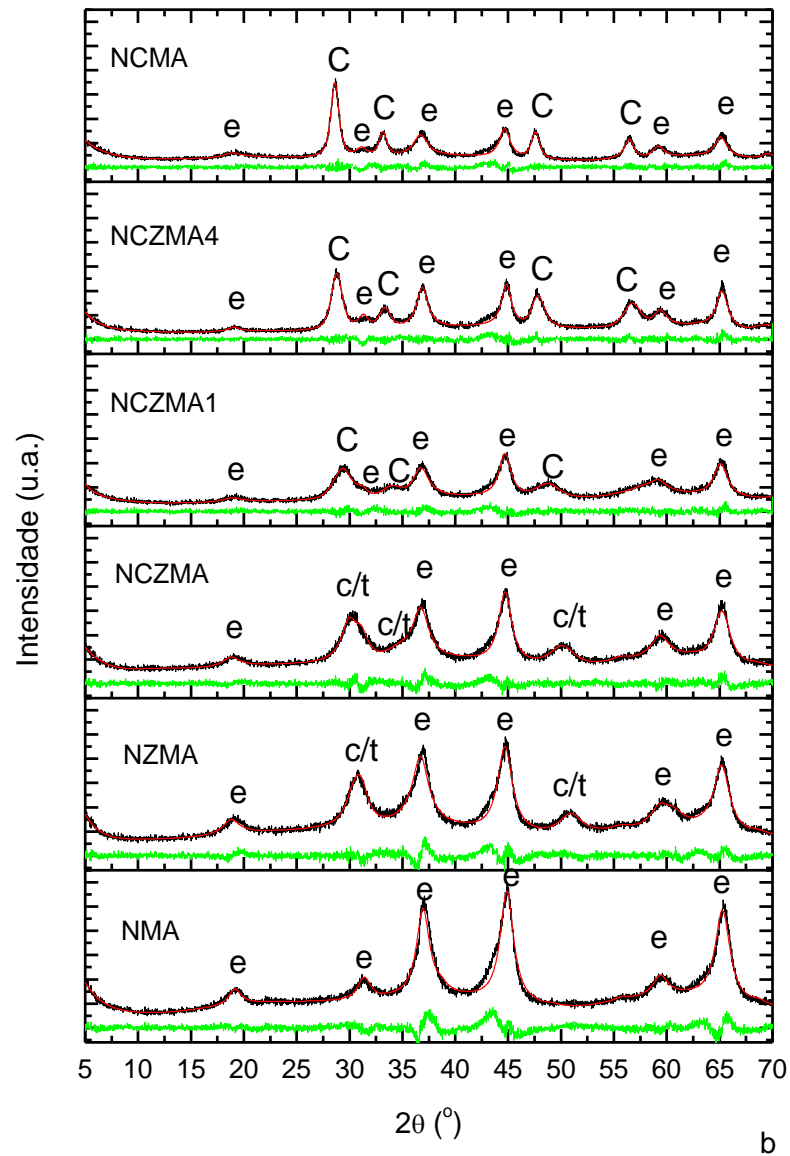
Tabela 18: Resultados referentes ao Refinamento de Rietveld, parâmetros de rede (a) e tamanho médio de cristalito (L) dos suportes e catalisadores frescos variando a razão molar Ce/Zr

Suporte/Precursor	χ^2	R_{wp} (%)	R_p (%)	Fases detectadas (% mássicos)
MA	1,5	8	6	79% espinélio (a=8,07 Å; L=4,0 nm); 21% MgO (a=4,20 Å; L=4,0nm)
NMA	2,3	8	7	100% espinélio + NiO (a=8.07 Å; L=5,9 nm)
ZMA	1,3	8	6	91% espinélio (a=8,07 Å; L=5,6 nm); 9% ZrO ₂ (a=5,05 Å; L=3,0 nm)
NZMA	1,8	8	6	94% espinélio + NiO (a=8,07 Å; L=5,6 nm); 6% ZrO ₂ (a=5,07 Å; L=3,4nm)
CZMA	1,3	8	6	95% espinélio (a=8,08 Å; L=6,0 nm); 5% CeZrO ₂ (a=5,14 Å; L=3,1 nm)
NCZMA	1,5	8	6	90% espinélio + NiO (a=8,08 Å; L=6,0 nm); 10% CeZrO ₂ (a=5,14 Å; L=3,6 nm)
CZMA1	1,4	8	7	87% espinélio (a=8,08 Å; L=6,5 nm); 13% CeZrO ₂ (a=5,23 Å; L=3,1 nm)
NCZMA1	1,4	9	8	92% espinélio + NiO (a=8,08 Å; L=6,8 nm); 8% CeZrO ₂ (a=5,23 Å; L=5,0 nm)
CZMA4	1,2	9	7	86% espinélio (a=8,08 Å; L=6,2 nm); 14% CeZrO ₂ (a=5,36 Å; L=5,0 nm)
NCZMA4	1,5	10	8	87% espinélio + NiO (a=8,08 Å; L=6,5 nm); 13% CeZrO ₂ (a=5,36 Å; L=8,0 nm)
CMA	1,1	9	7	83% espinélio (a=8,08 Å; L=6,9 nm); 17% CeO ₂ (a=5,40 Å; L=10,0 nm)
NCMA	1,4	10	8	87% espinélio + NiO (a=8,08 Å; L=7,7 nm); 13% CeO ₂ (a=5,40 Å; L=11,5 nm)

Fonte: arquivo pessoal.

Figura 47: Refinamento de Rietveld dos suportes (a) e catalisadores frescos (b) variando a proporção Ce/Zr





e: espinélio MgAl_2O_4 ; c/t: zircônia cúbica e/ou tetragonal; c: céria

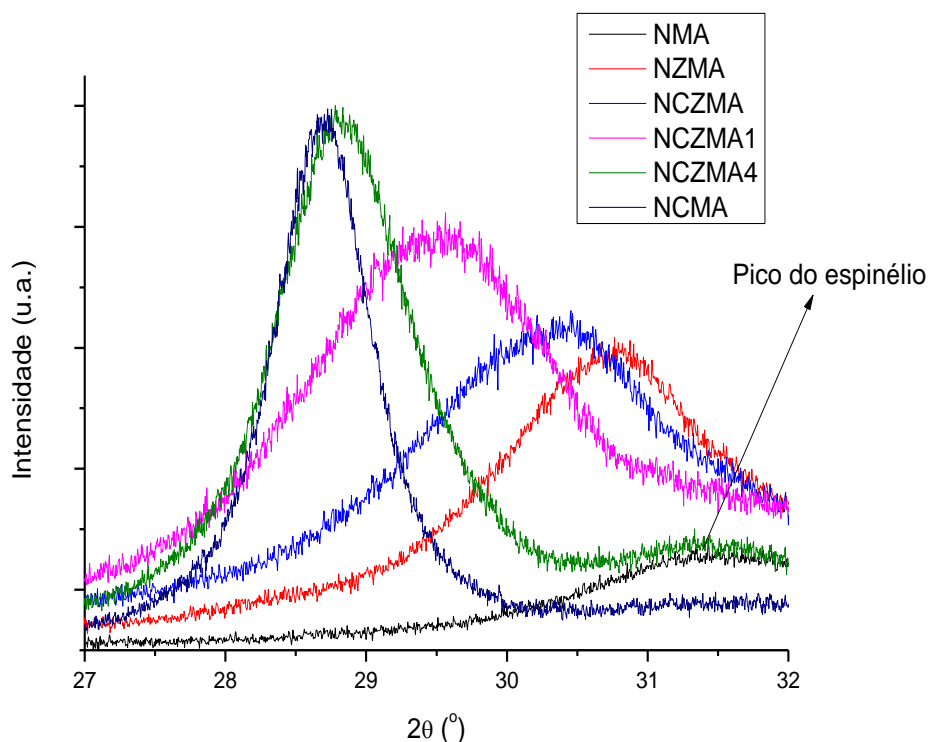
Fonte: Arquivo pessoal.

O parâmetro de rede (a) referente ao aditivo aumentou à medida que maiores teores de cério foram adicionados, uma vez que o cátion Ce^{+4} é maior que o cátion Zr^{+4} . Esse fato é mais bem representado na Figura 48, que mostra uma aproximação na região $2\theta = 27\text{-}32^\circ$ nos difratogramas dos catalisadores frescos. Os picos associados aos aditivos sofreram um deslocamento no sentido de menores ângulos de Bragg, indicando a formação de uma solução sólida entre CeO_2 e ZrO_2 , a qual resultou na expansão da rede (FARIA et al., 2014). Pode-se também dizer que a solução sólida formada entre os óxidos ZrO_2 e CeO_2 apresenta

composição homogênea, uma vez que o pico presente nesta região é simétrico para as amostras NCZMA, NCZMA1 e NCZMA4 (KOZLOV et al., 2002).

Além disso, percebeu-se o aumento do tamanho médio de cristalito da fase associada ao aditivo do suporte com o aumento da proporção molar Ce/Zr, levando em conta que o volume da cela unitária do CeO_2 (158 \AA^3) é maior que o do ZrO_2 (130 \AA^3). Não foi detectado crescimento preferencial (anisotropia) durante o refinamento para a fase CeZrO_2 , sugerindo a presença de cristalitos de morfologia esférica. Por outro lado, a fase espinélio+NiO apresentou crescimento preferencial na direção 100 , devido à presença de cristalitos no formato de placas achatadas. Nesse caso, o valor L referente ao tamanho médio dos cristalitos representa a maior dimensão destas placas, conforme já discutido.

Figura 48: Ampliação dos difratogramas de raios-X dos catalisadores frescos na região $2\theta = 27\text{-}32^\circ$



Fonte: Arquivo pessoal.

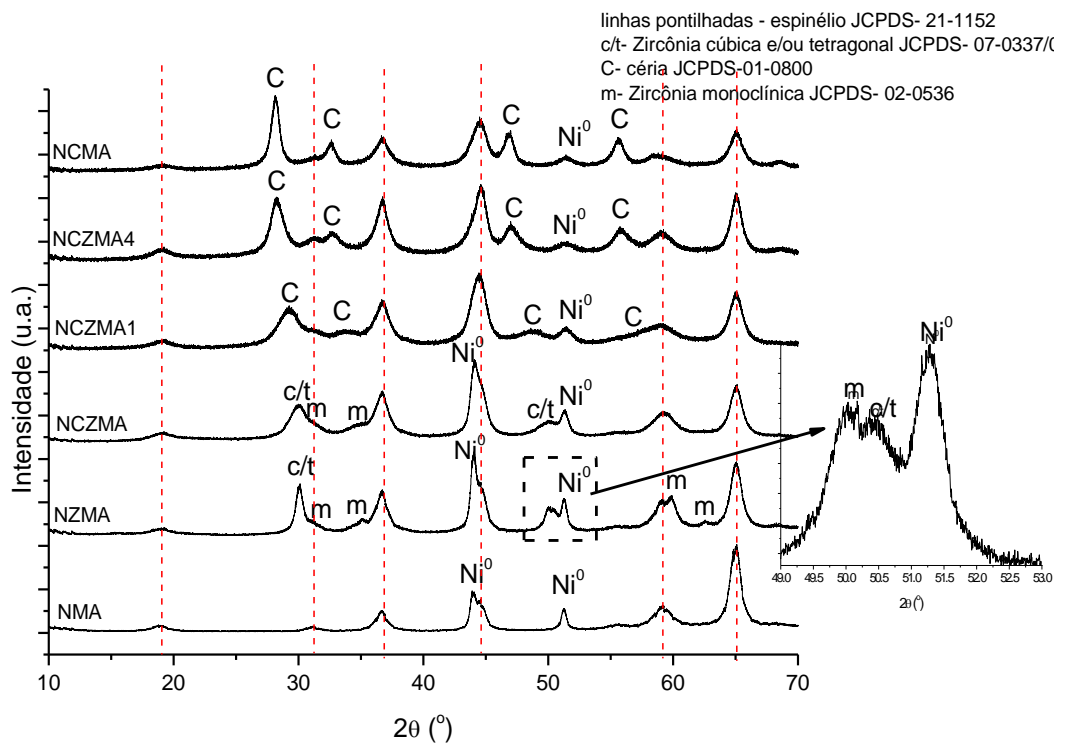
A técnica de XPD *in situ* também foi utilizada para aquisição de difratogramas depois da ativação a 750°C (Figura 49) e após 2 horas de reação a 750°C (Figura 50).

A fase monoclinica da zircônia foi observada especialmente no catalisador NZMA após a ativação (aproximação na região $2\theta = 49^\circ\text{-}53^\circ$). Os picos associados à fase monoclinica também foram observados após a redução do catalisador NCZMA, porém em menor extensão

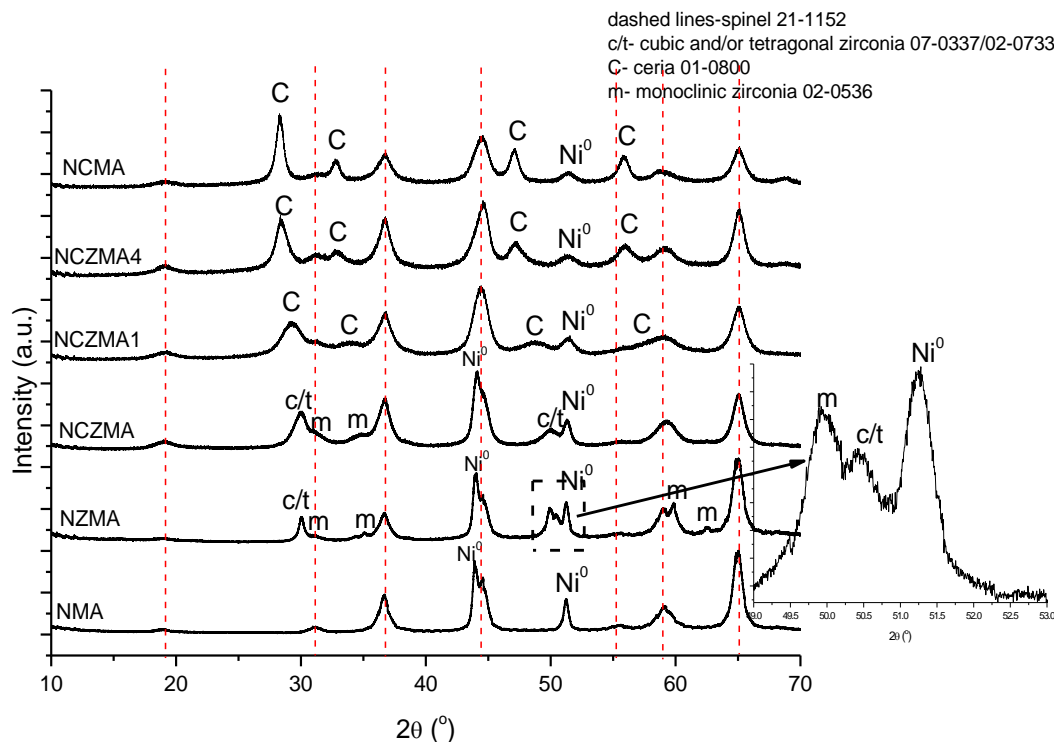
comparado ao catalisador NZMA, mostrando que o elemento Ce estabiliza a zircônia na fase cúbica e/ou tetragonal.

Foi também observado o aparecimento da fase metálica próxima a $2\theta = 44^\circ$ (Ni_{111}) e $2\theta = 52^\circ$ (Ni_{200}). Conforme apresentado na Tabela 19, os tamanhos médios de cristalito referente ao Ni^0 após o processo de redução foram menores para os catalisadores contendo maior teor de Ce, sugerindo que a presença deste lantanídeo favorece a formação de partículas menores e mais dispersas, conforme também encontrado por Koo e colaboradores (2014).

Figura 49: Espectros de raios-X *in situ* coletados após ativação a 750°C



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 50: Espectros de raios-X *in situ* após 2 hs de reação a 750°C

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 19: Tamanho médio de cristalito do Ni⁰ após redução e após 2hs de reação a 750°C

Catalisador	Tamanho médio do Ni ⁰ após ativação* (nm)	Tamanho médio do Ni ⁰ após 2hs de reação* (nm)
NMA	16	18
NZMA	16	18
NCZMA	14	15
NCZMA1	8.5	8.5
NCZMA4	6	7
NCMA	7	8

*Tamanho médio de cristalito da fase metálica calculado usando a equação de Scherrer a $2\theta=52^\circ$

Fonte: Arquivo pessoal.

As mudanças de fase também foram acompanhadas após 2hs de reação, conforme ilustra a Figura 50. Embora considerado um tempo curto para avaliação, foi possível observar algumas tendências no comportamento dos catalisadores. A fase instável monoclinica da zircônia continuou sendo observada no catalisador NZMA. Não foram notados picos referentes ao carbono, sugerindo a presença de uma fase amorfa ou em quantidade não

detectável. A última alternativa é bem mais provável, devido ao curto tempo de teste. Além disso, nenhum dos catalisadores apresentou tendência de perda de fase ativa por oxidação do Ni^0 a NiO pelo O_2 ou H_2O .

5.6.2 Ressonância Magnética Nuclear

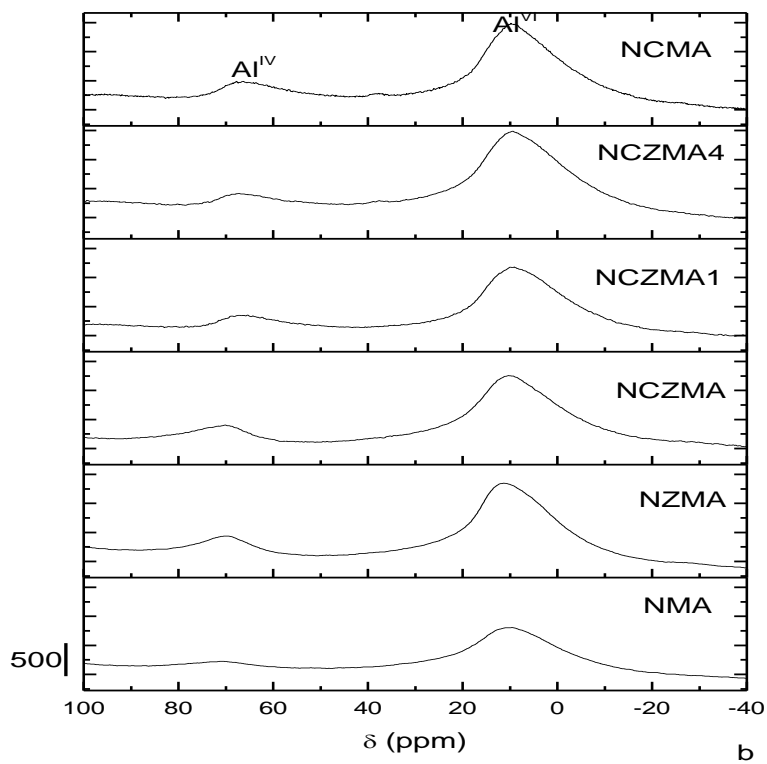
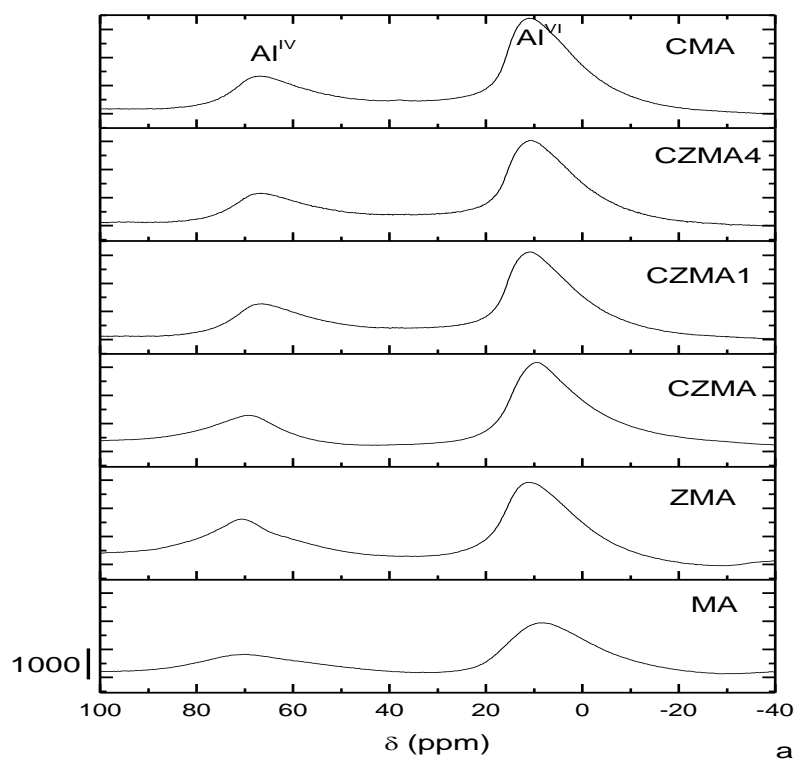
A presença dos aditivos Ce/Zr na proporção molar 1 e 4, assim como a presença de apenas Ce, pouco afetou a distribuição dos cátions Al^{+3} , similar ao ocorrido com a adição de Ce e Zr na razão molar Ce/Zr = 0,25 ao suporte MA.

Tabela 20: Distribuição dos cátions Al^{+3} nos suportes e catalisadores frescos variando a razão Ce/Zr

	Inversão (λ)	Ocupação de sítios octaédricos pelo Al^{+3} (%)	Ocupação de sítios tetraédricos pelo Al^{+3} (%)
MA	0,59	71	59
NMA	0,47	77	47
ZMA	0,73	64	72
NZMA	0,56	72	56
CZMA	0,56	72	56
NCZMA	0,53	74	53
CZMA1	0,57	72	58
NCZMA1	0,47	77	47
CZMA4	0,55	73	55
NCZMA4	0,43	79	43
CMA	0,56	72	56
NCMA	0,49	76	49

Fonte: Arquivo pessoal.

Por outro lado, a adição do níquel aos respectivos suportes diminuiu o grau de inversão do espinélio, sugerindo a ocupação dos cátions Ni^{+2} nos sítios de coordenação 4 do MgAl_2O_4 . Conforme apresentado mais adiante nos ensaios de TPR- H_2 , embora os picos principais de redução dos catalisadores NCZMA1, NCZMA4 e NCMA estejam localizados em temperaturas inferiores a 800°C , existe um significativo consumo de H_2 acima desta temperatura, indicando a presença de espécies estáveis do tipo $\text{NiMgAl}_2\text{O}_4$.

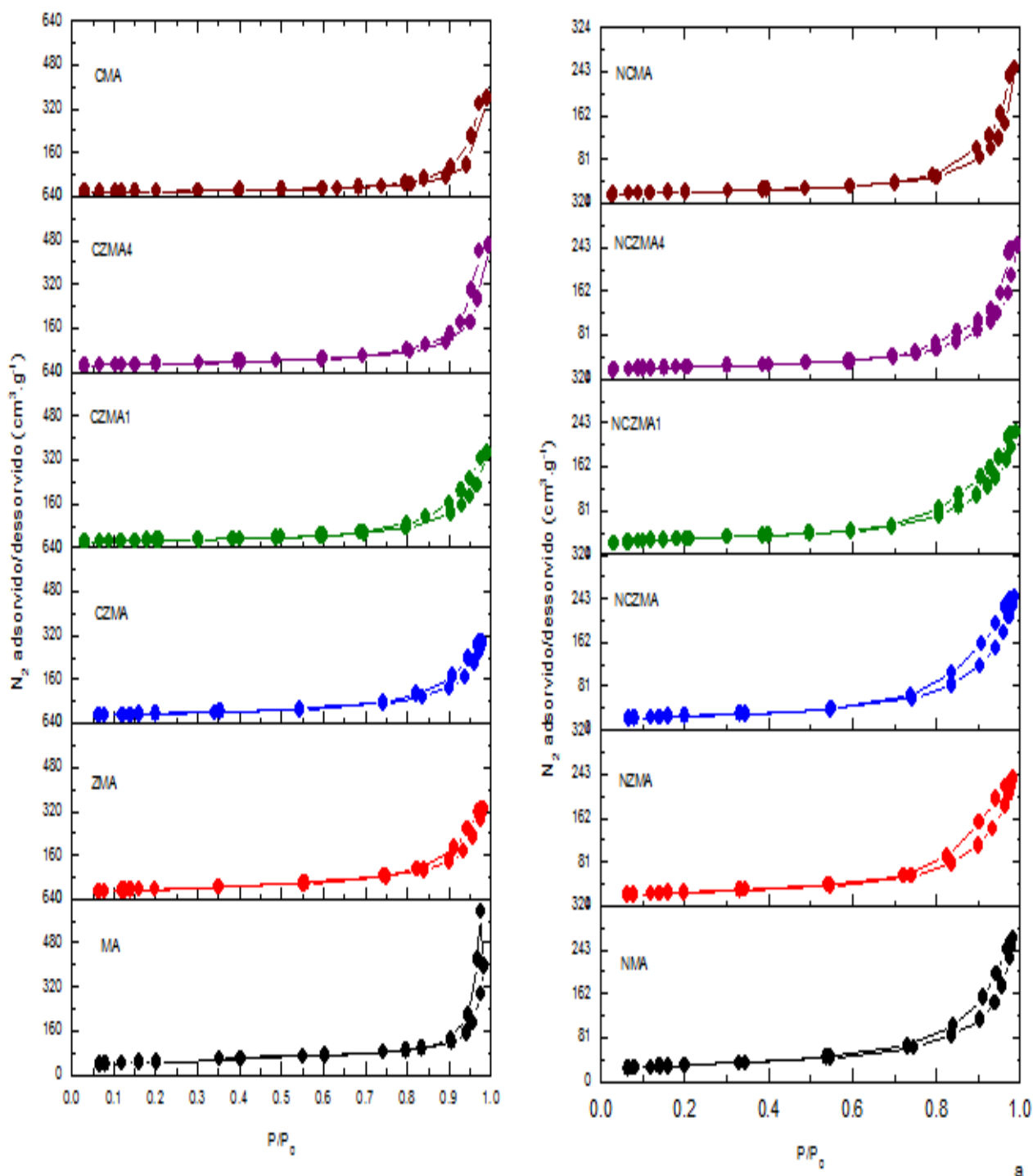
Figura 51: RMN na região do Al variando a razão Ce/Zr

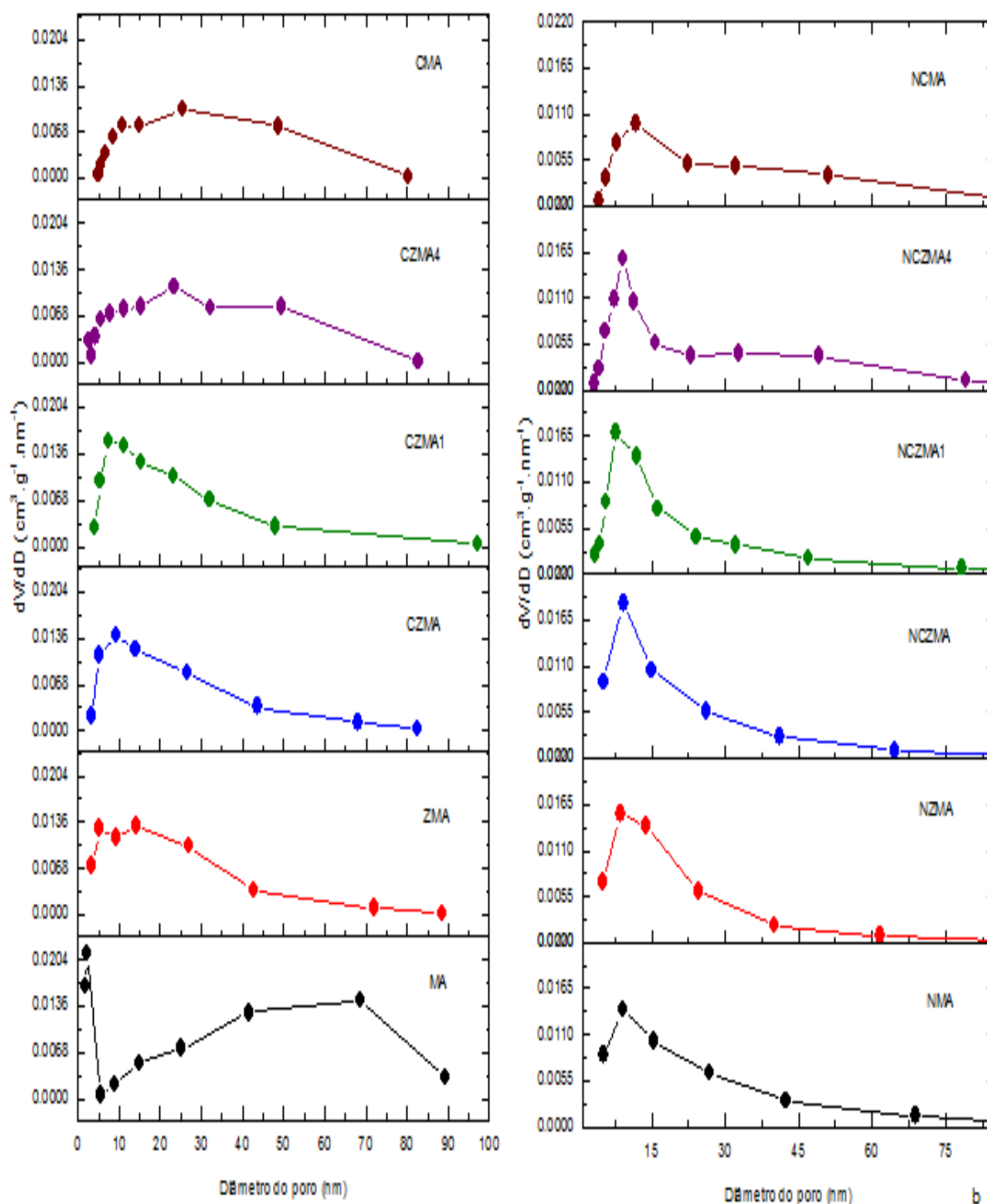
Fonte: Arquivo pessoal.

5.6.3 Propriedades Texturais

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 referentes aos suportes e catalisadores frescos (Figura 52a) variando a razão molar Ce/Zr podem ser classificadas como tipo IV e a histerese como tipo H3, similar aos catalisadores pertencentes à série X-ZrO₂.

Figura 52: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (a) e distribuição dos poros (b) dos suportes e dos catalisadores frescos variando a razão molar Ce/Zr





Fonte: Arquivo pessoal

A adição dos elementos Ce e Zr diminuiu a área superficial específica dos suportes e dos catalisadores frescos (Tabela 190, apresentando valores menores com o aumento da razão molar Ce/Zr, uma vez que a céria é um óxido pouco poroso (DAZA, MORENO, MOLINA, 2011).

O tamanho do poro dos catalisadores frescos variou de 13 a 15 nm. Teores maiores de Ce (i.e., razões Ce/Zr maiores) ocasionaram o aumento do tamanho médio dos poros, embora a porosidade ou volume de poros tenha sido pouco afetada.

Tabela 21: Propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores frescos com razões Ce/Zr distintas

	Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_{poro} (nm)
MA	170	0,99	24,5
NMA	100	0,40	15,3
ZMA	124	0,50	14,3
NZMA	87	0,35	13,9
CZMA	120	0,46	14,9
NCZMA	91	0,37	14,0
CZMA1	96	0,50	17,5
NCZMA1	93	0,35	13,0
CZMA4	103	0,52	20,5
NCZMA4	86	0,38	14,6
CMA	89	0,50	19,1
NCMA	83	0,39	15,0

Fonte: Arquivo pessoal.

5.6.4 Análise química por energia dispersiva de raios-X (EDX)

A Tabela 22 mostra os resultados de análise química por energia dispersiva de raios-X. Os resultados representam a média percentual dos elementos (em massa), bem como os desvios padrões, levando em conta que as análises foram feitas em seis pontos distintos para cada amostra.

De forma geral, os teores mássicos encontrados estão coerentes com os teores nominais.

Tabela 22: Análise química

	% Mg	% Al	%Ni	%Zr	%Ce
MA	15 ±0,1 (17,0)	40 ±0,2 (38,0)	-	-	-
NMA	14 ± 0,1 (15,0)	35 ±0,8 (33,0)	9,1±0,8 (9,7)	-	-
ZMA	14 ±1,0 (15,0)	32 ±1,0 (33,0)	-	11 ±3,0 (9,0)	-
NZMA	12 ±1,0 (13,0)	29±2,0 (29,0)	10,0±1,5 (9,7)	7,3±1,5(8)	-
CZMA	13 ±2,0 (14,8)	33 ±3,0 (33,0)	-	8,9±2,5(7,2)	3,5±1,0 (2,8)
NCZMA	12 ± 2,0 (14,4)	30 ±2,0 (29,0)	8,0±1,0 (9,7)	7,3±2,5 (6,3)	2,9±0,5 (2,4)
CZMA1	15 ±0,4(14,6)	33 ±0,3(32,4)	-	4,6±1,0 (4,5)	5,7±0,7 (7,0)
NCZMA1	13 ±0,3 (12,8)	28 ±1,0 (28,4)	10 ±1,0 (9,7)	3,9±0,9 (4,0)	4,8±0,9 (6,1)
CZMA4	12 ±0,8 (14,4)	30 ±1,0 (31,9)	-	3,5±0,4 (1,8)	16±2,0 (11)
NCZMA4	12 ±0,7 (12,6)	26 ±0,3 (27,9)	9,2±0,4 (9,7)	2,4±0,2 (1,6)	13±1,0 (9,6)
CMA	16 ±1,0 (14,2)	31 ±0,6 (31,6)	-	-	12±0,8 (13,6)
NCMA	14 ±0,7 (12,4)	28 ±0,4 (27,7)	8,8±0,7 (9,7)	-	9,3±0,9 (11,9)

() teores mássicos nominais.

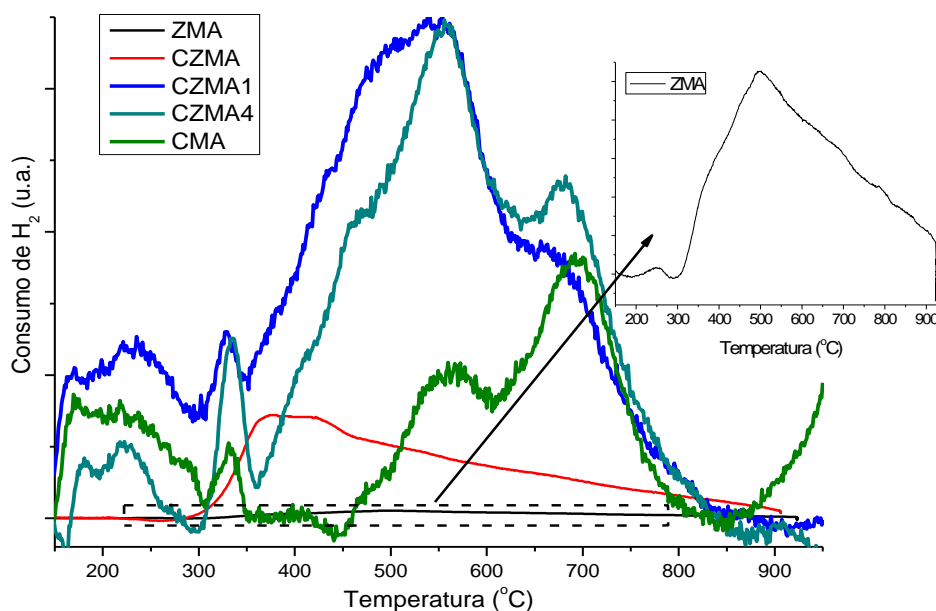
Fonte: Arquivo pessoal.

5.6.5 H_2 -TPR e XANES *in situ*

A Figura 53 mostra o consumo de H_2 dos suportes durante os ensaios de redução a temperatura programada com H_2 .

Segundo Youn, Seo e Song (2010), a redução superficial da ZrO_2 pura (Zr^{+4} a Zr^{+3}) ocorre em torno de $700^\circ C$. No suporte ZMA, nota-se a presença de um pico largo em torno de $500^\circ C$, possivelmente associado à redução de oxigênios superficiais compartilhados na interface zircônia- $MgAl_2O_4$. Já o suporte CZMA apresentou um pico na região de $400^\circ C$, associado à ativação de oxigênios superficiais da céria (SONG, PAN, 2004).

Figura 53: H₂-TPR dos suportes



Fonte: Arquivo pessoal.

Conforme observado, o perfil de consumo de H₂ dos suportes enriquecidos em Ce muda drasticamente. O perfil de redução do suporte CMA mostra a redução da céria superficial até 800°C. Acima desta temperatura, nota-se a tendência de formação de um pico referente à redução da céria *bulk*. Os suportes CZMA1 e CZMA4 mostraram maior consumo de H₂ em temperaturas mais baixas (< 800°C) e nenhum registro acima de 800°C. A adição de ZrO₂ à CeO₂ favorece a redução em temperaturas mais baixas, em virtude da formação de vacâncias de oxigênio, resultantes da solução sólida ZrO₂-CeO₂. Ressalta-se que esse efeito pode ser observado apenas nos suportes contendo maiores razões molares Ce/Zr, CZMA1 e CZMA4, nos quais a céria é considerada o óxido receptor, enquanto a zircônia pode ser interpretada como o óxido adicionado à céria (FARIA et al., 2014).

A Tabela 23 mostra o consumo de H₂ pelos suportes e catalisadores. O máximo consumo é registrado pelo suporte CZMA1. Nota-se que o consumo de H₂ associado à completa ativação do NiO a Ni⁰ é ligeiramente superior ao esperado, e isso pode ser devido à ocorrência do *spillover* de H₂, conforme já discutido previamente.

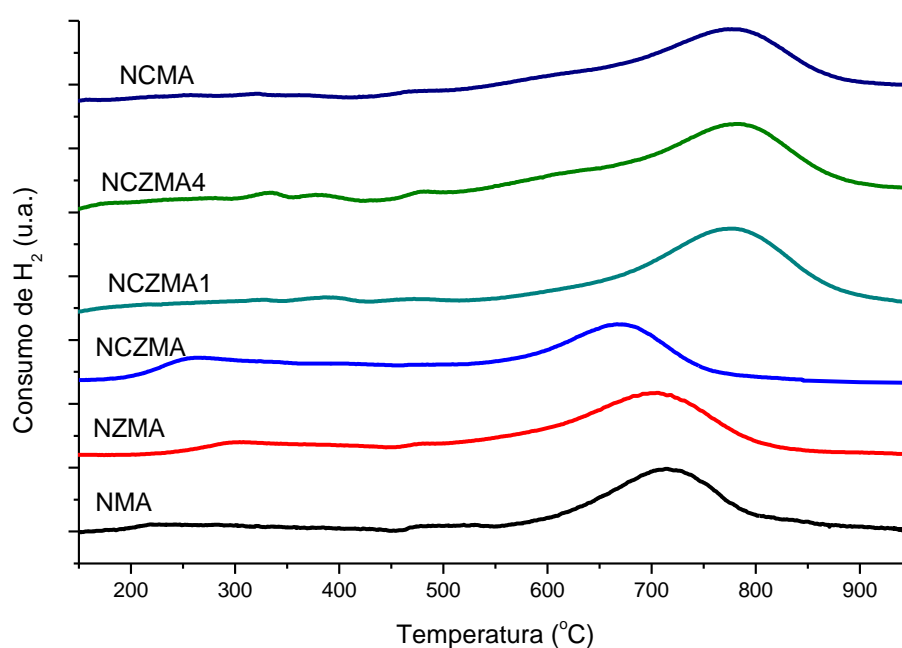
Tabela 23: Consumo de H₂ registrado pelos suportes durante em ensaios de TPR-H₂

Catalisador	Consumo total de H ₂ (μmol)	Consumo de H ₂ pelo suporte (μmol)	Consumo de H ₂ pelo níquel (μmol)	Consumo de H ₂ esperado considerando que todo o níquel é reduzido a Ni ⁰ (μmol)*	Redutibilidade do níquel (%)
NMA	86,4	0	86,4	78	100
NZMA	82,8	1,8	81,0	88	98
NCZMA	75,0	3,0	72,0	68	100
NCZMA1	108,5	21,8	86,7	86,7	100
NCZMA4	125,8	17,4	108,4	81,3	100
NCMA	96,1	8,6	87,5	78,0	100

* Levando em conta a reação: $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$

Fonte: Arquivo pessoal.

Conforme também já comentado em seções anteriores, a adição de Zr e Ce+Zr na proporção molar Ce/Zr=0,25 ocasionou o deslocamento do pico principal de redução no sentido de menor temperatura. O efeito contrário foi observado nas amostras contendo maiores teores de cério (Figura 54), notando-se o deslocamento do pico principal de redução no sentido de maior temperatura.

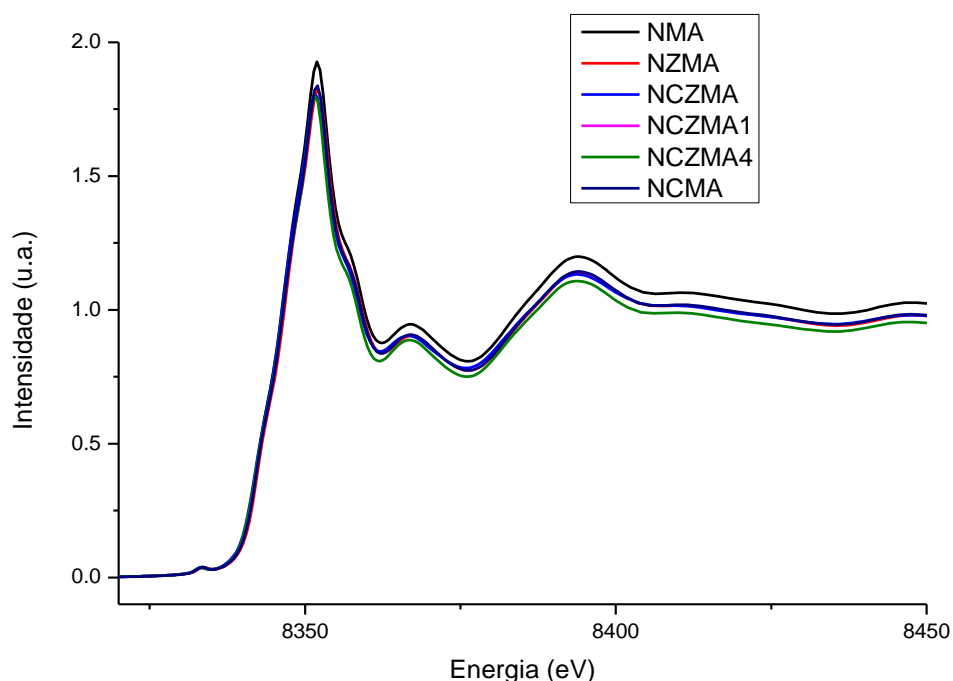
Figura 54: H₂-TPR dos catalisadores variando a proporção Ce/Zr

Fonte: Arquivo pessoal.

Segundo Eltejaei e colaboradores (2012), o aumento da temperatura de redução com a adição de CeZrO_2 ao suporte poderia ocorrer devido à sobreposição dos picos envolvendo a redução de espécies NiO que desenvolvem forte interação com o suporte e à eliminação de ânions O^{2-} da solução sólida CeZrO_2 , que ocorre em torno de 800°C . A redução das espécies Ce^{+4} a Ce^{+3} pode, de fato, influenciar no deslocamento do pico principal do catalisador NCMA, uma vez que seu suporte apresentou início de formação de um pico acima de 800°C . Porém, nenhum registro de consumo de H_2 foi detectado nos suportes CZMA1 e CZMA4, conforme observado na Figura 54. Nesses casos, a presença de maior proporção de Ce pode ter aumentado a interação metal-suporte (Strong Metal Support Interaction- SMSI) entre espécies dispersas e o MgAl_2O_4 . Este resultado também corrobora com os menores tamanhos de partícula de Ni^0 observadas nos catalisadores NCZMA1, NCZMA4 e NCMA após o processo de ativação, mostrados na Tabela 19, indicando maior dispersão do níquel metálico (KOO et al., 2014).

A Figura 55 mostra os espectros XANES das amostras à temperatura ambiente. O catalisador NMA apresentou maior intensidade da linha branca, mostrando que possui a banda d mais desocupada em elétrons comparada aos demais. Isso indica que a presença dos aditivos Ce-Zr gera uma transferência de elétrons destes elementos para o níquel.

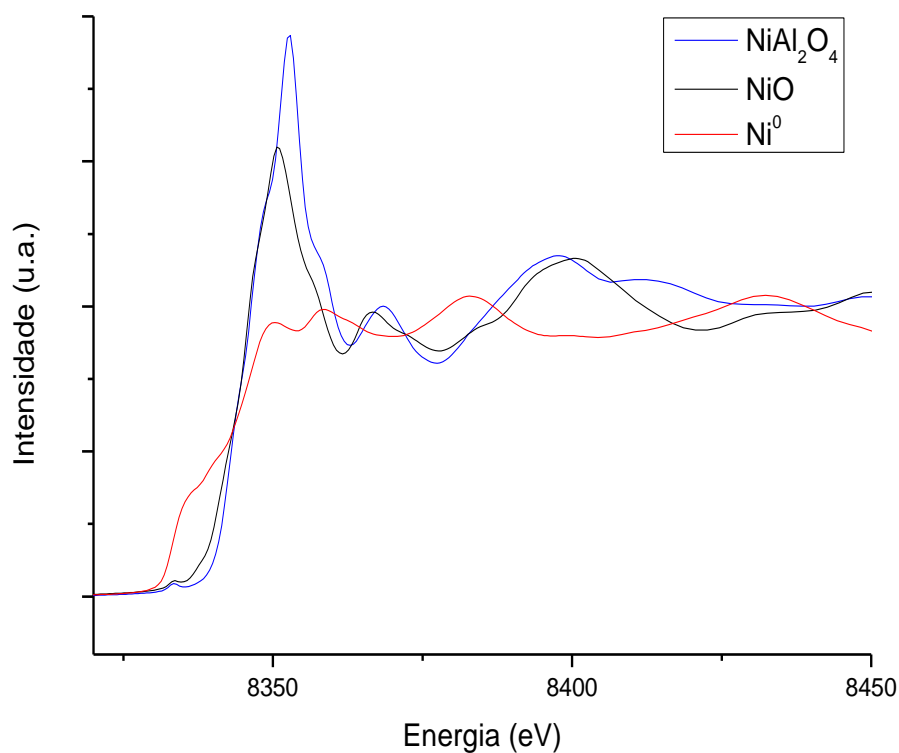
Figura 55: Espectros XANES à temperatura ambiente dos catalisadores variando a proporção Ce/Zr



Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 24 mostra as concentrações (% mássicos) de NiO, NiAl₂O₄ e Ni⁰ na temperatura de 750°C e após 30 min em ambiente redutor obtidos pela combinação linear dos padrões, utilizando o *software* Athena Iffeffit 1.2.12. Os espectros dos padrões utilizados para a combinação linear estão representados na Figura 56. O espectro do padrão NiAl₂O₄ é similar ao do NiO, sendo o primeiro um pouco mais intenso e com um salto deslocado no sentido de 2 eV acima da borda do níquel no NiO. Isso ocorre devido à presença do Al, o qual modifica o coeficiente de absorção do níquel.

Figura 56: Espectros XANES das referências utilizadas na combinação linear



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 24: Concentrações de NiO e Ni⁰ durante os testes XANES na etapa de redução

Catalisador	NiAl ₂ O ₄ a	NiO a 750°C	Ni ⁰ a 750°C	NiAl ₂ O ₄ após	NiO após	Ni ⁰ após
	750°C (%)	(%)	(%)	30 min (%)	30 min (%)	30 min (%)
NMA	30,1	32,4	37,5	18,8	14,5	66,7
NZMA	28,4	23,0	48,7	16,4	8,7	74,9
NCZMA	0	45,0	55,0	0	29,8	70,2
NCZMA1	28,4	39,2	32,4	18,5	16,0	65,5

NCZMA4	21,3	56,8	21,9	19,5	31,6	48,9
NCMA	28,7	38,7	32,5	20,1	17,3	62,6

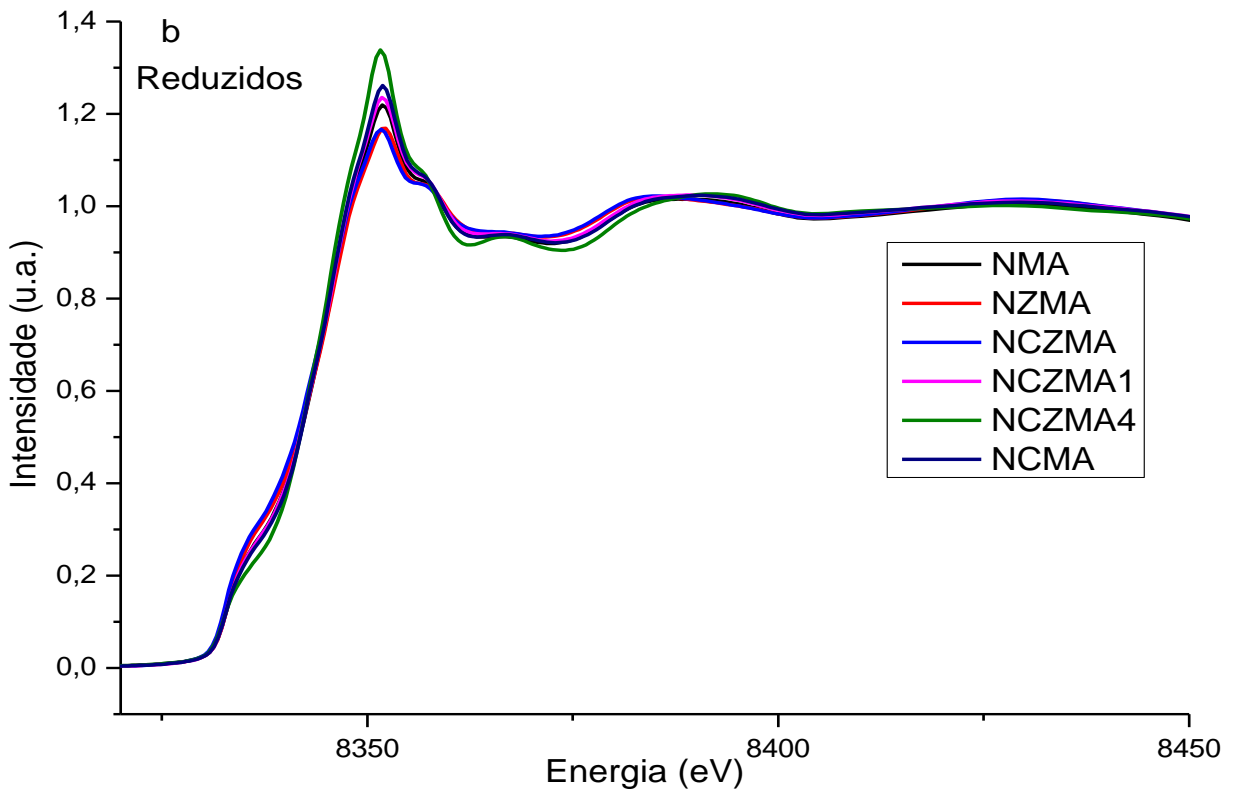
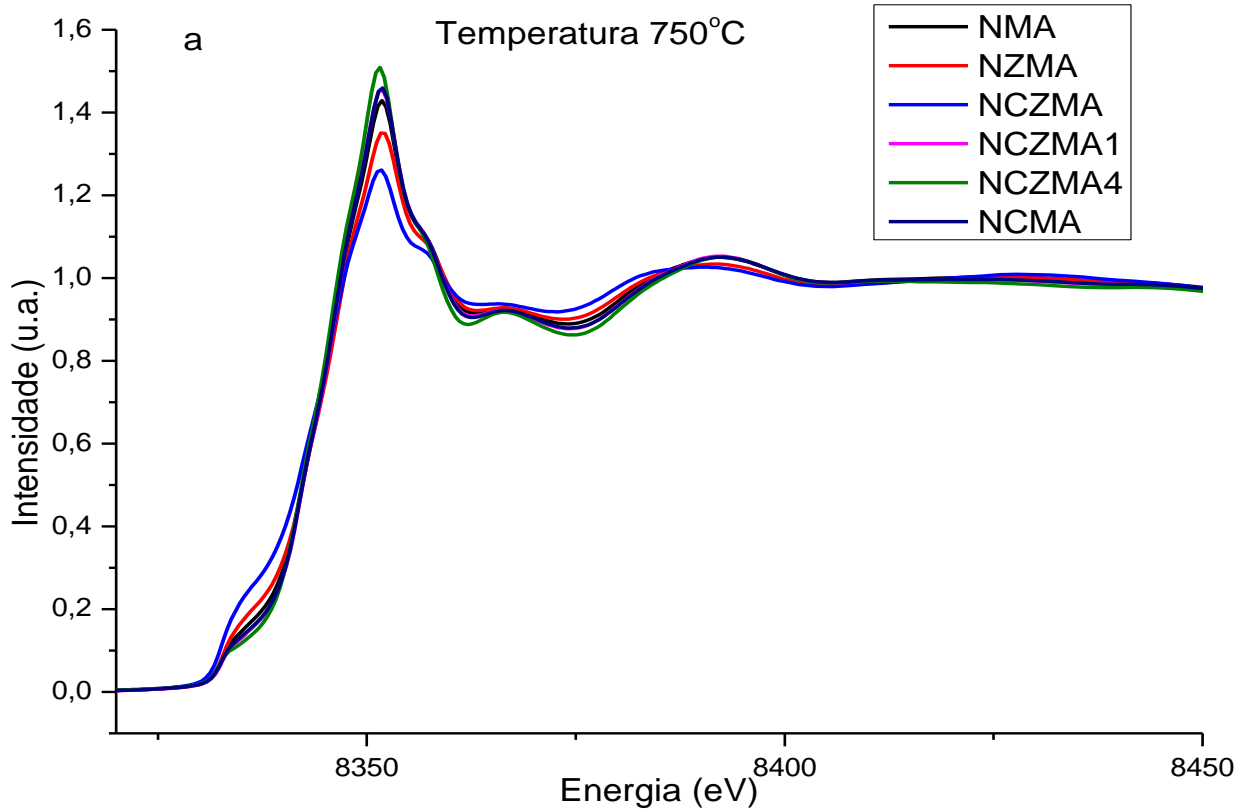
Fonte: Arquivo pessoal.

Após a exposição por 30 min em ambiente redutor, o níquel ainda não se encontra na forma de 100% Ni^0 , embora se considere que todo o níquel esteja na forma reduzida durante os testes reacionais. A redução incompleta durante os testes XANES se deve à exposição por apenas 30 min à mistura redutora 5% H_2/N_2 , ao passo que a ativação *in situ* feita previamente aos testes de TRM foi feita por 1 h utilizando H_2 puro.

Notou-se que o catalisador NCZMA apresentou a menor intensidade da linha branca, na temperatura de 750°C (Figura 57a), considerada para ativação dos catalisadores, indicando que o níquel se encontra num estado mais reduzido neste catalisador (55% Ni^0 , Tabela 24), seguido dos catalisadores NZMA (48,7% Ni^0) e NMA (37,5% Ni^0). As amostras NCMA, NCZMA1 e especialmente o catalisador NCZMA4 mostraram linhas brancas mais intensas, sugerindo menor presença de espécies Ni^0 a 750°C, conforme mostrado na Tabela 24. Estes resultados estão coerentes com as curvas de TPR- H_2 , as quais mostraram que os catalisadores contendo maiores teores de Ce apresentaram maior dificuldade de redução da fase ativa.

Após 30 min em ambiente redutor (Figura 57b), notou-se que a intensidade da linha branca diminuiu devido à transformação do Ni^{+2} a Ni^0 durante o período. A intensidade da linha branca do catalisador NZMA diminuiu consideravelmente, e a concentração de espécies metálicas (74,9%) foi ligeiramente superior que a do catalisador NCZMA (70,2%). Da mesma forma, as intensidades das linhas brancas dos catalisadores NMA, NCMA e NCZMA1 sofreram uma queda, mostrando o aumento da concentração de espécies metálicas na etapa de permanência, exceto a do catalisador NCZMA4. Vale ressaltar que o catalisador NCZMA4 mostrou o menor tamanho médio de cristalito de Ni^0 após a redução (Tabela 19), sugerindo a presença de espécies bastante dispersas e um pouco mais difíceis de serem ativadas.

Figura 57: Espectros XANES dos catalisadores variando a proporção Ce/Zr na temperatura de redução (a) e após 30 min de redução (b)



Fonte: Arquivo pessoal.

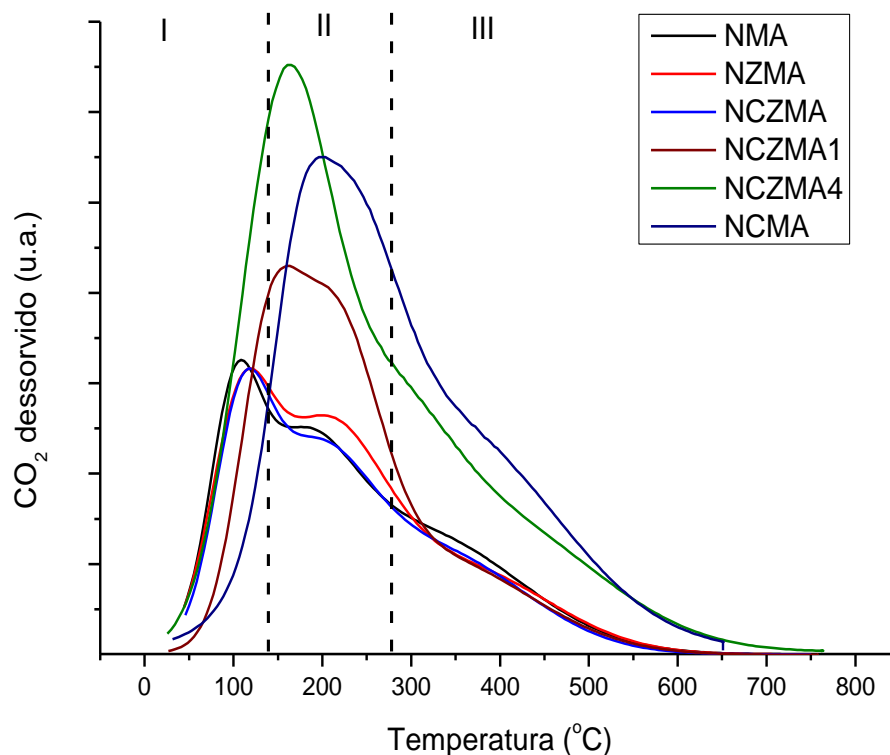
O Apêndice D também ilustra os espectros obtidos através da técnica de XPD *in situ* durante a etapa de redução. Observa-se que o níquel metálico (picos a $2\theta = 44^\circ$ e 52°) começa a aparecer a 585°C e 620°C nos catalisadores NCZMA e NZMA, nesta ordem, enquanto que a fase metálica começa a evoluir a partir dos 655°C no catalisador NMA. Já para os catalisadores NCZMA1, NCZMA4 e NCMA, foi possível observar o início do aparecimento do Ni^0 em $2\theta = 52^\circ$ apenas a partir de 690°C . Todos esses resultados também são coerentes com a técnica de TPR- H_2 , uma vez que corroboram com o fato que a ativação do NiO requer maiores temperaturas para os catalisadores enriquecidos em Ce (razão $\text{Ce}/\text{Zr} \geq 1$), em virtude da maior interação metal-suporte, ao passo que os catalisadores contendo apenas Zr e Ce/Zr na razão molar 0,25 se mostraram mais fáceis de serem reduzidos do que o catalisador não promovido NMA.

5.6.6 CO_2 -TPD

Os perfis de dessorção de CO_2 dos catalisadores reduzidos são apresentados na Figura 58. Observa-se o incremento da basicidade total dos catalisadores quando são adicionados ao suporte MgAl_2O_4 os aditivos Ce-Zr nas razões molares $\text{Ce}/\text{Zr} = 1$ e 4 e apenas Ce. Nessas proporções molares, a céria pode ser interpretada como óxido aceptor da zircônia, e esta última, quando adicionada ao CeO_2 , forma vacâncias capazes de aumentar a adsorção do CO_2 . Além disso, de acordo com Daza, Moreno e Molina (2011), a céria pura não possui propriedades básicas, apenas quando em presença de um metal alcalino, como o Mg, justificando o incremento da basicidade total do catalisador NCMA, comparável com a do catalisador NCZMA4.

Observa-se também o deslocamento dos picos de dessorção de CO_2 no sentido de maiores temperaturas em presença de maiores teores de Ce, mostrando que a adsorção da molécula ocorre de forma distinta na presença desta terra rara (DEBEK et al., 2017).

Com relação à distribuição percentual da força dos sítios (Tabela 25), obtida a partir da deconvolução das curvas de dessorção (Apêndice C), pode-se dizer que grande parte da basicidade total dos catalisadores NZMA, NCZMA4 e NCMA é proveniente dos sítios de até moderada força básica. Em outras palavras, a presença da ZrO_2 e CeO_2 apenas, e de ambos os óxidos nas razões $\text{Ce}/\text{Zr} = 4$ promovem a adsorção do CO_2 em sítios de até moderada força básica, que parece atuar na redução da formação de depósitos de carbono, conforme discutido na próxima seção.

Figura 58: Curvas de dessorção de CO₂ dos catalisadores com distintas razões Ce/Zr

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 25: Basicidade total e distribuição percentual da força dos sítios básicos dos catalisadores com distintas razões Ce/Zr

Catalisador	Basicidade <i>mmol.g⁻¹</i>	W %	M %	S %
NMA	0,60	16,1	35,5	48,4
NZMA	0,62	21,9	50,0	28,1
NCZMA	0,56	20,7	41,4	37,9
NCZMA1	0,83	22,6	43,8	33,6
NCZMA4	1,26	0	69,9	30,1
NCMA	1,20	0	76,7	23,3

W- Sítios fracos; M- Sítios moderados; S- Sítios fortes.

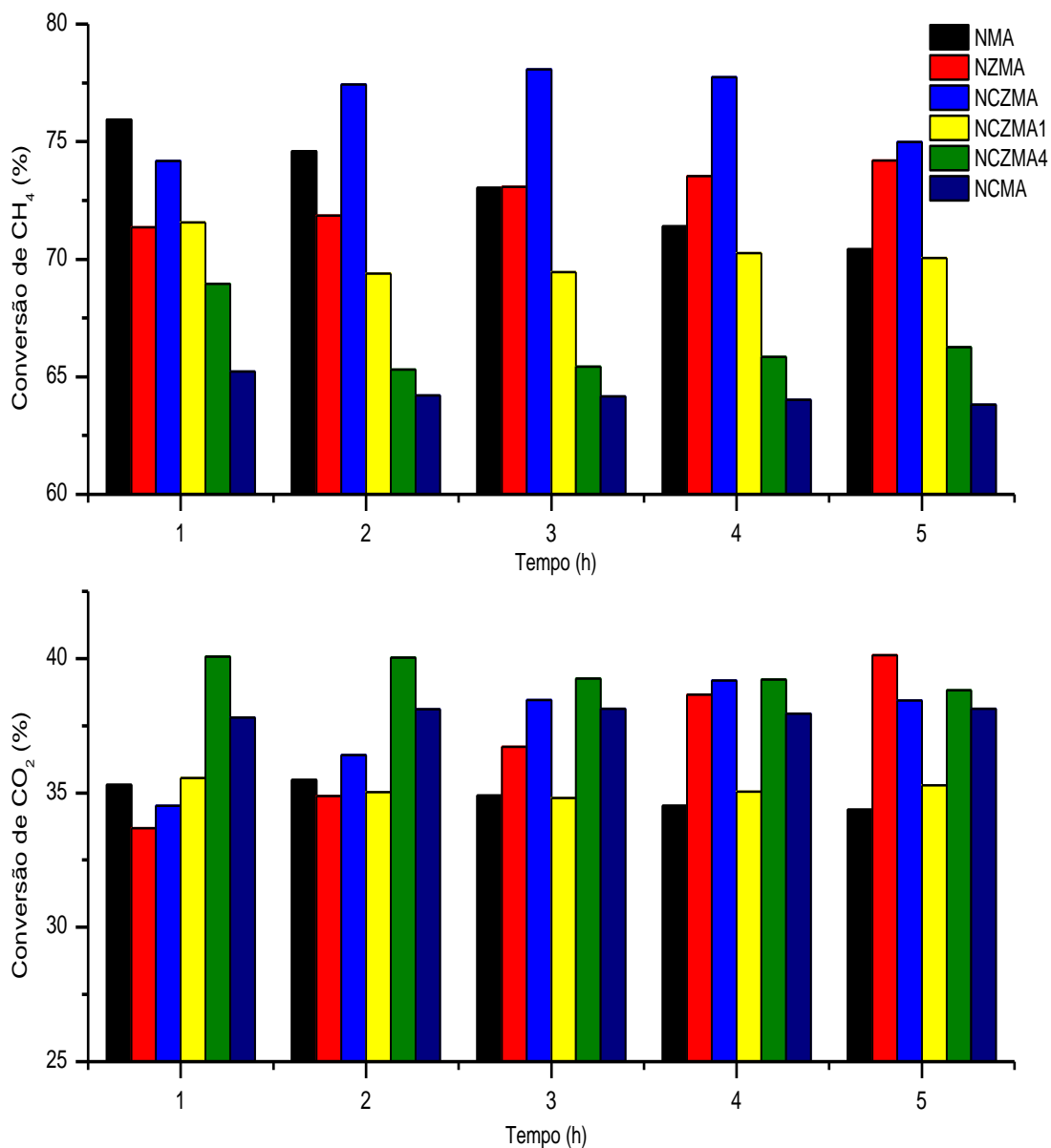
Fonte: Arquivo pessoal.

5.7 Resultados catalíticos

A Figura 59 ilustra as conversões de CH₄ e CO₂ dos catalisadores avaliados a 750°C. O O₂ foi totalmente consumido para todos os catalisadores, conforme esperado. Lembrando

que as conversões de equilíbrio do CH_4 e do CO_2 são 88,6 e 69,3%, respectivamente, nesta condição.

Figura 59: Conversões de CH_4 e CO_2 durante a TRM a 750°C para os catalisadores variando a razão Ce/Zr



Fonte: Arquivo pessoal.

As conversões de metano e CO_2 foram incrementadas em presença dos aditivos Ce/Zr na proporção molar 0,25, conforme observado a partir de de reação, em relação ao catalisador não promovido, NMA. Entretanto, a conversão do CH_4 sofreu um decréscimo em presença

dos promotores, quando nas razões Ce/Zr= 1 e 4, e com apenas Ce, podendo ser associado à inibição da reação de decomposição do metano.

A inibição da reação de decomposição do CH₄ nos catalisadores NCZMA1, NCZMA4 e NCMA se deve à presença de partículas de Ni⁰ menores e mais dispersas, conforme apresentadas na Tabela 26, as quais estiveram menos sujeitas à reação de coqueificação (5), levando a menores quantidades de carbono depositado. Isso porque, segundo Bengaard e colaboradores (2002), partículas metálicas maiores contem mais sítios do tipo “degraus”, os quais são mais reativos à decomposição do CH₄. O fato dos catalisadores contendo maiores teores de Ce estarem menos sujeitos à reação de decomposição do metano refletiu em razões H₂/CO ligeiramente menores que 2, conforme mostrado na Tabela 24, bem como em menores rendimentos a H₂.

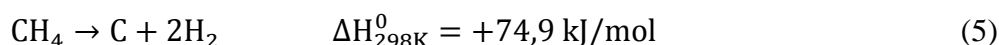


Tabela 26: Performances catalíticas e propriedades físico-químicas dos catalisadores variando a razão Ce/Zr

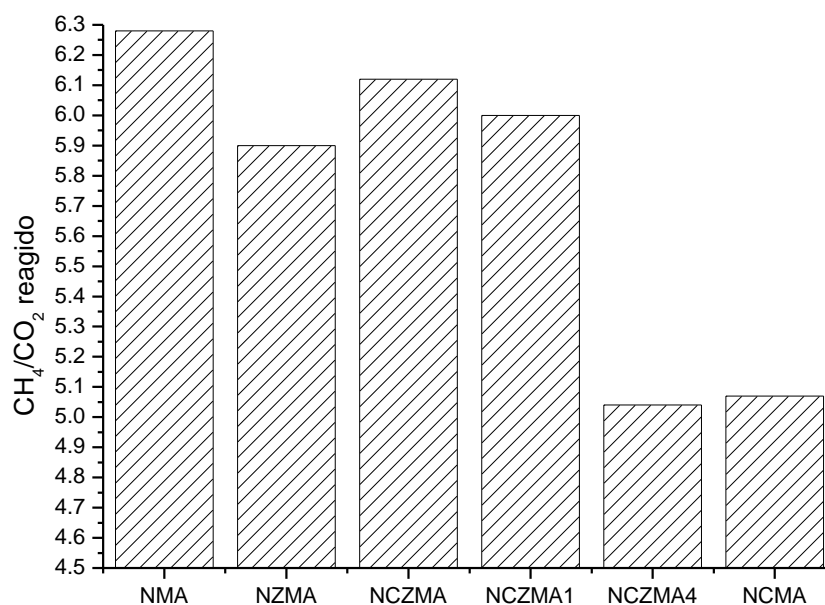
Catalisador	H ₂ /CO	Rendimento H ₂ (%)	Rendimento CO (%)	Deposição de carbono (gC.g ⁻¹ _{cat} .h ⁻¹)	Tamanho médio do Ni ⁰ (nm)*	Basicidade (mmol.g ⁻¹)	Fração de sítios básicos fracos+ moderados
NMA	2,0	66	61	0,011	16	0,60	51,6
NZMA	2,0	65	60	0,001	16	0,62	71,9
NCZMA	2,0	68	63	0,006	14	0,56	62,1
NCZMA1	1,9	60	59	0,003	8,5	0,83	66,4
NCZMA4	1,8	56	58	0,0015	6	1,26	69,9
NCMA	1,8	55	57	0,0014	7	1,20	76,7

*Para esta série de catalisadores, o tamanho médio de cristalito da fase metálica foi calculado usando a equação de Scherrer a 2θ=52°

Fonte: Arquivo pessoal.

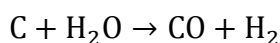
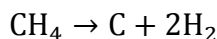
Por outro lado, a conversão do CO₂ aumentou em presença do Ce e Ce/Zr na razão 4, fato que pode ser associado às maiores capacidades de adsorção de CO₂ apresentadas por estes catalisadores, conforme constatados das curvas de dessorção deste gás, apresentadas na Seção 5.6.6. De fato, estes catalisadores apresentaram as menores proporções entre CH₄ e CO₂ convertidos (Figura 60), mostrando que o dióxido de carbono reagiu em maior proporção, levando às menores formações de carbono.

Figura 60: Razão entre CH₄ e CO₂ reagidos durante a TRM para catalisadores variando a razão Ce/Zr



Fonte: Arquivo pessoal.

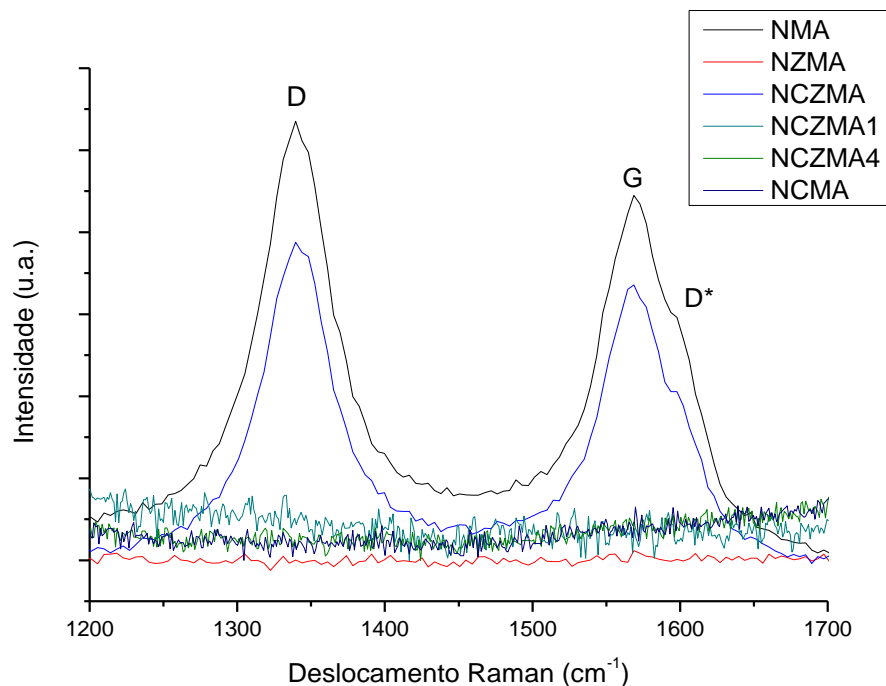
O catalisador NZMA, embora não tenha apresentado o menor tamanho de partícula metálica, ainda assim mostrou uma das menores deposições de coque. Uma possível justificativa seria este catalisador estar mais sujeito à reação de reforma a vapor do metano, resultante da eliminação do coque produzido pela decomposição do hidrocarboneto pela ação do vapor d'água. Outro agente gaseificador que não o CO₂, no caso o vapor d'água, deve atuar mais na eliminação ou “limpeza” da superfície, considerando que este catalisador não apresentou a menor proporção CH₄/CO₂ reagido, quando comparado aos catalisadores dessa série de variação Ce/Zr:



A maior ocorrência da reforma a vapor também justificaria a proporção H₂/CO do *syngas* produzido na presença do catalisador NZMA ter sido um pouco maior que a encontrada em presença dos catalisadores NCZMA1, NCZMA4 e NCMA, levando em conta a maior concentração de H₂ produzida durante a RVM.

De maneira geral, pode-se dizer que a quantidade de carbono depositado tende a diminuir com o aumento da participação percentual de sítios básicos de até moderada força básica. Da mesma forma que Debek e colaboradores (2017), Swirk e colaboradores (2018) constataram que a presença de sítios de natureza forte dificulta a reação do CO_2 com o CH_4 , ao passo que os sítios de caráter moderado facilitam a gaseificação do coque. De fato, a fração de sítios básicos de até moderada força básica foram maiores nos catalisadores NZMA, NCZMA4 e NCMA (71,9%, 69,9% e 76,7%, nesta ordem), os quais mostraram menores formações de coque, contra 51,6% de contribuição de sítios de até moderada força básica no catalisador NMA, que apresentou a maior deposição de carbono dentre os catalisadores desta série.

A espectroscopia Raman (Figura 61) foi utilizada para avaliar a estrutura do carbono depositado. Os catalisadores NMA e NCZMA apresentaram uma banda próxima a 1588 cm^{-1} relacionado ao carbono perfeitamente organizado, característica de todos os materiais grafíticos. O ombro D^* é associado a algumas imperfeições estruturais. A banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) também foi observada nos espectros destes dois catalisadores, a qual é atribuída à presença de nanopartículas de carbono, carbono amorfo ou filamentos de carbono defeituosos. As imagens de MEV mostraram a presença de carbono filamentosos. Já os espectros Raman dos catalisadores NZMA, NCZMA1, NCZMA4 e NCMA foram bem distintos dos espectros dos catalisadores NMA e NCZMA, não sendo observadas as bandas D e G, em virtude das pequenas quantidades de carbono depositadas, conforme constatadas da análise termogravimétrica (ÖZDEMİR, ÖKSÜZÖMER, GÜRKAYNAK, 2010).

Figura 61: Espectroscopia Raman dos catalisadores usados variando a razão Ce/Zr

Fonte: Arquivo pessoal.

5.8 Considerações finais a respeito dos resultados referentes às caracterizações e testes reacionais dos catalisadores com distintas razões Ce/Zr

- A adição de CeZrO_2 no catalisador não promoveu reduziu a quantidade de carbono formado na reação, devido à presença de partículas metálicas menores e mais dispersas, em especial nos catalisadores NCZMA4 e NCMA;
- Os catalisadores NCZMA4 e NCMA apresentaram também maior quantidade de sítios básicos totais. A basicidade destes catalisadores é essencialmente proveniente de sítios básicos de até moderada força básica, que parecem contribuir para minimizar a coqueificação. De fato, estes catalisadores mostraram a menor razão entre CH_4 e CO_2 reagidos, mostrando que mais moléculas de CO_2 reagiram e contribuíram para a eliminação do carbono proveniente da decomposição do CH_4 ;
- Os catalisadores com maiores teores de Ce, ou seja, NCZMA4 e NCMA mostraram razão H_2/CO ligeiramente inferior a 2, sugerindo a inibição da decomposição do metano;
- Embora o catalisador NZMA não tenha apresentado a menor razão entre CH_4 e CO_2 reagidos, este mostrou uma das menores deposições de coque da série de

catalisadores estudados. No caso, outro agente gaseificador que não o CO_2 , como o vapor d'água, deve atuar mais na eliminação ou “limpeza” da superfície, estando mais sujeito à reação de RVM do que os catalisadores NCZMA4 e NCMA, os quais também apresentaram pequena formação de carbono. Isso justificaria a proporção H_2/CO do *syngas* produzido na presença do catalisador NZMA ter sido um pouco maior que a encontrada em presença dos catalisadores NCZMA4 e NCMA, levando em conta a maior concentração de H_2 produzida durante a RVM;

- A razão H_2/CO próxima a 1,8 obtida com os catalisadores NCZMA4 e NCMA também é considerada adequada ao processo FT.

Diante dessas considerações, optou-se por realizar estudos das variáveis operacionais, como a variação da velocidade espacial (GHSV) e composição da alimentação utilizando o catalisador NCZMA4.

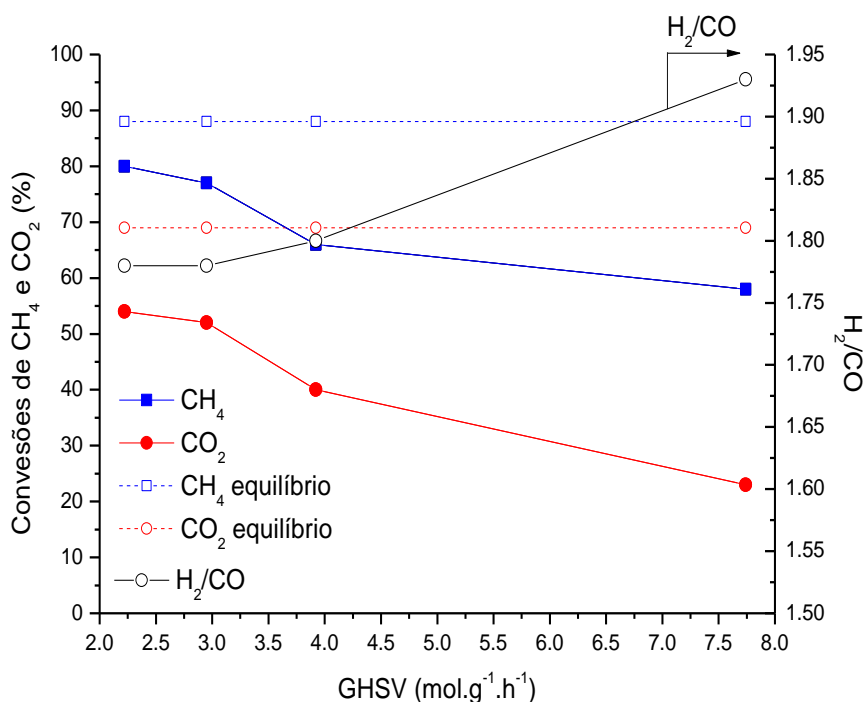
5.9 Resultados referentes aos testes operacionais

5.9.1 Estudo do efeito do GHSV (Gas Hourly Space Velocity)

A Figura 62 mostra o efeito do GHSV nas conversões e na qualidade do *syngas* produzido. Observa-se a queda das conversões de CH_4 e de CO_2 e o aumento da razão H_2/CO com o GHSV. A conversão do CH_4 diminuiu de 80% para 58%, e a de CO_2 , de 54% para 23% ao aumentar o GHSV de $2,22 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para $7,74 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Já a razão H_2/CO aumentou de 1,80 para 1,93, devido à maior ocorrência da oxidação parcial do metano.

Ao aumentar o GHSV, o tempo de contato entre as moléculas reagentes e o catalisador diminui, ocasionando o decréscimo das conversões, uma vez que a adsorção e ativação das moléculas ocorrem de forma menos expressiva com menores tempos de residência. Não foi constatada mudança expressiva nas conversões de CH_4 e de CO_2 ao diminuir o GHSV de $2,95 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para $2,22 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (SHISHIDO et al., 2001; SUN et al., 2010; SERRANO-LOTINA, DAZA, 2014).

Figura 62: Efeito da velocidade espacial nas conversões de CH_4 e CO_2 e razão H_2/CO . $T = 750^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2 = 3:1:1,4:0,5$



Fonte: Arquivo pessoal.

Os rendimentos aos produtos, H_2 e CO , diminuíram com o aumento da velocidade espacial, ou seja, com a diminuição da massa de catalisador utilizado nos testes (Tabela 27). Isso ocorre porque há menos sítios ativos para adsorção e conversão das moléculas alimentadas aos produtos quanto menor a massa de catalisador utilizado, e, com isso, menos produtos são formados.

Tabela 27: Rendimentos dos produtos e deposição de carbono variando a velocidade espacial

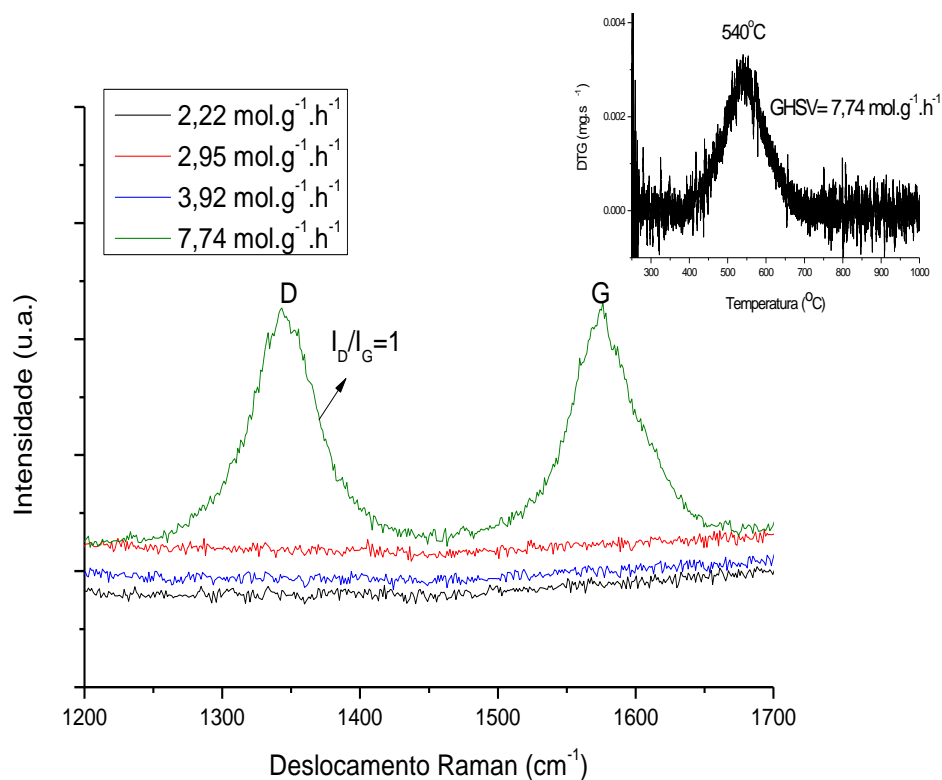
GHSV ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	Rendimento de H_2 (%)	Rendimento de CO (%)	Deposição de carbono ($\text{gC}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{cat}}\cdot\text{h}^{-1}$)
2,22	69	70	0,0001
2,95	69	70	0,0001
3,92	56	58	0,0015
7,74	51	49	0,06

Fonte: Arquivo pessoal.

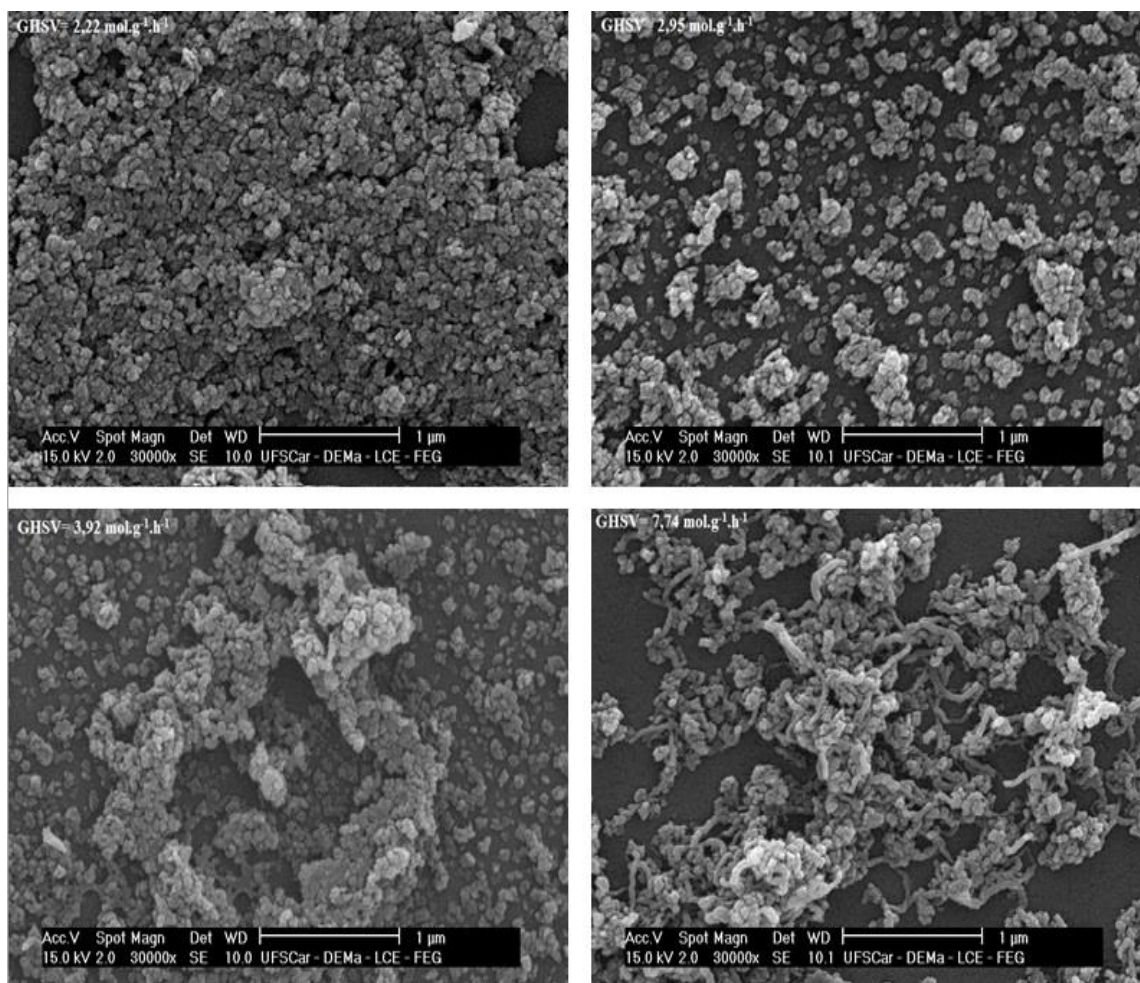
Já a deposição de carbono aumentou com o aumento do GHSV. Resultado similar foi observado por Pino e colaboradores (2017) durante a reforma a seco do metano.

Só foi possível observar as bandas D e G nos espectros Raman (Figura 63) no catalisador gasto durante o ensaio catalítico com o GHSV= $7,74 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, levando em consideração que a quantidade de carbono depositado usando menores GHSV foi pequena, conforme mostrado na Tabela 27 e ilustrado pelas micrografias na Figura 64, onde foi possível observar a presença de filamentos de carbono no catalisador gasto unicamente após o teste com o maior valor de GHSV. Nesse caso, a razão entre as intensidades das bandas D e G foi próximo à unidade e o pico de oxidação das fibras de carbono com baixo grau de ordenação foi próximo a 540°C (curva de DTG).

Figura 63: Espectroscopia Raman dos catalisadores usados variando o GHSV



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 64: Micrografias de varredura dos catalisadores usados variando o GHSV

Fonte: Arquivo pessoal.

5.9.2 Estudo do efeito da razão molar O_2/CO_2

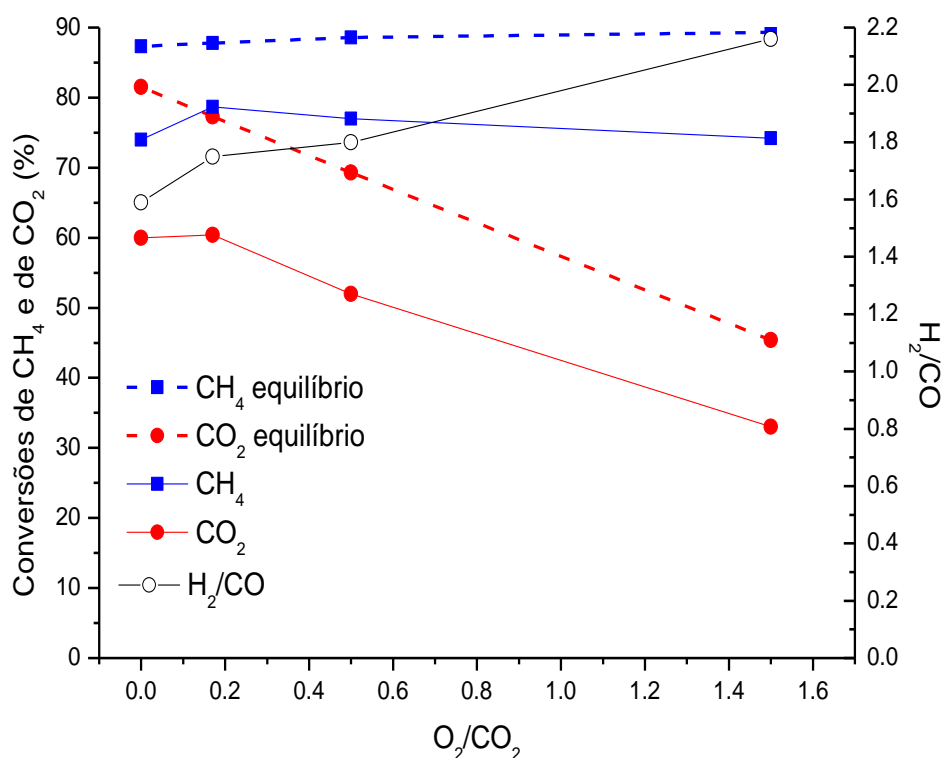
Nos experimentos variando a razão molar O_2/CO_2 na alimentação, manteve-se a proporção $nCO_2+nH_2O+2.nO_2/nCH_4 = 1,14$ e velocidade espacial equivalente a $2,95 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Observa-se, através da Figura 65, que a conversão de CH_4 foi pouco afetada ao aumentar a razão O_2/CO_2 de 0 para 1,5. Isso ocorre porque a proporção molar $CO_2+H_2O+2O_2/CH_4 = 1,14$ foi mantida na alimentação em todos os testes variando a razão O_2/CO_2 e, assim, garante-se que para todas as condições há sempre a mesma quantidade de reagentes disponíveis para converter a mesma quantidade de metano.

Por outro lado, a conversão de CO_2 diminuiu de 60% para 33% ao aumentar a proporção de O_2 na alimentação. Nesse caso, considera-se que a reação de oxidação parcial do

metano ocorre de forma mais significativa que a reação de reforma a seco do metano à medida que a razão O_2/CO_2 é incrementada.

Figura 65: Efeito da variação da razão molar O_2/CO_2 nas conversões de CH_4 e CO_2 e razão H_2/CO (GHSV= 2,95 mol.g⁻¹.h⁻¹)



Fonte: Arquivo pessoal.

Majewski e Wood (2014) supuseram que a queda das conversões de CO_2 ao aumentar a pressão parcial de O_2 na alimentação se deve à ocorrência da oxidação total do metano, produzindo vapor d'água e CO_2 , sem, contudo, afetar a razão H_2/CO do *syngas* produzido. Entretanto, no presente trabalho, observou-se que a qualidade do gás de síntese, em termos de razão H_2/CO , foi bastante afetada pela proporção O_2/CO_2 , aumentando de 1,5 para 2,2 ao aumentar a razão O_2/CO_2 de 0 para 1,5. Conforme já comentado, o aumento da concentração de O_2 na alimentação beneficiou a POM em detrimento da RSM, e, considerando que todo o O_2 é consumido e que compete pelos mesmos sítios de adsorção do CO_2 , a conversão deste último sofreu uma queda. O aumento da razão molar H_2/CO do gás de síntese gerado ao aumentar a razão O_2/CO_2 pode ser explicada levando em conta que a POM produz *syngas* mais enriquecido em H_2 comparado à RSM.

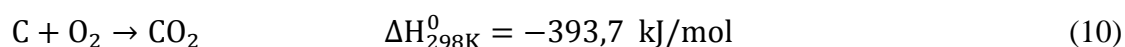
Com relação aos rendimentos aos produtos, H₂ e CO, nota-se que são pouco afetados, conforme mostrado na Tabela 28. Já a deposição de coque tendeu a diminuir com o aumento da razão O₂/CO₂, não sofrendo mais alteração ao aumentar a proporção de 0,5 para 1,5.

Tabela 28: Rendimentos dos produtos e deposição de carbono variando a razão molar O₂/CO₂ na alimentação

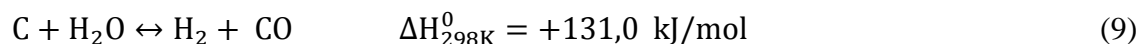
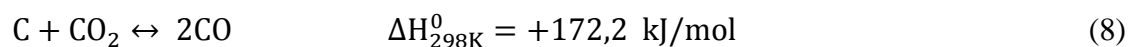
Razão molar O ₂ /CO ₂	Rendimento de H ₂ (%)	Rendimento de CO (%)	Deposição de carbono (gC.g ⁻¹ _{cat} .h ⁻¹)
0	73	68	0,003
0,17	73	73	0,0004
0,5	69	70	0,0001
1,5	68	68	0,0001

Fonte: Arquivo pessoal.

De acordo com Majewski e Wood (2014), a diminuição da deposição de coque com o aumento da participação de O₂ na corrente de alimentação se deve à reação de oxidação do carbono a CO₂ (reação (10)), cuja ocorrência também justifica a queda da conversão de CO₂.



Além disso, ainda segundo Majewski e Wood (2014), maiores concentrações de O₂ promovem a reação exotérmica de OPM, que implicaria no deslocamento do equilíbrio termodinâmico no sentido reverso da reação de Boudouard (reação (8)) e reverso de hidrogenação do CO (reação (9)):



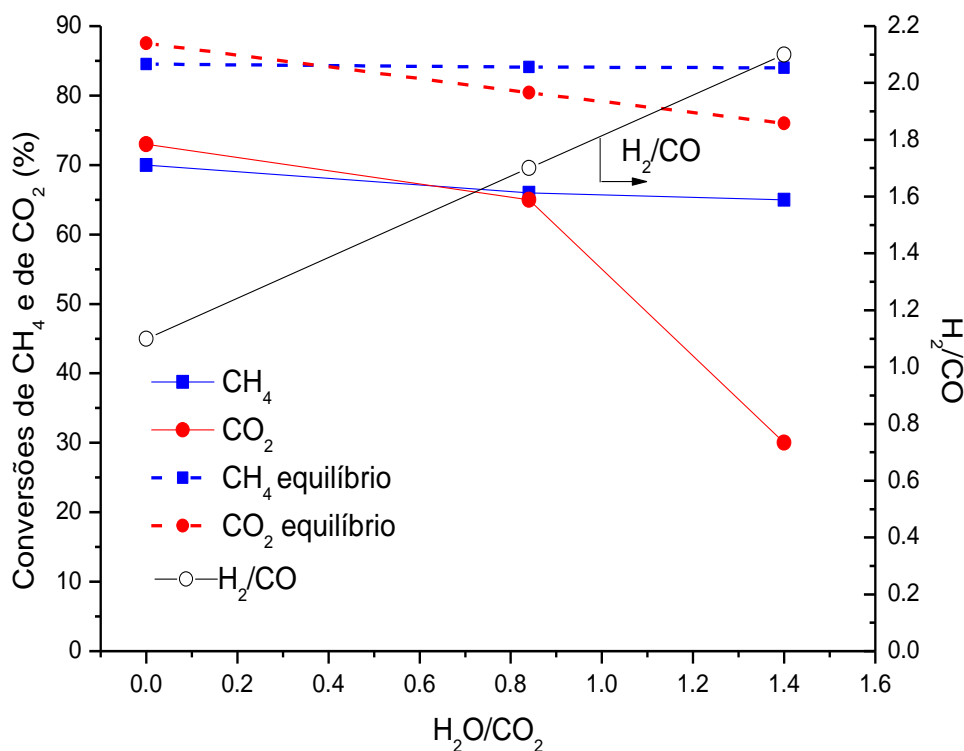
Não foi possível observar as bandas D e G através das análises de espectroscopia Raman e não foi constatada a presença de filamentos de carbono nas microscopias de varredura, devido à pequena quantidade de carbono depositado durante os testes e/ou natureza amorfa dos mesmos.

5.9.3 Estudo do efeito da razão molar H₂O/CO₂

Nos experimentos variando a razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ na alimentação, manteve-se a proporção molar $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}+2\text{O}_2/\text{CH}_4 = 1$ e velocidade espacial equivalente a $2,95 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Conforme observado na Figura 66, pode-se dizer que a conversão de CH_4 é pouco afetada, uma vez que a proporção $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}+2\text{O}_2/\text{CH}_4 = 1$ foi mantida em todos os testes. Dessa forma, em todas as condições há sempre a mesma quantidade de reagentes disponíveis para converter a mesma quantidade do CH_4 , conforme comentado anteriormente.

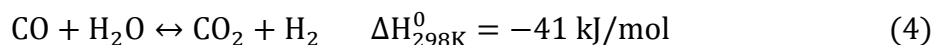
Figura 66: Efeito da variação da razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ nas conversões de CH_4 e CO_2 e razão H_2/CO ($\text{GHSV} = 2,95 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)



Fonte: Arquivo pessoal.

Já a conversão de CO_2 diminuiu de 73% para 30%, ao aumentar a razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ de 0 para 1,4. Isso demonstra que o aumento da proporção $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ na alimentação favorece a ocorrência da RVM em detrimento da RSM, fato que também justifica o aumento da razão molar H_2/CO com o aumento da participação de vapor d'água na alimentação, uma vez que a RVM produz *syngas* mais enriquecido em H_2 em comparação à RSM (SUN et al., 2010). Na ausência de vapor d'água, a conversão de CO_2 é a mais alta, uma vez que neste caso não há competição entre CO_2 e H_2O pelo acesso aos sítios (MAJEWSKI, WOOD, 2014).

Além disso, foi observada a ocorrência da reação paralela de *shift* gás-água no sentido reverso da reação (4), ao utilizar as razões $H_2O/CO_2 = 0$ e $0,84$, uma vez que foi produzido menos H_2 do que o esperado caso o CO_2 reagisse apenas com o CH_4 .



Com relação à quantidade de carbono depositado, observou-se que a coqueificação foi mais significativa na condição de ausência de água, sendo aproximadamente 8 vezes superior à quantidade mais baixa de carbono depositado, encontrado na razão $H_2O/CO_2 = 1,4$ (Tabela 29). Isso demonstra que a adição de vapor d'água contribui para a eliminação do coque através da reação (9):

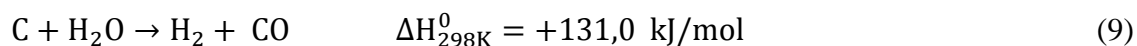


Tabela 29: Rendimentos dos produtos e deposição de carbono variando a razão molar H_2O/CO_2 na alimentação

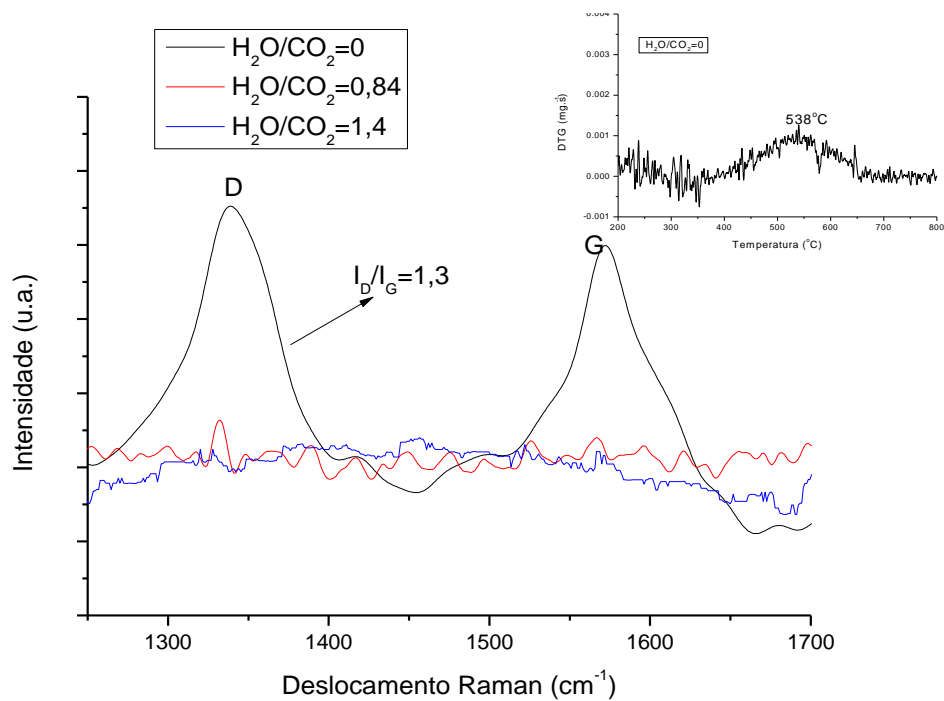
Razão molar H_2O/CO_2	Rendimento de H_2 (%)	Rendimento de CO (%)	Deposição de carbono ($gC \cdot g^{-1}_{cat} \cdot h^{-1}$)
0	64	71	0,013
0,84	60	55	0,0050
1,4	64	58	0,0016

Fonte: Arquivo pessoal.

Ressalta-se também que a conversão de CH_4 na razão $CO_2+H_2O+2O_2/CH_4 = 1$ foi menor que na razão $CO_2+H_2O+2O_2/CH_4 = 1,14$, pois neste último caso há 14% a mais de reagentes gaseificadores para reagir com o CH_4 .

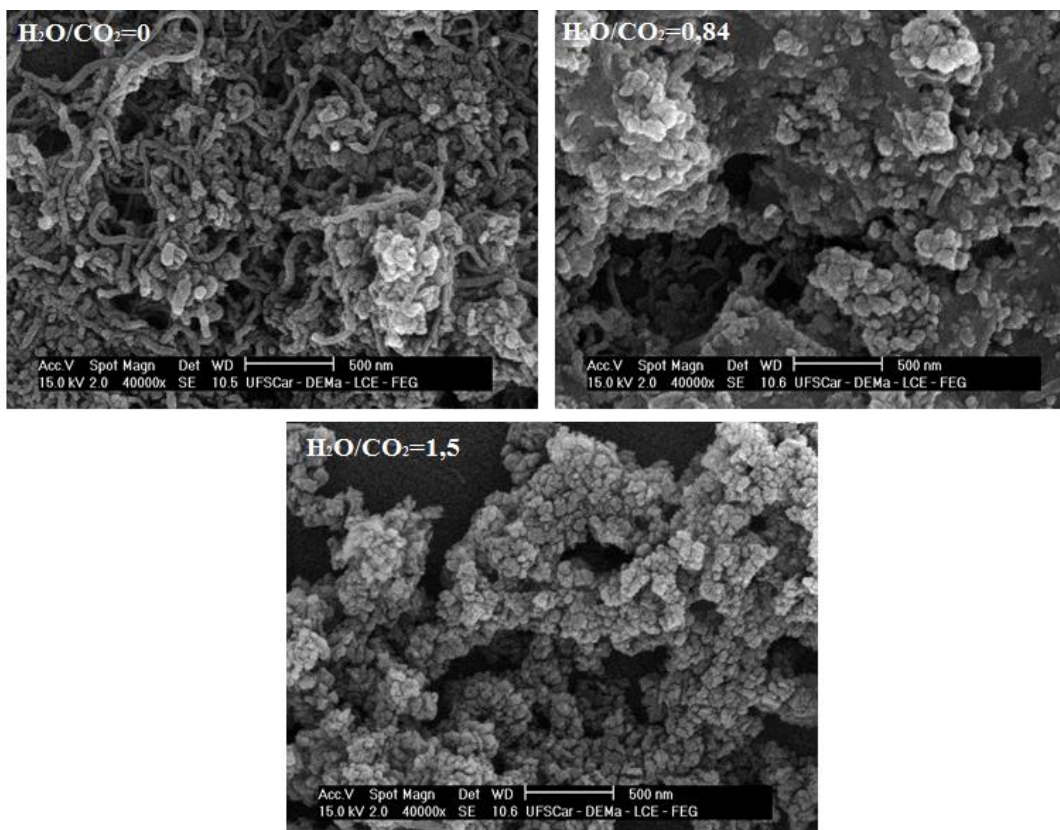
A Figura 67 mostra os espectros Raman dos catalisadores usados nos testes variando a razão H_2O/CO_2 na alimentação. Não possível observar a presença das bandas D e G nos catalisadores usados nos testes com proporção $H_2O/CO_2 = 0,84$ e $1,4$, dada à pequena formação de coque constatado por ATG. Por outro lado, na condição de reforma oxidativa, ou seja, sem adição de água, mais carbono foi formado e o grau de grafitação α (I_D/I_G) foi equivalente a $1,3$, mostrando novamente a estrutura desordenada do filamento de carbono produzido, de acordo com a temperatura de oxidação ($\sim 538^\circ C$) obtida a partir da curva de DTG. Esses resultados também corroboram com as imagens de microscopia de varredura (Figura 68).

Figura 67: Espectroscopia Raman dos catalisadores usados nos testes variando a razão H_2O/CO_2



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 68: Microscopias de varredura dos catalisadores usados nos testes variando a razão H_2O/CO_2



Fonte: Arquivo pessoal.

5.10 Considerações finais a respeito dos resultados referentes aos testes operacionais variando o GHSV e as razões molares O_2/CO_2 e H_2O/CO_2 na alimentação

Os estudos envolvendo a variação do GHSV mostraram que as conversões de CH_4 e CO_2 (77% e 52%, nesta ordem) variaram pouco na velocidade espacial inferior a $2,95 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, apresentando os valores mais altos. Assim, escolheu-se trabalhar na velocidade espacial equivalente a $2,95 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para estudar o efeito da variação das razões O_2/CO_2 e H_2O/CO_2 na alimentação.

Embora o aumento da razão O_2/CO_2 de 0 para 1,5 tenha diminuído a formação de depósitos de carbono e também incrementado a razão H_2/CO , devido à ocorrência da POM, houve uma queda drástica das conversões de CO_2 . A diminuição da conversão do CO_2 não é interessante, considerando a importância da mitigação desse gás da atmosfera. Dentre as proporções O_2/CO_2 estudadas, pode-se dizer que o valor correspondente a 0,17 é considerado adequado, uma vez que a conversão do CO_2 se manteve próxima a 60%, enquanto a razão H_2/CO , próxima a 1,75.

Similar ao efeito da variação da O_2/CO_2 , o aumento da proporção de H_2O alimentada comprometeu as conversões do CO_2 , uma vez que a RVM passa a ser cada vez mais beneficiada, em detrimento da RSM, implicando o aumento da razão H_2/CO .

A ausência de H_2O ocasionou mais formação de coque comparada à reforma sem adição de O_2 . O aumento da razão O_2/CO_2 de 0 para 1,5 diminuiu 30 vezes a deposição de coque, ao passo que ao variar a razão H_2O/CO_2 de 0 para 1,4, a deposição de coque reduziu apenas 8 vezes. Em outras palavras, pode-se dizer que o incremento de ar na alimentação contribui mais efetivamente que a adição H_2O para diminuir a deposição de carbono.

A variação da razão molar O_2/CO_2 e H_2O/CO_2 na alimentação também permitiu verificar a alteração da qualidade do *syngas* produzido, mostrando a versatilidade da TRM em termos de produção da mistura H_2+CO com proporções H_2/CO distintas, a qual é destinada a processos FT, produção de DME e síntese de metanol.

6 CONCLUSÕES

Pode-se sintetizar as principais considerações finais de cada etapa desenvolvida neste trabalho como segue:

- Foi constatado o aumento da porosidade e da área superficial do suporte MgAl_2O_4 quando sintetizado com o copolímero P123[®]. A formação de uma estrutura “hierárquica” de poros (poros menores se formando dentro de poros maiores), dada a própria natureza anfifílica do surfactante, contribuiu para o aumento da porosidade (volume de poros), implicando numa maior área superficial específica, a qual também resultou da restrição de mobilidade na etapa de síntese, ao impedir a aglomeração das partículas. Considerando que as sínteses dos demais suportes e catalisadores foi realizada através de impregnações e calcinações sequenciais, escolheu-se como ponto de partida este suporte preparado com o copolímero.

- A deposição de carbono observada após os testes catalíticos a 750°C seguiu a ordem: NLZMA > NYZMA-NSZMA > NMA > NCZMA > NZMA, similar à tendência de concentração percentual de sítios básicos de natureza forte. A presença de sítios básicos muito fortes dificulta a reação do CO_2 com o CH_4 , comprometendo assim a gaseificação dos depósitos de carbono.

- A presença de maior proporção de Ce nos catalisadores da série Ce-Zr pode ter aumentado a interação metal-suporte (Strong Metal Support Interaction- SMSI) entre as espécies dispersas e o suporte MgAl_2O_4 . Este resultado também corroborou com os menores tamanhos de partícula de Ni^0 observadas nos catalisadores NCZMA1, NCZMA4 e NCMA após o processo de ativação, indicando maior dispersão do níquel metálico. Os espectros XANES dos catalisadores NCMA, NCZMA1 e especialmente do NCZMA4 mostraram linhas brancas mais intensas, o que sugeriu menor presença de espécies Ni^0 a 750°C. Estes resultados estiveram coerentes com as curvas de TPR- H_2 , as quais mostraram que os catalisadores contendo maiores teores de Ce apresentaram maior dificuldade de ativação do NiO , dada à maior dispersão do óxido no suporte, resultando assim no SMSI.

- A presença de partículas metálicas menores e mais dispersas, em especial nos catalisadores NCZMA4 e NCMA, contribuiu para diminuição da coqueificação. Estes catalisadores também apresentaram maior basicidade total, a qual é essencialmente proveniente de sítios de até moderada força básica, que parecem contribuir para minimizar o acúmulo de depósitos de carbono. De fato, estes catalisadores mostraram a menor razão entre

CH₄ e CO₂ reagidos, mostrando que mais moléculas de CO₂ reagiram e contribuíram para a eliminação do carbono proveniente da decomposição do CH₄.

- O efeito do aumento da proporção de H₂O alimentada foi similar ao do incremento da razão O₂/CO₂, comprometendo as conversões do CO₂, uma vez que a RVM passou a ser cada vez mais beneficiada, em detrimento da RSM.

- Dentre as diversas razões O₂/CO₂ estudadas, pode-se dizer que o valor correspondente a 0,17 foi adequado, uma vez que a conversão do CO₂ esteve próxima a 60% sem decréscimo da razão H₂/CO, a qual foi próxima a 1,75, valor ainda considerado adequado ao processo FT. Além disso, o incremento de ar na alimentação contribuiu mais efetivamente que a adição H₂O para diminuir a deposição de carbono.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA IBEROAMERICANA PARA DIFUSÃO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA (DCYT). Disponível em: <http://www.dicyt.com/noticia/tecnologia-nacional-para-extrair-petroleo-e-gas-do-pre-sal>. Acesso em: outubro de 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (2015). Disponível em: http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap6.pdf. Acesso em: agosto de 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2017. Rio de Janeiro: ANP, 2008. 2018.

ALVAR, E.N.; REZAEI, M. Mesoporous nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel and its application as support for Ni catalyst in dry reforming. **Scripta Materiala**. v.61, p.212-215. 2009.

ALVAR, E.N.; REZAEI, M.; ALVAR, M. Synthesis of mesoporous nanocrystalline spinel via surfactant assisted precipitation route. **Powder Technology**. v. 198, p.275-278. 2010.

AMIN, M.H.; PATEL, J.; SAGE, V.; LEE, W.J.; PERIASAMY, S.; DUMBRE, D.; MOZAMMEL, T.; PRASADA, V.; SAMANTA, C.; BHARGAVA, S.K. **Tri-reforming of methane for the production of syngas: Review on the process, catalysts and kinetic mechanism**. APCChe Congress incorporating Chemeca, Melbourne, Victoria. 2015.

ARMOR, J.N. The multiple roles for catalysis in the production of H_2 . **Applied Catalysis A: General**. v.176, p.159-176. 1999.

ASPEN TECHNOLOGIES. **Aspen Plus® v. 8.2**. (2013).

BAI, J.; LIU, J.; LI, C.; LI, G.; DU, Q. Mixture of fuels approach for solution combustion synthesis of nanoscale $MgAl_2O_4$ powders. **Advanced Powder Technology**. v.22, p. 72-76. 2011.

BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. **Journal of the American Chemical Society**. v. 73, p.373-379. 1951.

BARTHOLOMEW, C.H.; PANNEL, R.B.; BUTLER, J.L. Support and crystallite effects in CO hydrogenation on nickel. **Journal of Catalysis**. v. 65 (2), p. 335-347. 1980.

BATISTA, A.H.M.; RAMOS, F.S.O.; BRAGA, T.P.; LIMA, C.L.; DE SOUSA, F. F.; BARROS, E.B.D.; FILHO, J.M.; DE OLIVEIRA, A.S.; DE SOUSA, J.R.; VALENTINI, J.; OLIVEIRA, A.C. **Applied Catalysis A: General**. v.382, p.148-157. 2010.

BERGAARD, H.S.; NÖRSKOV, J.K., SEHESTED, J.; CLAUSEN, B.S., NIELSEN, L.P.; MOLENBROEK, A.M. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. **Journal of Catalysis**. v. 209, p. 365-384. 2002.

BOCANEGRA, S. A.; BALLARINI, A.D.; SCELZA, O.A.; DE MIGUEL, S. R. The influence of the synthesis routes of $MgAl_2O_4$ on its properties and behavior a support for dehydrogenation catalysts. **Materials Chemistry and Physics**. v.111, p. 534-541. 2011.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**. v.60, p.309-319. 1938.

CAI, X.; CAI, Y.; LIN, W. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over $ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3$. **Journal of Natural Gas Chemistry**. v.17, p. 201-207. 2008.

CHARDRADASS, J.; KIM, K.H. Effect of precursor ratios on the synthesis of $MgAl_2O_4$ nanoparticles by a reverse microemulsion method. **Journal of Ceramic Processing Research**. v.11,p . 96-99. 2010.

CHEN, S.Y.; MOCHISUKI, T.; ABE, Y.; TOBA, M.; YOSHIMURA, Y.; SOMWONGSA, P.; LAO-UBOL, S. Carbonaceous Ti-incorporated SBA-15 with enhanced activity and durability for high-quality biodiesel production: Synthesis and utilization of the P123 as carbon source. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.181, p. 800-809. 2016.

CHIODINI, A.; BUA, L.; CARNELLI, L.; ZWART, R.; VREUGDENHIL, B.; VOCCIANTE, M. Enhancements in Biomass-to-Liquid processes: Gasification aiming at high hydrogen/carbon monoxide ratios for direct Fischer-Tropsch synthesis applications. **Biomass and Bioenergy**. v.106, p. 104-114. 2017.

COLEMAN, L.J.I.; EPLING, W.; HUDGINS, R.R.; CROSET, E. Ni/Mg-Al mixed oxide catalyst for the steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**. v. 363, p. 52-63. 2009.

CUTRUFELLO, M.G.; FERINO, I.; MONACI, R.; ROMBI, E.; SOLINAS, V. Acid-base properties of zirconium, cerium and lanthanum oxides by calorimetric and catalytic investigation. **Topics in Catalysis**. v.19, n.3-4, p.225-240. 2002.

DA SILVEIRA, T. **Calcinação e estabilidade térmica das sílicas mesoporosas preparadas com Pluonic P123**. 2013. 51p. Dissertação (Mestrado em Física)- Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2013.

DAZA, C.E.; MORENO, S.; MOLINA, R. Co-precipitated Ni-Mg-Al catalysts containing Ce for CO₂ reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, p.3886-3894. 2011.

DE SOUZA, P.M.; RABELO-NETO, R.C.; BORGES, L.E.P.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; GRAHAM, U.M.; RESASCO, D.E.; NORONHA, F.B. Effect of zirconia morphology on hydrodeoxygenation of phenol over Pd/ZrO₂. **ACS Catalysis**. v. 5, p. 7385-7398. 2015.

DEBEK, R.; GALVEZ, M.E.; LAUNAY, F.; MOTAK, M.; GRZYBEK, T.; DA COSTA, P. Low temperature dry methane reforming over Ce, Zr and CeZr promoted Ni-Mg-Al hydrotalcite-derived catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.41, p.11616-11623. 2016.

DEBEK, R.; MOTAK, M.; GALVEZ, M.E.; GRZYBEK, T.; DA COSTA, P. Influence of Ce/Zr molar ratio on catalytic performance of hydrotalcite-derived catalysts at low CO₂ methane reforming. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.121>. 2017.

DEPARTAMENTO NACIONAL DA MINERAÇÃO (DNM) (2008). Disponível em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3969. Acesso em: dezembro de 2014.

DÍEZ, V.K.; DI COSIMO, J.I.; APESTEGUÍA, C.R. Study of the citral/acetone reaction on Mg_yAlO_x oxides: Effect of the chemical composition on catalyst activity, selectivity and stability. **Applied Catalysis A: General**. v. 345, p.143-151. 2008.

DJAIDJA, A.; LIBS, S.; KIENNEMANN, A.; BARAMA, A. Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts. **Catalysis Today**. v. 113, p.194-200. 2006.

ELTEJAEI, H.; BOZORGZADEH, H.R.; TOWFIGHI, J.; OMIDKHAH, M.; REZAEI, M; ZANGANEH, R.; ZAMANIYAN, A.; GHALAM, A.Z. (2012). Methane dry reforming on Ni/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂-MgAl₂O₄ and Ni/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂- γ -alumina: Effects of support composition and water addition. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.37, p.4107-4118. 2012.

FARIA, E.C.; NETO, R.C.R.; COLMAN, R.C.; NORONHA, F.B. Hydrogen production through CO₂ reforming of methane over Ni/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**. v. 228, p. 138-144. 2014.

FU, P.; LU, W.; LEI, W.; WU, K.; XU, Y.; WU, J. Thermal stability and microstructure characterization of MgAl_2O_4 nanoparticles synthesized by reverse microemulsion method. **Materials Research**. v. 16 (4), p.844-849. 2013.

GARCÍA-VARGAS, J.M.; VALVERDE, J.L.; DORADO, F.; SÁNCHEZ, P. Influence of the support on the catalytic behavior of Ni catalysts for the dry reforming reaction and tri-reforming processes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v.395, p.108-116. 2014.

GASNET (2013). Disponível em: http://www.gasnet.com.br/gasnatural/materia_completa.asp# 2.3.2. Acesso em: dezembro de 2014.

GOMES, J.A.; SOUSA, M.H.; TOURINHO, F.A.; METSNIKI-FILHO, J.; ITRI, R.; DEPEYROT, J. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.289, p.184-187.2005.

GONZÁLEZ, A.R.; ASENCIOS, Y.J.O; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M. Dry Reforming of Methane on Ni-Mg-Al Nano-Spheroid Oxide Catalysts Prepared by the Sol-Gel Method from Hydrotalcite-Like Precursors. **Applied Surface Science**. v.280, p.876-887. 2013.

GUO, J.; LOU, H.; ZHAO, H.; CHAI, D.; ZHENG, X. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. **Applied Catalysis A: General**. v.273, p.75-82. 2004.

GUO, J.; LOU, H.; ZHENG, X. The deposition of coke from methane on a $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ catalyst. **Carbon**. v.45, p.1314-1321. 2007.

GUTIERREZ ANTONIO, S. **Aplicação do método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio $\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparado por reação de combustão**. 2006.102p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Araquarara. 2006.

HADIAN, N.; REZAEI, M. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane over Ni catalysts supported on nanocrystalline MgAl_2O_4 . **Fuel**. v.113, p. 571-579. 2013.

HOU, Z.; GAO, J.; GUO, J.; LIANG, D.; LOU, H.; ZHENG, X. Deactivation of Ni catalysts during methane autothermal reforming with CO_2 in a fluidized bed reactor. **Journal of Catalysis**. v. 250, p.331-341. 2007.

HUANG, B.; BARTHOLOMEW, C.H.; WOODFIELD, B.F. Improved calculations of pore size distribution for relatively large, irregular slit-shaped pores mesopore structure. **Microporous and mesoporous materials**. v.184, p.112-121. 2014.

International Centre for Diffraction Data. <http://www.icdd.com/>. 2011.

IZQUIERDO, U.; BARRIO, V.L.; REQUIES, J.; CAMBRA, J.F.; GÜEMEZ, M.B.; ARIAS, P.L. Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.38, p.7623-7631. 2013.

JIA, Z.; WANG, J.; WANG, Y.; LI, B.; WANG, B.; QI, T.; WANG, X. Interfacial Synthesis of delta-MnO₂ Nano-sheets with a Large Surface Area and Their Application in Electrochemical Capacitors. **Journal of Materials Science and Technology**. v. 32 (2), p. 147-152. 2016.

JIANG, H.; LI, H.; XU, H.; ZHANG, Y. Preparation of Ni/Mg_xTi_{1-x}O catalysts and investigation on their stability in tri-reforming of methane. **Fuel Processing Technology**. v.88, p. 988-995. 2007.

JUAN-JUAN, J.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M.C.; ILLÁN-GÓMEZ, M.J. Catalytic activity and characterization of Ni/Al₂O₃ and NiK/Al₂O₃ catalysts for CO₂ methane reforming. **Applied Catalysis A: General**. v. 264, p.169-174. 2004.

JUN, K.W.; ROH, H.S.; KIM, K.S.; RYU, J.S.; LEE, K. W. Catalytic investigation for Fischer-Tropsch Synthesis from bio-mass derived syngas. **Applied Catalysis A: General**. v. 259, p.221-226. 2004.

KANG, J.S.; KIM, D.H., LEE, S.D.; HONG, S.I.; MOON, D.J. Nickel-based tri-reforming catalyst for the production of synthesis gas. **Applied Catalysis A: General**. v.332, p.153-158. 2007.

KIM, W.; SAITO, F. Effect of grinding on synthesis of MgAl₂O₄ spinel from a powder mixture of Mg(OH)₂ and Al(OH)₃. **Powder Technology**. v.113, p.109-113. 2000.

KIRUMAKKI, S.H.; SHPEIZER, B.G.; SAGAR, G.V.; CHARY, K.V.R.; CLEARFIELD, A. Hydrogenation of Naphthalene over NiO/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: Structure-activity correlation. **Journal of Catalysis**. v.242, p.319-331. 2006.

KOZLOV, A.I.; KIM, D.H.; YEZERETS, A.; ANDERSEN, P.; KUNG, H.H.; KUNG, M.C. Effect of preparation method and redox treatment on the reducibility and structure of supported ceria-zirconia mixed oxide. **Journal of Catalysis**. v.209, p. 417-426. 2002.

KUMAR, P.S.; SAKUNTHALA, A.; PRABU, M; REDDY, M.V.; JOSHI, R. Structure and electrical properties of lithium nickel manganese oxide ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) prepared by P123 assisted hydrothermal route. **Solid State Ionics**. v.267, p.1-8. 2014.

LAOSIRIPOJANA, N; CHADWICK, D.; ASSABUMRUNGRATT, S. Effect of high surface area CeO_2 and Ce-ZrO_2 supports over Ni catalyst on CH_4 reforming with H_2O in presence of O_2 , H_2 and CO_2 . **Chemical Engineering Journal**. v.138, p.264-273. 2008.

LEE, Y.C.; PENG, P.Y.; CHANG, W.S.; HUANG, C.M. Hierarchical meso-macroporous LaMnO_3 electrode material for rechargeable zinc-air batteries. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v.45, p. 2334-2339. 2014.

LEE, H.J.; KANG, D.C.; PYEN, S.H.; SHIN, M.; SUH, Y.W.; HAN, H.; SHIN, C.H. Production of H_2 -free CO by decomposition of formic acid over ZrO_2 catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 531, p.13-20. (2017).

LEITE, W.C; CHINELATTO, A.S.A.; BRINATTI, A.M.; RIBEIRO, M.A.; DE ANDRADE, A.V.C.; CHINELATTO, A.L. Study of Crystallite Size of Yttria-Stabilized Zirconia powders by Rietveld Method. **Materials Science Forum**. v. 660-661, p.965-970. 2010.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**. v. 41, p.207-219. 1998.

LI, D.; LU, M.; CAI, Y.; ZHAN, Y.; JIANG, L. Synthesis of high surface area MgAl_2O_4 spinel as catalyst support via layered double hydroxide containing precursor. **Applied Clay Science**. 2016.

LI, G.; SUN, Z.; CHEN, C.; CUI, X.; REN, R. Synthesis of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel powders by a novel chemical method. **Materials Letters**. v.61, p. 3585-3588. 2007.

LI, Y.; WANG, Y.; ZHANG, X.; MI, Z. Thermodynamic analysis of athermal steam and CO_2 reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 33, p. 2507-2514. 2008.

LIAO, X.; ZHANG, Y.; HILL, M.; XIA, X.; ZHAO, Y.; JIANG, Z. Highly efficient Ni/CeO₂ catalyst for the liquid phase hydrogenation of maleic acid. **Applied Catalysis A: General**. v.488, p. 256-264. 2014.

LIN, X.; LI, R.; LU, M.; CHEN, C.; LI, D.; ZHAN, Y.; JIANG, L. Carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts prepared from Ni–Mg–Al layered double hydroxides: Influence of Ni loadings. **Fuel**. v.162, p. 271-280. 2015.

LIU, H.; YAO, L.; TAIEF, H.B.H.; BENZINA, M.; DA COSTA, P.; GÁLVEZ, M.E. Natural clay-based Ni-catalysts for dry reforming of methane at moderate temperatures. **Catalysis Today**. v.306, p.51-57. 2016.

LU, S.; LIU, Y. Preparation of meso-macroporous carbon nanotube-alumina composite monoliths and their application to the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich gases. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.11-112, p. 492-501. 2012.

LUCRÉDIO, A. F.; JERKIEWICKZ, G.; ASSAF, E.M. Nickel catalysts promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation methane reactions. **Applied Catalysis A: General**. v. 333, p. 90-95. 2007.

LUCRÉDIO, A.F.; TREMILIOSI FILHO, G; ASSAF, E.M. Co/Mg/Al hydrotalcite-type precursor, promoted with La and Ce, studied by XPS and applied to methane steam reforming reactions. **Applied Surface Science**. v.255, p.5851-5856. 2009.

MAEKAWA, H.; KATO, S.; KAWAMURA, K.; YOKOKAWA, T. Cation mixing in natural MgAl₂O₄ spinel: A high-temperature Al NMR study. **American Mineralogist**. v. 82, p. 1125-1132. 1997.

MAIER, L.; SCHÄDEL, B.; DELGADO, K.H. Steam Reforming of Methane Over Nickel: Development of a Multi-Step Surface Reaction Mechanism. **Topics in Catalysis**. v. 54, p.845-858. 2011.

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

MAJUMDAR, D.; CHATTERJEE, D. **Journal of Applied Physics**. v.70, p-988-992. 1991.

MÁRQUEZ-ALVAREZ, C.; FIERRO, J.L.G.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, J. Surface Characterization of Zirconia-Coated Alumina and Silica Carriers. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 159, p.454-459. 1993.

MONDAL, T.; PANT, K. K.; DALAI, A.K. Oxidative and non-oxidative steam reforming of crude bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst. **Applied Catalysis A: General**. v. 499, p.19-31. 2015.

MONTAÑEZ, M.; MOLINA, R.; MORENO, S. Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by coprecipitation and urea hydrolysis for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.39, p.8225-8237. 2014.

MOSAYEBI, Z; REZAEI, M.; HADIAN, N.; KODRSHULI, F.Z.; MESHKANI, F. Low temperature synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate with high surface area by surfactant assisted precipitation method: Effect of preparation conditions. **Materials Research Bulletin**. v.47, p.2154-2160. 2012.

NIEVA, M.A.; VILLAVERDE, M.M.; MONZÓN, A.; GARETTO, T.F.; MARCHI, A.J. Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts. **Chemical Engineering Journal**. v.235, p.158-166. 2014.

NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database <http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>, 2012.

NUERNBERG, G.D.B.; FOLETTO, E.L.; PROBST, L.F.D.; CAMPOS, C.E.M.; CARREÑO, N.L.V.; MOREIRA, M.A. A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl₂O₄) particles using metal-chitosan complexation method. **Chemical Engineering Journal**. v.193-194, p.211-214. 2012.

NUERNBERG, G.D.B.; FOLETTO, E.L.; PROBST, L.F.D.; CARREÑO, N.L.V.; MOREIRA, M.A. MgAl₂O₄ spinel particles prepared by metal-chitosan complexation route and used as catalyst support for direct decomposition of methane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v.370, p.22-27. 2013.

OCAMPO, F.; LOUIS, B.; KIWI-MINSKER, L.; ROGER, A.C. Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel-based Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts for carbon dioxide methanation. **Applied Catalysis A: General**. v.392, p.36-44. 2011.

ÖZDEMİR, H.; ÖKSÜZÖMER, M.A.F.; GÜRKAYNAK, M.A. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.35, p.12147-12160. 2010.

ÖZDEMİR, H.; ÖKSÜZÖMER, M.A.F.; GÜRKAYNAK, M.A. Effect of the calcination temperature on Ni/MgAl₂O₄ catalyst structure and catalytic properties for partial oxidation of methane. **Fuel**. v.116, p. 63-70. 2014.

PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chem. Soc. Rev.** 2014.

PARK, J.E.; KOO, K.Y.; JUNG, U.H.; LEE, J.H.; ROH, H.; YOON, W.L. Syngas production by combined steam and CO₂ reforming of coke oven gas over highly sinter-stable La-promoted Ni/MgAl₂O₄ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy.** v.40, p.13909-13917. 2015.

PINO, L.; ITALIANO, C.; VITA, A.; LAGANÀ, M.; RECUPERO, V. Ce_{0.70}La_{0.20}Ni_{0.10}O_{2-δ} catalyst for methane dry reforming: Influence of reduction temperature on the catalytic activity and stability. **Applied Catalysis B: Environmental.** v. 218, p.779-792. 2017.

POKROVSKI, K.; JUNG, K.T.; BELL, A.T. Investigation of CO and CO₂ adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia. **Langmuir.** v. 17, p. 4297-4303. 2001.

RAFIQ, M.H.; JAKOBSEN, H.A.; SCHMID, R.; HUSTAD, J.E. Experimental studies and modeling of a fixed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis using biosyngas. **Fuel Processing Technology.** v.92, p.893-207. 2011.

RAMÍREZ-HERNÁNDEZ, G.Y.; VIVEROS-GARCÍA, T.; FUENTES-RAMÍREZ, R.; GALINDO-ESQUIVEL, I.G. Promoting behavior of yttrium over nickel supported on alumina-yttria catalysts in the ethanol steam reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy.** v. 41, p. 9332-9343. 2016.

REZAEI, M.; KHAJENOORI, M.; NEMATOLLAHI, B. Preparation of nanocrystalline MgO by surfactant assisted precipitation method: Effect of preparation conditions. **Materials Research Bulletin.** v.46, p.1632-1637. 2011.

RIVES, V. Layered Double Hydroxides: Present and future. Nova Science Publishers, Inc. New York. 2006.

RODRIGUES, R.C. Pré-sal: desafios tecnológicos. Disponível em: <http://inovacao.scielo.br/pdf/cinov/v6n1/08.pdf>. Acesso em: agosto de 2015. 2010.

SABERI, A.; FARD, F.G.; SARPOOLAKY, H.; PORADA, M.W.; GERDES, T.; SIMON, R. Chemical synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel via nitrate-citrate combustion route. **Journal of Alloys and Compounds.** v.462, p.142-146. 2008.

SCHREYECK, L.; WLOSIK, A.; FUZELLIER, H. Influence of the synthesis route on MgAl₂O₄ spinel properties. **Journal of Materials Chemistry.** 2000. DOI 10.1039/b005215i.

SEPELAK, V.; INDRIS, S.; BERGMANN, I.; FELDHOFF, A.; BECKER, K.D.; HEITJANS, P. Nonequilibrium cation distribution in nocrystalline MgAl_2O_4 spinel studied by ^{27}Al magic angle spinning NMR. **Solid State Ionic**. v. 177, p. 2487-2490. 2006.

SERRANO-LOTINA, A.; DAZA, L. Highly stable and active catalyst for hydrogen production from biogas. **Journal of Power Sources**. v. 238, p.81-86. 2013.

SERRANO-LOTINA, A.; RODRIGUEZ, L.; MUÑOZ, G.; MARTIN, A.J.; FOLGADO, M.A., DAZA, L. Biogas reforming over La-NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like structure: Influence of calcination temperature. **Catalysis Communications**. v. 12, p.961-967. 2011.

SERRANO-LOTINA, A.; DAZA, L. Influence of the operating parameters over dry reforming of methane to syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 39, p. 4089-4094. 2014.

SI, L.J.; WANG, C.H., SUN, N.N., WEN, X., ZHAO, N., XIAO, F.K.; WEI, W.; SUN, Y.H. Influence of preparation conditions on the performance of NiO-CaO-ZrO₂ catalysts in the reforming of methane. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**. v. 40, p. 210-215. 2012.

SI, L.Z.; TAN, Y.S.; ZHANG, Q.D.; XIE, H.J.; HAN, Y.Z. Tri-reforming of coal bed to syngas over the Ni-Mg-ZrO₂ catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**. v. 40, p. 831-837. 2012.

SILVA, T.F.; REIS, C.G.M.; LUCRÉDIO, A.F.; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M. Hydrogen production from oxidative reforming of methane on Ni/gama-Al₂O₃ catalysts: effect of support promotion with La, La-Ce and La-Zr. **Fuel Processing Technology**. v. 127, p. 97-104. 2014.

SINGHA, R.J.; SHUKLA, A.; YADAV, A.; ADAK, S.; IQBAL, Z.; SIDDIQUI, N.; BAL, R. Energy efficient methane tri-reforming for synthesis gas production over highly coke resistant nanocrystalline Ni-ZrO₂ catalyst. **Applied Energy**. v.178, p. 110-125. 2016.

SHISHIDO, T.; SUKENOKUBO, M.; MORIOKA, H.; FURUKAWA, R.; SHIRAHASE, H.; TAKEHIRA, K. CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg-Al hydrotalcite-like precursors. **Catalysis Letters**. v. 73, p.21-26. 2001.

SOLOV'EV, S.A.; GUBARENI, Y.V.; KURILETS, Y.P.; ORLIK, S.N. Tri-reforming of methane on structured Ni-containing catalysts. **Theoretical and Experimental Chemistry**. v.48, n.03, p.200-205. 2012.

SONG, C.; PAN, W. Tri-reforming of CH₄: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios. **Catalysis Today**. v.98, p.464-484. 2004.

SONG, J.H.; HAN, S.J.; YOO, J.; PARK, S.; KIM, D.H.; SONG, I.K. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-Sr-Al₂O₃-ZrO₂ aerogel catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v.424, p.342-350. 2016.

SREEJA, V.; SMITHA, T.S.; NAND, D.; AJITHKUMAR, T.G.; JOY, P.A. Size Dependent Coordination Behavior and Cation Distribution in MgAl₂O₄ Nanoparticles from ²⁷Al Solid State NMR. **Journal of Phys. Chem. C**. v.112, p. 14737-14744. 2008.

STEPHENS, P.W. **Journal of Applied Crystallography**. v. 32, p.281. 1999.

SUN, D.; LI, X.; JI, S.; CAO, L. Effect of O₂ and H₂O on the tri-reforming of the simulated biogas to syngas over Ni-based SBA-15 catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**. v.19, p. 369-374. 2010.

SUN, L.; TAN, Y.; ZHANG, Q.; XIE, H.; HAN, Y. Tri-reforming of coal bed methane to syngas over Ni-Mg-ZrO₂ catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**. v.40, p. 831-837. 2012.

SWIRK, K.; GÁLVEZ, M.E.; MOTAK, M.; GRZYBEK, T.; RÖNNING, M.; DA COSTA, P. Yttrium-promoted Ni-based double hydroxides for dry methane reforming. **Journal of CO₂ Utilization**. v.27, p. 247-258. 2018.

TRIMM, D.L. Coke formation and minimization during steam reforming reactions. **Catalysis Today**. v.37, p.233-238. 1997.

TRIMM, D.L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. **Catalysis Today**. v.49, p.3-10. 1999.

TRIPATHY, S.; BHATTACHARYA, D. Rapid synthesis and characterization of mesoporous nanocrystalline MgAl₂O₄ via flash pyrolysis route. **Journal of Asian Ceramic Societies**. v.1, p.328-332.

TSIPOURIARI, V.A.; VERYKIOS, X.E. Carbon and oxygen reaction pathways of CO₂ reforming of methane over Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts studied by isotopic tracing techniques. **Journal of Catalysis**. v. 187, p.85-94 (1999).

VITA, A.; PINO, L.; CIPITÌ, F.; LAGANÀ, M.; RECUPERO, V. Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO₂ catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content. **Fuel Processing Technology**. v. 127, p. 47-58. 2014.

WALKER, D.M.; PETTIT, S.; WOLAN, J.T.; KUHN, J.N. Synthesis gas production to desired hydrogen to carbon monoxide ratios by tri-reforming of methane using Ni-MgO-(Ce,Zr)O₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v.445-446, p.61-68. 2012.

WANG, J.; ZHOU, J.; LI, Z.; HE, Y.; LIN, S.; LIU, Q.; ZHANG, M.; JIANG, Z. Mesoporous mixed metal oxides derived from P123-templated Mg-Al layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 183, p.2511-2515. 2010.

WANG, L.; YIN, C.; YANG, R.T. Selective catalytic reduction of nitric oxide with hydrogen on supported Pd: Enhancement by hydrogen spillover. **Applied Catalysis A: General**. v.514, p.35-42. 2016.

WANG, S.G.; LIAO, X.G.; JU, J.; CAO, D.B.; LI, W.Y.; WANG, J.; JIAO, H. Kinetic aspect of CO₂ reforming on Ni(111): A density functional theory calculation. **Surface Science**. v. 601, p. 1271-1284. 2007.

WANG, W.; QIAO, X.; CHEN, J.; LI, H. Facile synthesis of magnesium oxide nanoplates via chemical precipitation. **Materials Letters**. v.61, p.3218-3220.2007.

YANG, Y.; LI, W.; XU, H. A new explanation for the carbon deposition and elimination over supported Ni, Ni-Ce and Ni-Co catalysts for CO₂-reforming of methane. **Reaction Kinetics Catalysis Letters**. v. 77, p.155-162. 2002.

YOO, J.; PARK, S.; SONG, J.H.; YOO, S., SONG, I.K. Hydrogen production by steam reforming of natural gas over butyric acid-assisted nickel/alumina catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 42, p.28377-28385.2017.

YORK, A.P.E.; XIAO, T.; GREEN, M.L. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. **Topics in Catalysis**. v. 22, n. 3-4, p. 345-358. 2003.

YOUN, M.H.; SEO, J.G.; SONG, I.K. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalyst supported on metal oxide-stabilized zirconia. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.35, p.3490-3498. 2010.

XIE, T.; ZHAO, X.; ZHANG, J.; SHI, L.; ZHANG, D. Ni nanoparticles immobilized Ce-modified mesoporous silica via a novel sublimation-deposition strategy for catalytic reforming of methane with carbon dioxide. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, p. 9685-9695. 2015.

XU, G.; SHI, K.; GAO, Y.; XU, H.; WEI, Y. Studies of reforming natural gas with carbon dioxide to produce synthesis gas: the role of CeO₂ and MgO promoters. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 147, p.47-54. 1999.

ZHANG, X. Hydrothermal synthesis and catalytic performance of high-surface-area mesoporous nanocrystallite MgAl₂O₄ as catalyst support. **Materials Chemistry and Physics**. v.116, p.415-420.2009.

ZHOU, C.; ZHANG, L.; SWIDERSKI, A.; YANG, W.; BLASIAK, W. Study and development of a high temperature process of multi-reformation of CH₄ with CO₂ or remediation of greenhouse gas. **Energy**. v. 36, p.5450-5459. 2011.

APÊNDICE A-Refinamento de Rietveld

O Método de Rietveld (MR), apresentado por Hugo Rietveld em 1969, permite realizar simultaneamente o refinamento da cela unitária, da estrutura cristalina, análise quantitativa de fases e determinação da orientação preferencial. O MR se baseia numa função “G” para ajustar a forma do pico de difração. A intensidade do pico é distribuída sobre essa função perfil, a qual deve ser normalizada. Deve ficar claro que um pico não pode ser descrito como uma função de Gauss. As características físicas de um material (tamanho de cristalito, falhas de empilhamento) produzem um pico que é uma combinação linear entre a função de Gauss e Lorentz, conhecida como função de Voight. Como existe uma distribuição de tamanho de cristalito e microdeformações, a função conhecida como pseudo-Voight de Thompson-Cox-Hastings modificada por Young (função tipo 4 no software EXPGUI) ajusta bem um pico de Bragg.

Para cada n pontos de um difratograma, calcula-se uma intensidade y_i , a qual é comparada a uma intensidade experimental, y_{oi} . O MR irá variar os parâmetros da equação (A.1) a partir do método dos mínimos quadrados (equação (A.2)), que nada mais é do que um critério de convergência do cálculo do perfil. No software EXPGUI, o critério de convergência em geral é mantido em 0,01, porém é possível modificar esse valor dependendo das condições do refinamento.

$$y_i = \varphi_{rsi} S J_h L_{ph} |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (A.1)$$

$$M = \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_{oi}} \cdot (y_{oi} - y_i)^2 \quad (A.2)$$

Em que as variáveis são:

y_i = intensidade calculada no i-ésimo ponto;

y_{oi} = intensidade observada no i-ésimo ponto;

φ_{rsi} = rugosidade superficial;

S = fator de escala;

J_h = multiplicidade de reflexão;

L_{ph} = fator de Lorentz e de polarização;

F_h = fator de estrutura;

G_{hi} = função perfil no i-ésimo ponto;

a_{hi} = função simetria no i-ésimo ponto;
 P_h = função que corrige a orientação preferencial;
 y_{bi} = intensidade da radiação de fundo no i-ésimo ponto;
 M = critério de convergência.

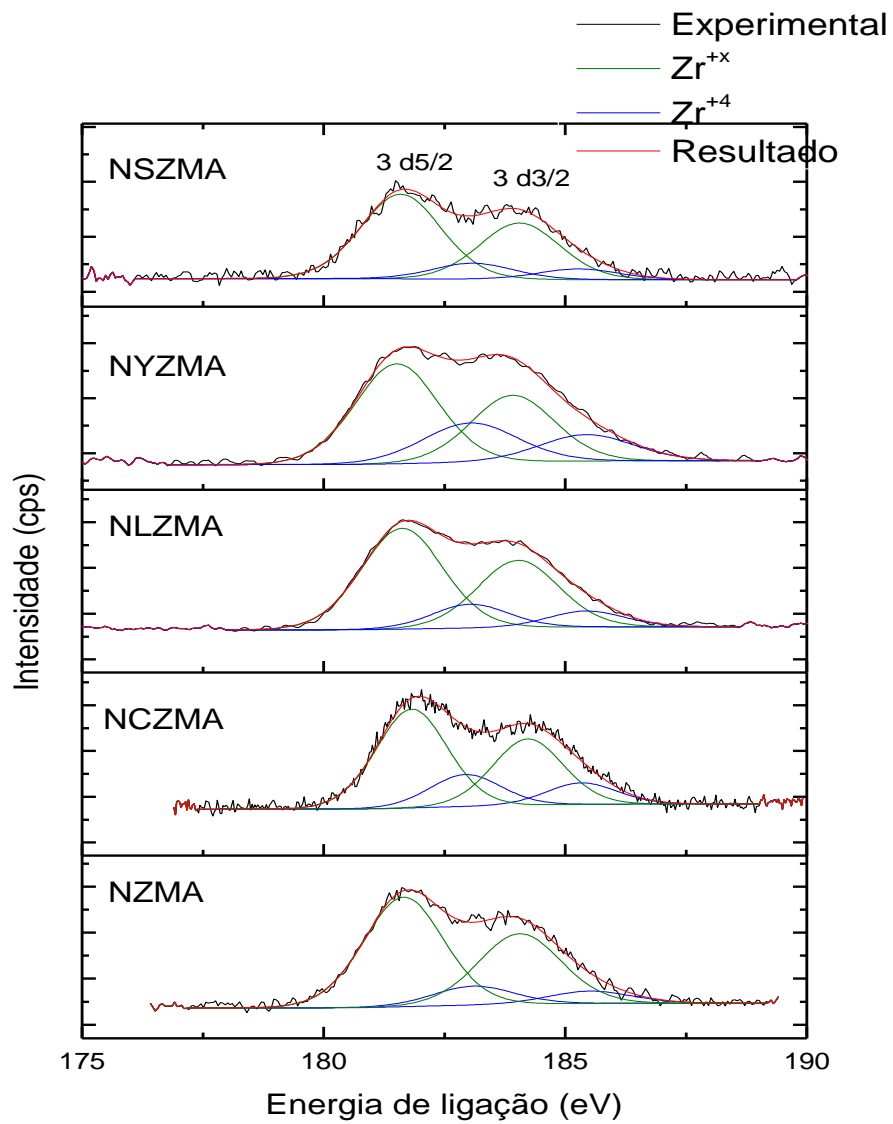
Como a teoria dos mínimos quadrados requer equações lineares e a equação (A.1) é não-linear, deve-se linearizá-la através da série de Taylor, eliminando os termos acima de ordem 1. Busca-se o mínimo de M , derivando-o em relação a cada variável P_j (equação (A.3)). A cada ciclo do refinamento, obtém-se um sistema de m equações e m variáveis. Ao resolver esse sistema, novos valores para o conjunto de P são encontrados, os quais serão utilizados num novo ciclo de refinamento, até que a equação (A.3) seja satisfeita.

$$\frac{\partial M}{\partial P_j} = 0 \quad (\text{A.3})$$

No software EXPGUI, os parâmetros de perfil são:

- GU, GV, GW = associados à largura do pico da Função Gaussiana, GV e GW referem-se ao instrumento;
- GP = alargamento Gaussiano do cristalito;
- LX = alargamento Lorentziano do cristalito;
- $shft$ = deslocamento do pico;
- $trns$ = transparência da amostra;
- S/L e H/L = parâmetros associados ao difratômetro;
- $ptec$ = largura anisotrópica do cristalito;
- $sfec$ = largura anisotrópica do cristalito associada às falhas no empilhamento;
- eta = relacionado à assimetria do pico.

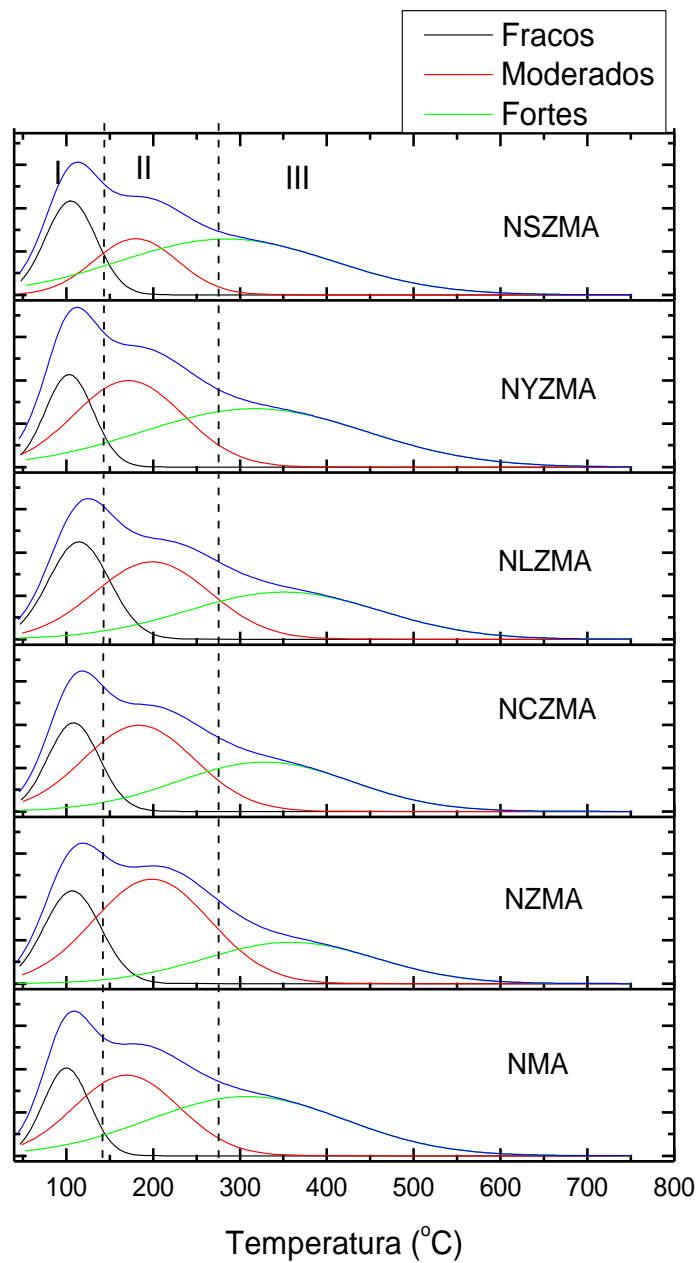
Além dos parâmetros de perfil, tem-se os parâmetros atômicos X , U e F os quais se referem à posição do átomo, deslocamento/vibração atômica e fator de ocupação dos sítios, respectivamente. Este último é relacionado ao grau de desordem λ de estruturas tipo espinélio $(A_{1-i}B_i)[A_iB_{2-i}]O_4$, onde “()” representa os sítios tetraédrico (coordenação 4) e “[]” os octaédricos (coordenação 6). Aqui, esse fator não foi refinado, e o grau de inversão/desordem (λ) do $MgAl_2O_4$ foi obtido a partir da técnica de Ressonância Magnética Nuclear do Al^{27} .

APÊNDICE B- Deconvoluções na região espectral do Zr 3d**Figura B-1:** Espectros de XPS na região espectral do Zr 3d

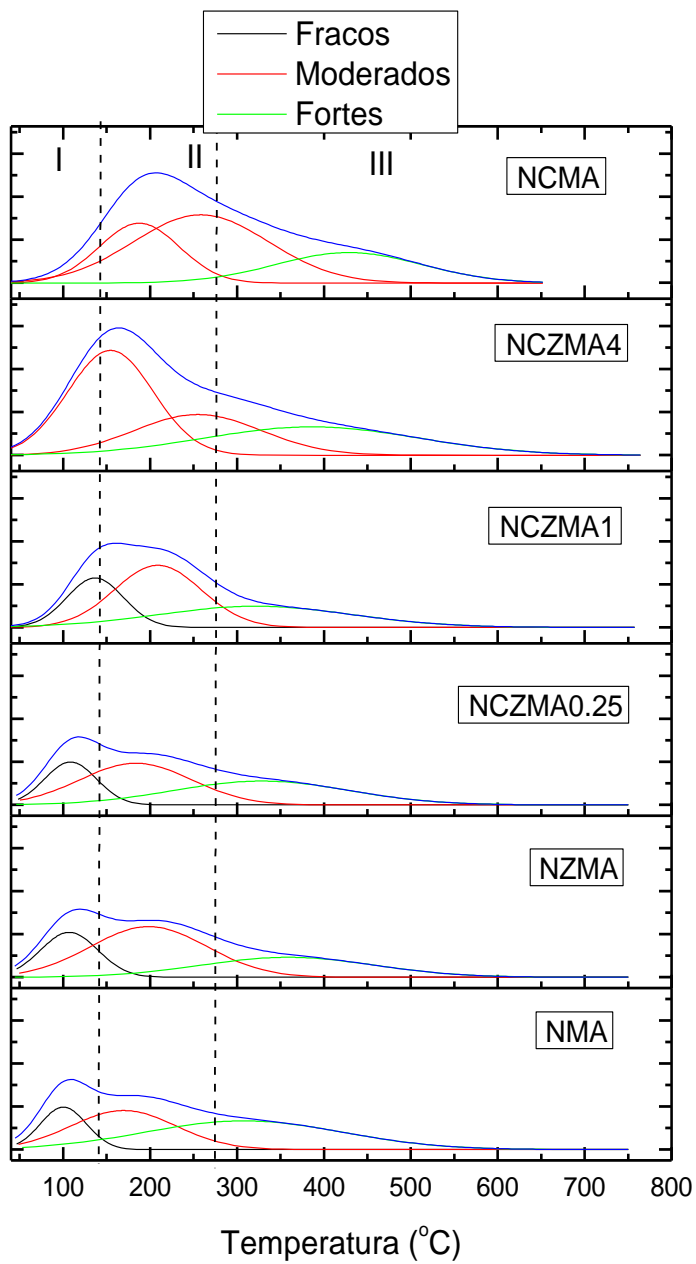
Fonte: Arquivo pessoal.

APÊNDICE C- Deconvoluções das curvas de dessorção de CO₂ dos catalisadores da série X-ZrO₂ e Ce-ZrO₂

Figura C-1: Deconvoluções dos espectros de dessorção de CO₂ referente à série de catalisadores X-ZrO₂

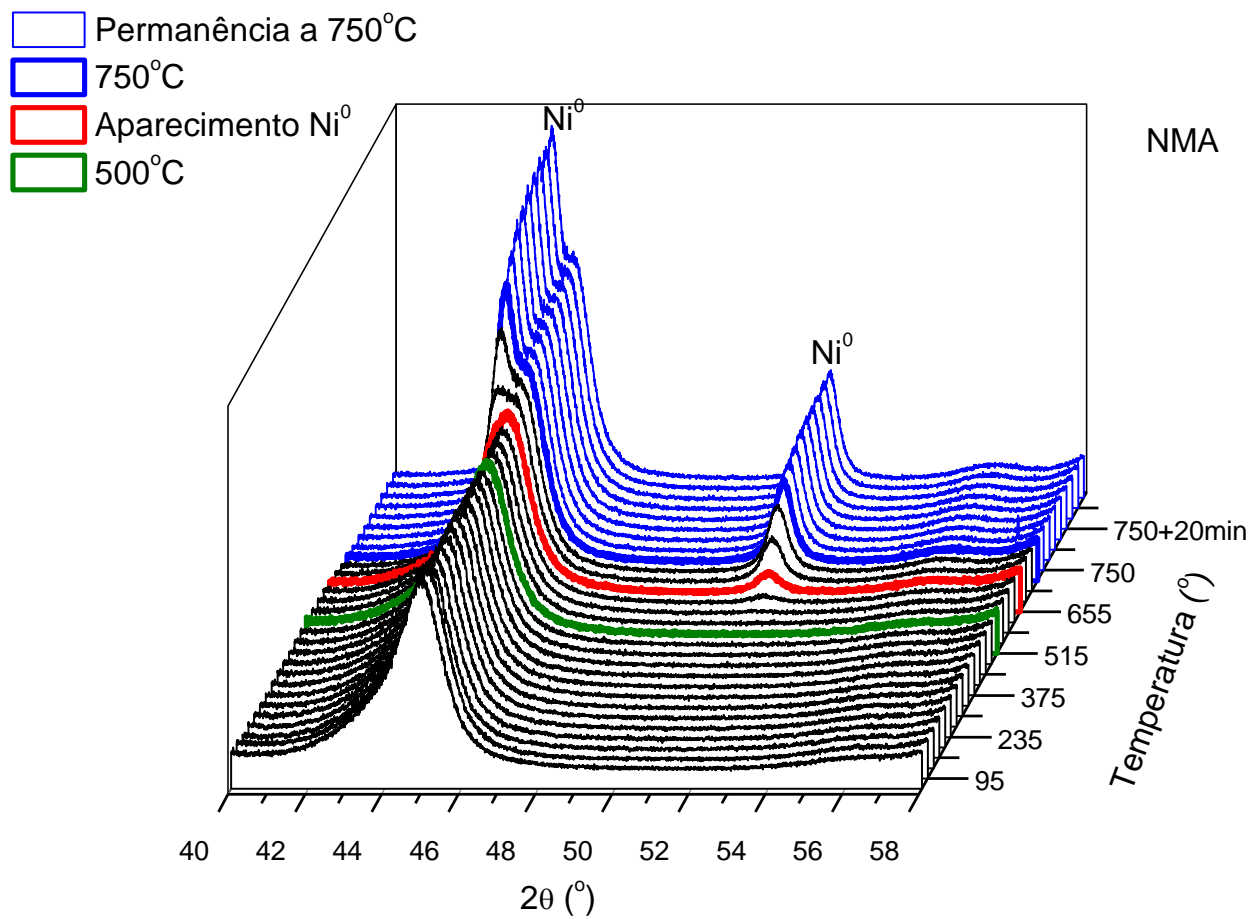


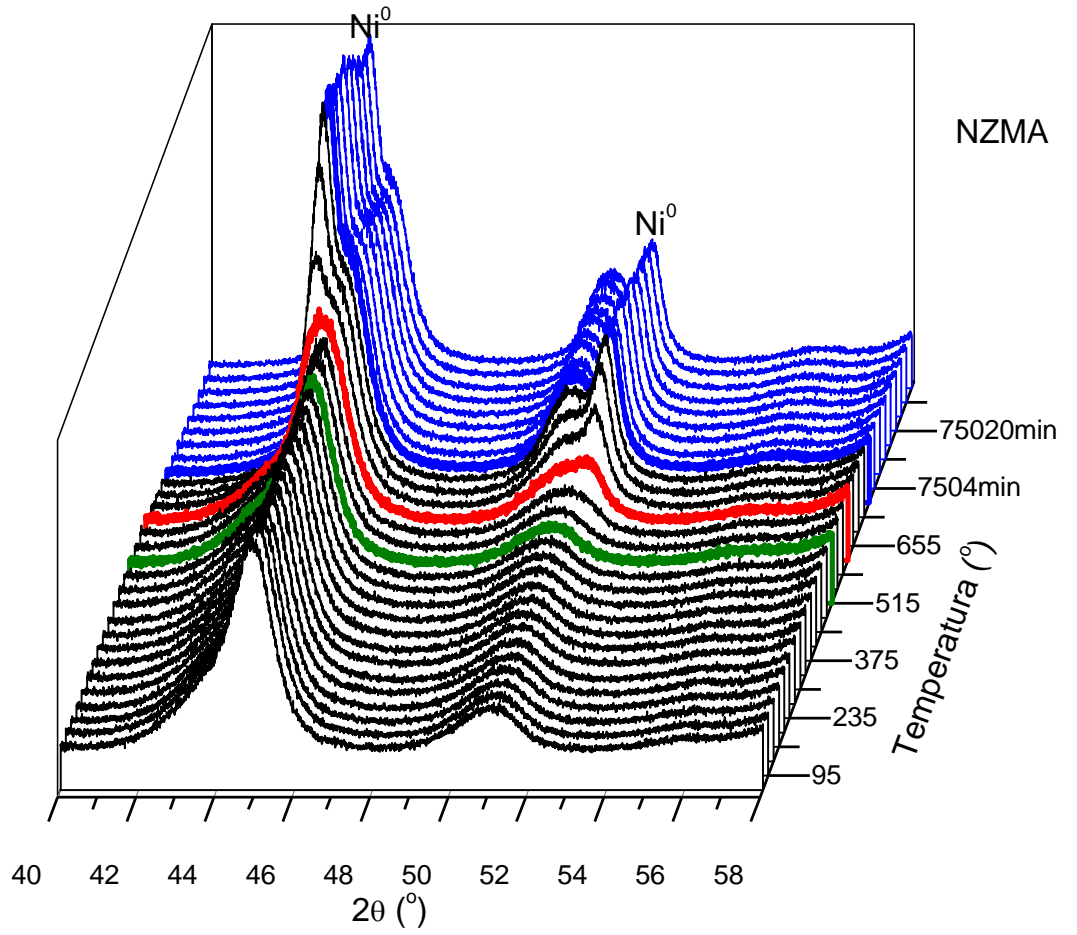
Fonte: Arquivo pessoal.

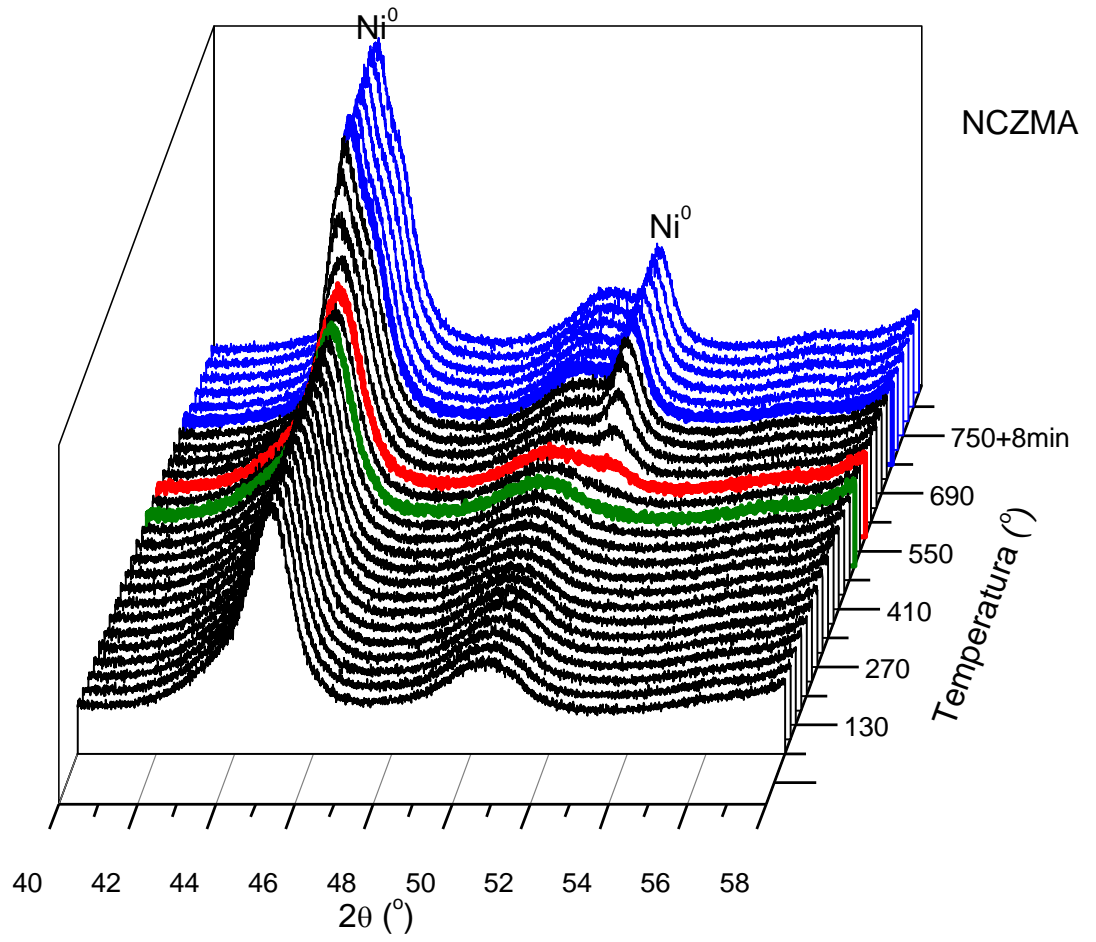
Figura C-2: Deconvoluções dos espectros de dessorção de CO₂ referente à série de catalisadores Ce-ZrO₂

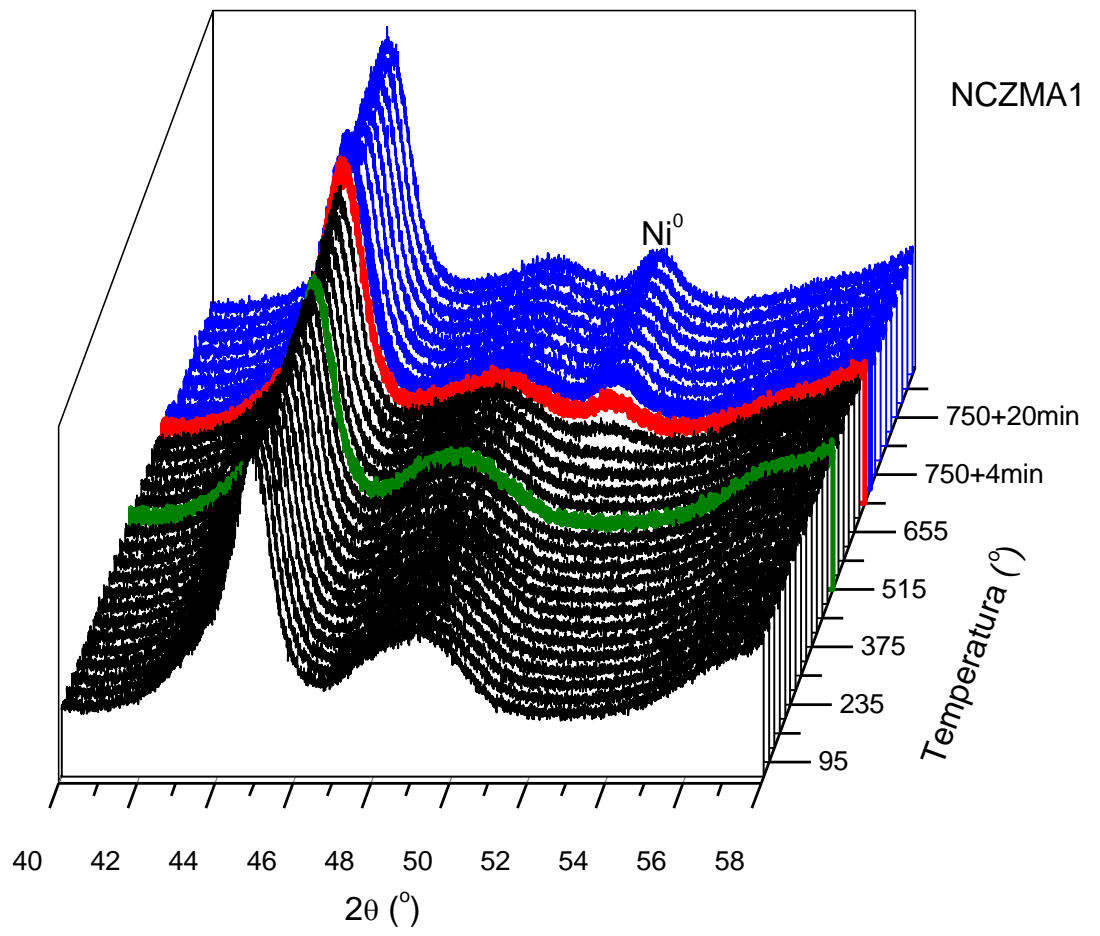
Fonte: Arquivo pessoal.

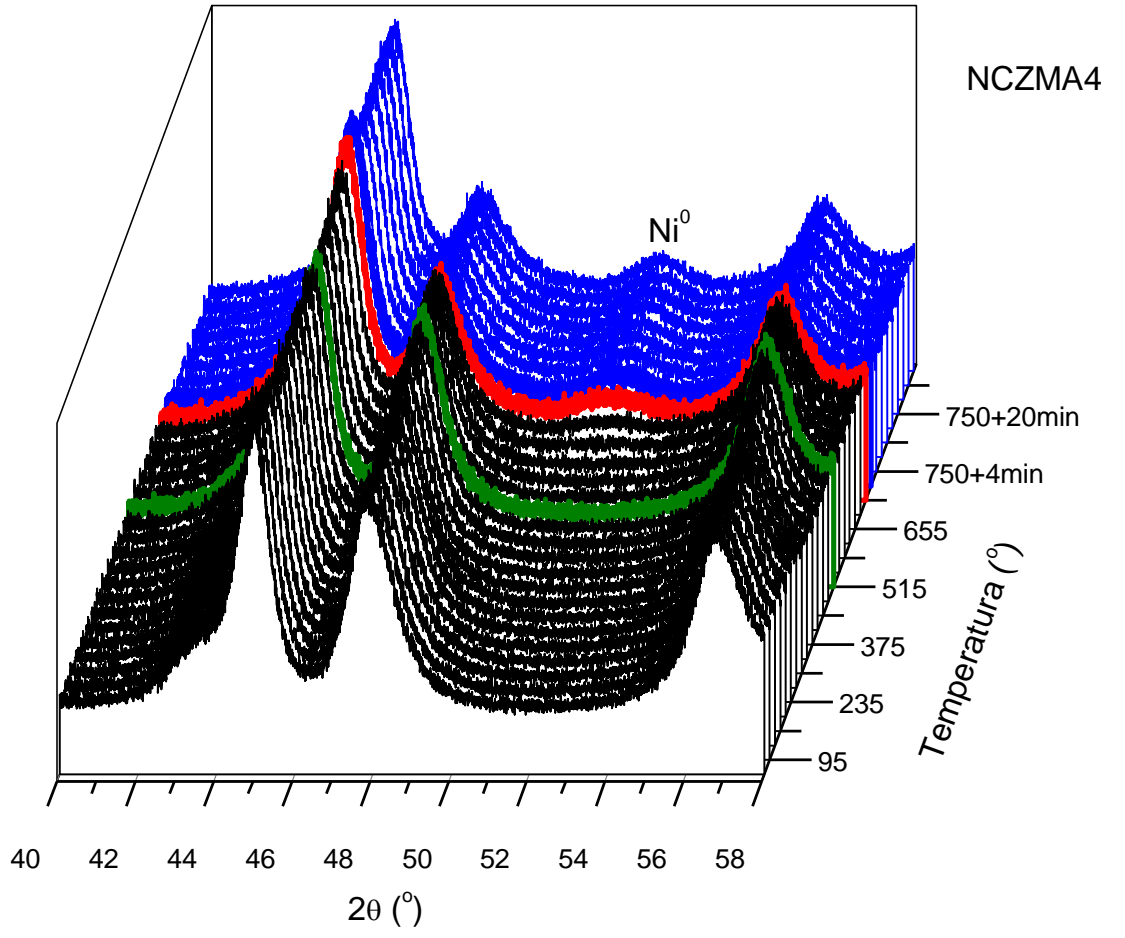
APÊNDICE D- Acompanhamento *in situ* da redução dos catalisadores da série Ce-ZrO₂ através da técnica de XPD

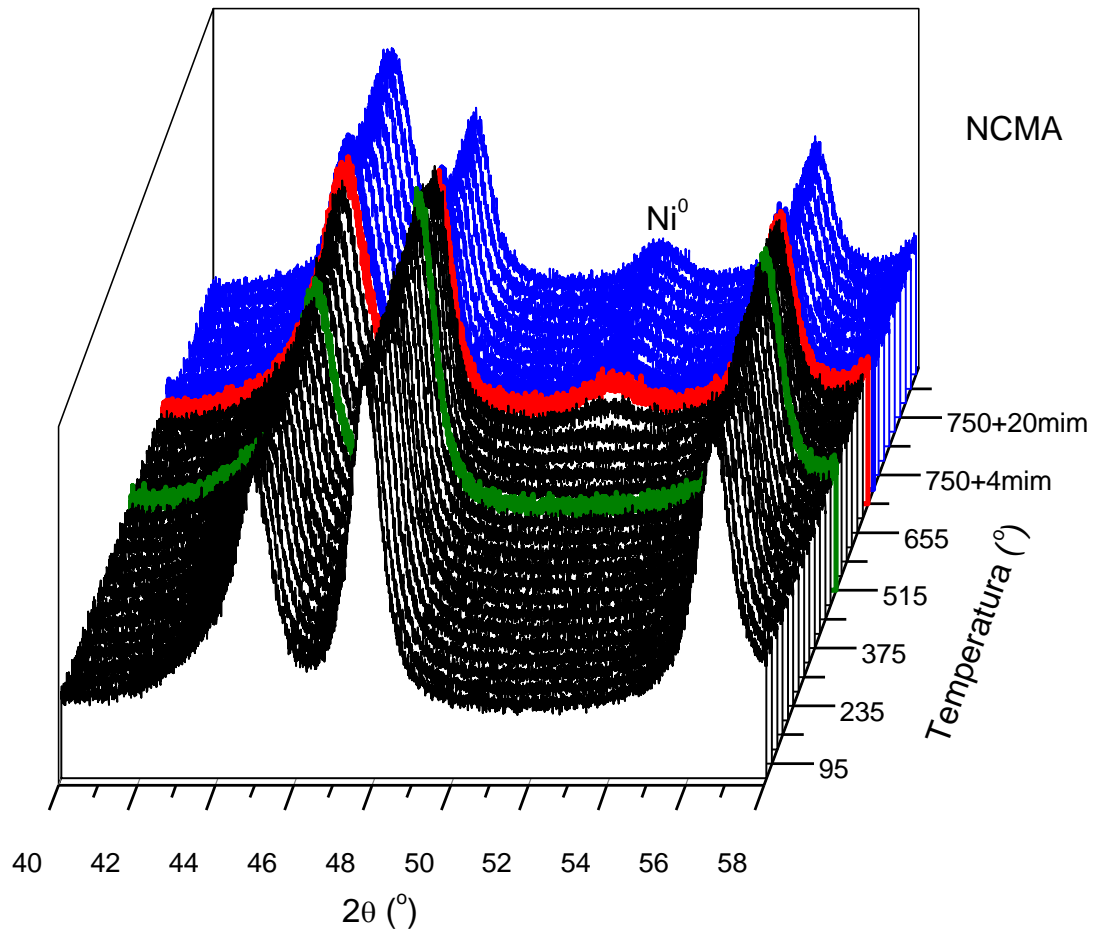












APÊNDICE E- Proposição de um mecanismo

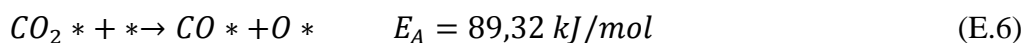
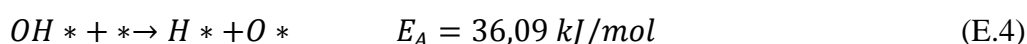
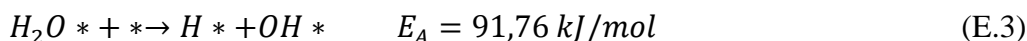
Embora Song e Pan (2004) tenham proposto a cinética do processo de Reforma Tripla do Metano, ainda não há relatos envolvendo a proposição de um mecanismo da reação.

Contudo, os mecanismos das reações individuais de reforma, RVM e RSM, bem como da OPM, já foram estudados e reportados (YORK, XAO, GREEN, 2003; HOU et al., 2007) WANG et al., 2007).

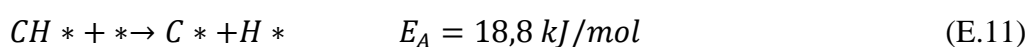
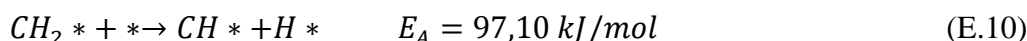
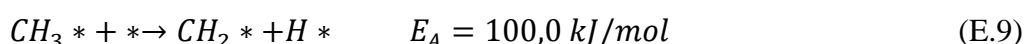
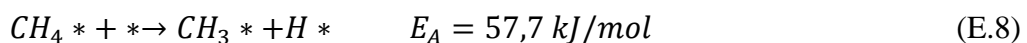
Maier, Schädel e Delgado (2011) apresentaram o desenvolvimento de um mecanismo reacional composto por várias etapas e termodinamicamente consistente com as reações de RVM, RSM e OPM, com catalisadores à base do metal Ni. Embora seu foco fosse basicamente a reação de reforma a vapor, as etapas reacionais relatadas no trabalho de Maier e colaboradores (2011) podem servir como base para entendimento do mecanismo da TRM.

As etapas são as seguintes:

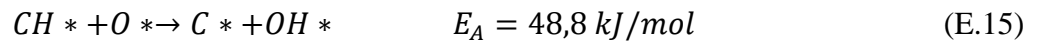
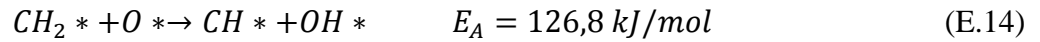
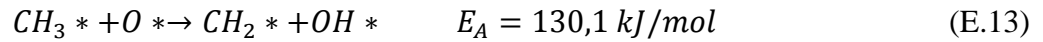
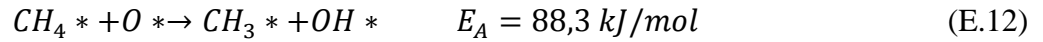
- Adsorção das moléculas reagentes, CH₄, CO₂, H₂O e O₂ nos sítios (*):



- Desidrogenação do CH₄:

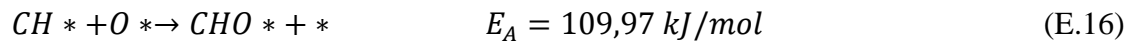


As espécies CH_x podem ser oxidadas pelo O^* , o qual é proveniente da dissociação das hidroxilas da água (reações E.3 e E.4) e da dissociação do O_2 e do CO_2 adsorvido (reações E.1 e E.6, respectivamente):

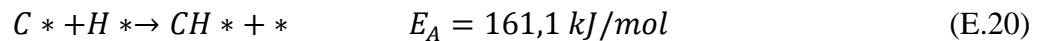
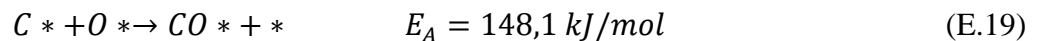
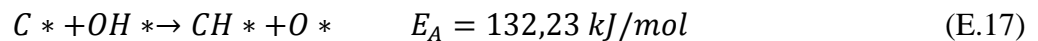


As reações de oxidação das espécies CH_x , por apresentarem maior energia de ativação, ocorrem em menor frequência que as reações de desidrogenação. Porém, ao considerar que na reação de TRM as espécies O^* podem vir tanto da H_2O quanto do O_2 e do CO_2 , pode-se pensar que essas etapas tendem a ocorrer mais frequentemente do que nas reações individuais de RVM, RSM e OPM.

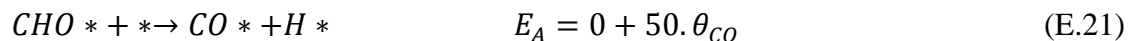
A espécie CH^* também pode ser oxidada ao intermediário CHO^* , porém essa via pode ser menos provável, pois a energia de ativação é muito maior que a da etapa E.15:



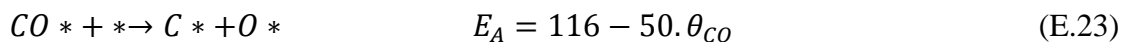
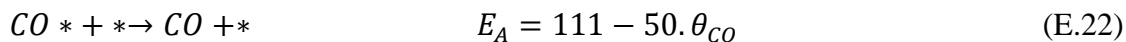
- Eliminação do carbono (C^*) e dessorção dos produtos:



Conforme comentado, o intermediário CH^* pode ser oxidado a CHO^* via reação E.16. Se assim proceder, a reação E.21 pode ocorrer:



A via E.21 é beneficiada quando o recobrimento da superfície pelo CO (θ_{CO}) é baixo. Com a formação de CO^* através da etapa E.21, podem ocorrer as seguintes reações, beneficiadas com maior θ_{CO} , ou seja, com maior concentração de CO na superfície:



A dessorção do CO^* (reação E.22) é ligeiramente mais favorável que a sua transformação a C^* (reação E.23). Nota-se que a formação de espécies CO^* é interessante via reação E.6 e reação E.21, sendo logo em seguida dessorvido pela reação E.22. A reação E.22 é mais rápida do que a reação E.6, de forma a não gerar acúmulo de CO^* e levar à reação E.23. Sendo a reação E.22 mais rápida, a dessorção do CO é facilitada e logo a reação E.21 torna-se novamente beneficiada. O efeito da presença de sítios de até moderada força básica pode atuar nesta parte do mecanismo reacional. Embora os sítios fortes promovam a adsorção de CO_2 e formação de CO^* e O^* , deve-se lembrar de que o recobrimento muito intenso com CO leva à reação E.23. Com a adsorção de CO_2 ocorrendo em sítios de até moderada força básica, a reação E.21 pode ser beneficiada, seguida da etapa E.22, conforme descrito no início deste parágrafo. A ocorrência da reação E.21 pode estimular a produção das espécies CHO^* via oxidação do CH^* (etapa E.16), embora sua energia seja maior que a energia de ativação via etapa E.15.

Por fim, a formação de H_2 gasoso ocorre através da reação E.24:

