



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Catalisadores de Ni suportados em óxidos sintetizados
com líquido iônico: Atividade catalítica na tri-reforma do
metano**

CHAYENE GONÇALVES ANCHIETA

São Carlos
2019

Catalisadores de Ni suportados em óxidos sintetizados com líquido iônico: Atividade catalítica na tri-reforma do metano

Chayene Gonçalves Anchieta

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR, SP), como requisito principal para obtenção do grau de **Doutor em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Dr. José Mansur Assaf

São Carlos
2019

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE CHAYENE GONÇALVES ANCHIETA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 11 DE ABRIL DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf
Orientador, UFSCar



José Maria Corrêa Bueno
UFSCar



Francisco Guilherme Esteves Nogueira
UFSCar



Leandro Martins
UNESP



Valmor Roberto Mastelaro
USP

*“Purifica o teu coração antes de permitires que o amor entre nele, pois até o mel
mais doce azeda num recipiente sujo.”*
Pitágoras

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela vida e aos anjos que me guiam e me protegem. Agradeço os meus pais Luiz Carlos e Olga e irmã Mylena por acreditarem em meus sonhos e entenderem minha ausência. Em especial minha mãe e irmã pelo amor incondicional, que mesmo com a distância não mediram esforços para se fazerem presentes, pelas dificuldades diárias compartilhadas, sempre estive em busca de dias melhores pra nós. Agradeço imensamente ao meu companheiro de vida Nicholas Islongo Canabarro, pelas horas de estudo, compreensão, companheirismo, amizade e amor dedicado a mim nestes anos, sem ele talvez eu não conseguiria, obrigada por tudo e pelos filhos caninos Joaquim, Aurora e Argos que nos recebem diariamente independente do nosso humor ou amor. A minha segunda família, Helton, Mara, Mariana, Vó Eva e Sonia por me incluírem na vida deles, pelos momentos de alegria pelo suporte financeiro e por tudo que passamos juntos.

Agradeço imensamente ao meu orientador prof. Dr. José Mansur Assaf que me aceitou em seu grupo e aceitou meu projeto e ideias fazendo que esta tese tenha se tornado uma realidade, obrigada pela confiança. Agradeço a prof. Dra. Elisabete Moreira Assaf por ter aberto seu Laboratório de Catalise Heterogênea no Instituto de Química da USP-São Carlos, por me incluir em seu grupo de pesquisa, por me auxiliar e oferecer a infraestrutura para a realização das reações e por sua contribuição científica nos artigos. Agradeço a todos colegas e amigos que fiz na USP, Gabriela, Alessandra, Fran, Vivian e Marco.

Agradeço ao prof. Dr. Dilson Cardoso pelos ensinamentos, dúvidas sanadas, por me auxiliar oferecendo o difratômetro de raios X para a realização das caracterizações no CPQmae e pelo cafezinho de cada dia. Aos colegas do Labcat agradeço imensamente pelas conversas e conhecimento compartilhado, a Herica nossa psicóloga e amiga, agradeço profundamente pois o LabCat sem ela não seria

o LabCat. Em especial agradeço ao Pedro Paulo e a Laura Lorena, que mesmo eu não sendo do mesmo grupo me acolheram, auxiliaram e ainda nos tornamos amigos. Além destes o Wiliam e o Sergio pela contribuição nesta tese. Agradeço a todos os colegas de grupo, com todos aprendi muito em especial a Aline pela excelente parceria principalmente nos dias de LNLS. Agradeço a mais nova professora, Dra. Janaina Gomes pelas palavras, pelas atitudes, pelos ensinamentos e apesar do pouco convívio me fez pensar e refletir sobre minha carreira.

Agradeço aos colegas que se tornaram amigos, Júnia, Ronaldo, Lucas, João Pedro, Ana Claudia (Preta), Marília e ao mais novo Luiz Daniel, acabamos nos tornando uma grande família! Obrigada pelos cafés, pelas comilanças, pelos bolos, pelos churrascos, chopps e cervejas! Uma dedicatória exclusiva escrevo a amiga Dra. Priscila Destro (the best of the best), uma pessoa na qual me espelho como ser humano, do fundo do meu coração agradeço todas as aulas informais, todos os ensinamentos e lições, obrigada por todo conhecimento passado, obrigada pelo riso frouxo pela parceria na corrida e no boteco. Além dela, agradeço aos amigos Alan e Iago, que talvez nem saibam o quanto me fizeram crescer com as discussões referente as suas dissertações e teses, obrigada pela confiança. A grande conquista deste doutorado foram os amigos que fiz!

Agradeço aos pesquisadores do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), a Dra. Cristiane Rodella pelo auxílio na XPD e por confiar em mim, pelo treinamento do XPS e além disso, contribuir para a finalização da tese. Agradeço também ao Dr. Santiago Figueroa por todo o suporte na XAFS2 e ao Dr Alexei pelo suporte da DXAS. Agradeço principalmente ao técnico Dr. Fabio pelo suporte durante as reações *in situ* e principalmente fora do horário normal de expediente.

Agradeço ao técnico Romulo responsável pelas caracterizações térmicas e física realizadas e ao pessoal da oficina mecânica, Oscar e Samuel, do Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Agradeço a técnica e amiga Dra. Mariana Bassaco e ao amigo Dr. Paulo Salbego pelo auxílio nas caracterizações realizadas na Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Além destes agradeço também a amiga Dra. Dirléia Lima pelas caracterizações realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

Agradeço a todos os amigos do grupo de corrida do prof. Igor Nicolau, porque não se vive só de tese, por tornar a minha vida mais leve, com menos estresse o LabCat. Em especial agradeço ao Pedro Paulo e a Laura Lorena, que mesmo eu e ansiedade, diminuindo minhas dores de estomago e me ajudando nos meus objetivos pessoais. À todos que nomeie e a todos que contribuíram para a realização desta tese, meu muito obrigada, sem vocês eu não conseguiria, vocês foram fundamentais para que esta tese se tornasse uma tese! Agradeço a todos pois, sei, que tem dias em que não sou muito fácil de lidar!

RESUMO

A tri-reforma surge como proposta de um modelo novo para conversão e utilização efetiva do CH_4 e CO_2 presentes em gases efluentes de plantas industriais. As reações envolvidas são as reformas endotérmicas a vapor e a seco e a reação exotérmica de oxidação do metano. Quando se utiliza o gás natural como fonte de alimentação para a tri-reforma, os gases efluentes da corrente proveniente de fontes fósseis como o CO_2 , a H_2O e o O_2 podem ser utilizados como correagentes. Tendo em vista estas considerações, o desenvolvimento de novos materiais resistentes a oscilações de temperatura, bem como o desenvolvimento de catalisadores ativos durante a tri-reforma são relevantes. Catalisadores de Ni vêm sendo empregados em reações de reforma, porém possuem uma baixa estabilidade térmica e mecânica e, por consequência, sofrem desativação. Desta forma, o objetivo geral deste trabalho foi obter catalisadores de Ni suportados em ZrO_2 e CeO_2 , sintetizados por rotas de sínteses diferentes das usuais, visando um aprimoramento dos suportes para aumentar o desempenho catalítico do Ni em baixa carga (5 % m/m). Os catalisadores foram caracterizados via DRX, fisissorção de N_2 , RTP- H_2 , DTP- CO_2 , DTP- NH_3 , FTIR, ATG, MET e MEV. Os desempenhos catalíticos foram avaliados através de tri-reforma do metano, acompanhando as conversões de CH_4 e CO_2 e razão H_2/CO produzida. A primeira etapa deste trabalho teve como objetivo sintetizar os líquidos iônicos para serem utilizados na síntese dos materiais inorgânicos. Estes foram sintetizados pela rota solvotérmica e caracterizados por DSC, RMN ^1H e ^{13}C , análise elementar de CHN e FTIR. A seguir, concentrou-se os estudos na síntese e caracterização dos polimorfos de zircônia, sendo esses monoclinico e tetragonal, obtidos pela rota ionotérmica. Avaliou-se a influência das condições de síntese na composição de fases do suporte, obteve-se os catalisadores de níquel por via úmida suportados em ZrO_2 . A partir da análise RTP- H_2 observou-se a influência dos polimorfos de zircônia na dispersão do Ni. A partir das caracterizações *in situ* pode-se concluir que existe um efeito positivo na estabilidade dos catalisadores em atmosfera reacional. De acordo com a proporção de líquido iônico usado na síntese do suporte, observou-se uma estabilização da fase tetragonal da zircônia, proporcionando uma maior interação do Ni com o suporte, o que levou a um melhor desempenho catalítico. A fim de verificar o efeito de vacâncias de oxigênio na tri-reforma sintetizou-se suportes CeO_2 com líquido iônico para obter diferentes morfologias. Avaliou-se a influência das condições de síntese na formação do suporte. Obteve-se os catalisadores de níquel por via úmida suportados em CeO_2 . Mesmo não havendo mudanças na estrutura fluorita cubica da CeO_2 , a adição de líquido iônico na síntese exerceu grande influência na morfologia do suporte e com a análise RTP- H_2 dos catalisadores observou-se que diferentes interações metal-suporte foram obtidas. A partir das caracterizações *in situ* pode-se concluir que existiu um efeito positivo na estabilidade dos catalisadores em atmosfera reacional, assim como tinha sido observado com os catalisadores Ni/ ZrO_2 . Para ambos, concluiu-se que a rota de síntese escolhida afetou a interação metal-suporte e o tamanho de cristalito. Os comportamentos catalíticos foram diferentes de acordo com a rota empregada. Concluiu-se que independente do aumento na basicidade e nas vacâncias de oxigênio da CeO_2 , na tri-reforma o tamanho médio do cristalito de Ni^0 é o parâmetro que exerce a maior influência no desempenho catalítico.

ABSTRACT

Tri-reforming reaction is a new method to use and convert CO₂ from industrial plants effluents. The tri-reforming involved reactions are two endothermic reactions, the steam and dry reforming and the partial methane oxidation that is an exothermic reaction. Natural gas as a feedstock to tri-reforming is an alternative to use CO₂, a H₂O or O₂ without any separation process. Find new materials and improve the existents catalysts that are stable during the temperature oscillations and the comprehension of active catalysts during the tri-reforming reaction are relevant. Ni catalysts are the most used in reforming reactions. However, it has low thermal and mechanic stability and as a consequence are deactivated. Looking to this way the focus of this research is to obtain Ni catalysts supported in ZrO₂ and CeO₂, synthesized by unusual routes owing an improvement of supports to enhance the catalytic performance of Ni. The catalysts were characterized by XRD, N₂ physisorption, TPR-H₂, TPD-CO₂, TPD-NH₃, FTIR, TGA, TEM and SEM. The catalytic performance was analyzed using the tri-reforming reaction, measuring the CH₄ and CO₂ and the syngas formed. The first thesis core is the ionic liquid synthesis which the objective was synthesize the organic materials. The ionic liquids were synthesized using solvothermal route and were characterized by DSC, MNR ¹H and ¹³C, CHN elementary analysis and FTIR. The second has as objective synthesize zirconium polymorphous, in which monoclinic and tetragonal phases were obtained by ionothermal route. After analyze the synthesis conditions influence in the support phases, then nickel catalysts were synthesized by wet impregnation. TPR-H₂ were performed to understand the influence of zirconium polymorphous in the Ni dispersion. *In situ* characterization were used to investigate the transitions states and the catalysts stability in the reaction atmosphere. According to the ionic liquid composition in the support synthesis the tetragonal ZrO₂ phase stabilization occurs and an improvement in Ni dispersion was observed which improved the catalytic performance of Ni/ZrO₂ catalysts. The third thesis core refers to CeO₂ and Ni/CeO₂ synthesis and characterization and the analysis of catalytic performance of these materials. We analyzed the influence of synthesis conditions in the CeO₂ support formation. The Ni/CeO₂ catalysts were obtained by wet impregnation. TPR-H₂ measurements showed different Ni dispersion according with the CeO₂ supports synthesized even any phase transitions were detected by XRD. *In situ* characterization showed different stability according to the catalysts tested and the reaction atmosphere. In the last chapter the catalysts used in this research was compared each other. For both, Ni/ZrO₂ a Ni/CeO₂, the support synthesis route has influence in the metal dispersion and metal crystallite size. The catalytic performance was different according synthesis route and independently of basicity and oxygen vacancies of the support used, in tri-reforming reaction the most important variable is Ni⁰ crystallite size.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
SUMÁRIO	IX
INTRODUÇÃO	18
ESTRUTURA DA TESE	20
CAPÍTULO I 22	
ESTADO DA ARTE: ASPECTOS ENERGÉTICOS, GÁS DE SÍNTESE, REFORMA DO METANO, TRI-REFORMA DO METANO E PRINCIPAIS CATALISADORES	22
1.1. ASPECTOS ENERGÉTICOS	23
1.2. GÁS NATURAL	26
1.3. GAS DE SÍNTESE	27
1.4. CONVERSÃO DE CO₂	28
1.5. TRI-REFORMA DO METANO	30
1.5.1. REFORMA A VAPOR	32
1.5.2. REFORMA A SECO	34
1.5.3. REFORMA OXIDATIVA	34
1.6. CATALISADORES UTILIZADOS EM PROCESSOS DE REFORMA	35
1.7. OBJETIVOS DA TESE	39
CAPÍTULO II	40
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	40
2.1. LÍQUIDOS IÔNICOS	41
2.1.1. MATERIAIS	41
2.1.2. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	41
2.1.3. CARACTERIZAÇÕES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	42

2.2.	<i>SÍNTESE DOS SUPORTES E CATALISADORES</i>	43
2.2.1	MATERIAIS.....	43
	SÍNTESES DOS SUPORTES.....	43
2.3.1.1.	HIDROTÉRMICA	43
2.3.1.2.	SÍNTESE VIA PRECIPITAÇÃO	44
2.2.3	SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	44
2.2.4	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	46
2.2.5	TESTES CATALÍTICOS	50
CAPÍTULO III	52
LÍQUIDOS IÔNICOS: ESTADO DA ARTE, SÍNTESE E RESULTADOS	52
3.1.	<i>RESULTADOS</i>	56
3.2.1	ANÁLISE ELEMENTAR DE CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO (CHN)	56
3.2.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) ...	57
3.2.3	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	58
3.2.4	ANÁLISES TÉRMICAS	63
3.2.	<i>CONSIDERAÇÕES FINAIS</i>	68
CAPÍTULO IV	69
ZrO ₂ E Ni/ZrO ₂	69
4.1.	<i>OBJETIVOS</i>	71
4.2.	<i>RESULTADOS</i>	72
4.3.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	72
4.3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	74
4.3.3	FISSORÇÃO DE N ₂	82
4.3.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	86
4.3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTRÔMETRO DE RAIOS X DE ENERGIA DISPERSIVA ACOPLADO (MEV/EDS)	90
4.3.6	REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP-H ₂)	95
4.3.7	DESSORÇÃO DE NH ₃ A TEMPERATURA PROGRAMADA	100
4.3.8	DESSORÇÃO DE CO ₂ A TEMPERATURA PROGRAMADA.....	105
4.3.	<i>ATIVAÇÃO DOS CATALISADORES CARACTERIZADOS POR MÉTODOS IN SITU</i>	110
4.4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	110
4.4.2	ABSORÇÃO DE RAIOS X NA BORDA K DO NIQUEL	119
4.4.	<i>TESTES CATALÍTICOS</i>	122
4.5.	<i>CONSIDERAÇÕES FINAIS</i>	140
CAPÍTULO V	141
CeO ₂ E Ni/CeO ₂	141
5.1.	<i>OBJETIVOS</i>	143
5.2.	<i>RESULTADOS</i>	143
4.5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X - DRX	143

4.5.2	FISIOSSORÇÃO DE N ₂	145
4.5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROMETRIA DE RAIOS X DE ENERGIA DISPERSIVA - MEV/EDS	147
4.5.4	REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA - TPR-H ₂	152
4.5.5	DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA - TPD-CO ₂	154
4.5.6	ATIVACÃO DOS CATALISADORES CARACTERIZADOS POR MÉTODOS <i>IN SITU</i>	155
4.5.6.1	ABSORÇÃO DE RAIOS X PRÓXIMO A BORDA - XANES.....	155
4.5.6.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X <i>IN SITU</i>	157
4.5.6.3	ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO DE RAIOS X - XPS	161
5.3.	<i>TESTES CATALÍTICOS</i>	165
5.4.1	CARACTERIZAÇÃO APÓS A REAÇÃO DE TRI-REFORMA	171
5.4.	<i>CONSIDERAÇÃO FINAIS</i>	174
CAPÍTULO VI	175
CONCLUSÕES	175
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	178
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	180

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Figura ilustrativa das revoluções energéticas.	23
Figura 2 - Geração mundial de energia.....	25
Figura 3 - Emissões de CO ₂ de cada fonte.....	25
Figura 4 - Esquema das matérias primas e métodos de obtenção do gás de síntese	28
Figura 5 - Exemplo de como é formado o líquido iônico.	53
Figura 6 – Representação esquemática de diferentes fases líquidas-cristalinas. A coloração cinza caracteriza a vista lateral das fases e a coloração preta é referente a vista superior. Adaptado de: (FERNANDEZ; KOUWER, 2016).....	54
Figura 7 - Síntese dos líquidos iônicos.....	56
Figura 8 - Espectro de infravermelho dos líquidos iônicos (a) [C ₁₆ VIM][Br ⁻] e (b) [C ₁₆ MIM][Br ⁻].....	58
Figura 9 - Espectro de RMN de ¹ H do composto [C ₁₆ MIM][Br ⁻] realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.....	60
Figura 10 - Espectro de RMN de ¹ H do composto [C ₁₆ VIM][Br ⁻] realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.....	60
Figura 11 - Espectro de RMN de ¹³ C do composto [C ₁₆ MIM][Br ⁻] realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.....	62
Figura 12 - Espectro de RMN de ¹³ C do composto [C ₁₆ VIM][Br ⁻] realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.....	62
Figura 13 - Análise termogravimétrica do (A) [C ₁₆ MIM][Br ⁻] e do (B) [C ₁₆ VIM][Br ⁻].....	65
Figura 14 - Termograma de DSC do (A) [C ₁₆ MIM][Br ⁻] e do (B) [C ₁₆ VIM][Br ⁻].....	67
Figura 15 - Diagrama de fases da ZrO ₂ pura.	70
Figura 16 - Análise termogravimétrica dos precursores dos suportes.....	73
Figura 17 - Difratogramas dos suportes calcinados a 600°C.	75
Figura 18 – Deconvolução das áreas dos suportes obtidos pela rota hidrotérmica	78
Figura 19 – Deconvolução das áreas dos suportes obtidos via precipitação	78
Figura 20 - Difratogramas dos catalisadores NiZH, NiZ0.2H, NiZ0.4H, NiZV0.4H, NiZ1H e NiZ10H calcinados a 900°C.	79
Figura 21 – Difratogramas obtidos para os catalisadores sintetizados via precipitação.....	80

Figura 22 – Isotermas de adsorção dos suportes (A) e distribuição dos poros dos suportes (B).....	84
Figura 23 – FTIR dos precursores dos suportes sintetizados com líquido iônico (A) antes da calcinação e (B) após a calcinação.....	87
Figura 24 - FTIR dos catalisadores calcinados a 900°C sintetizados pelas rotas convencionais (A) e os catalisadores sintetizados a partir dos materiais com líquido iônico (B).....	89
Figura 25 - MET dos suportes obtidos pela rota hidrotérmica calcinados a 600°C do (A) ZH, do (B) Z0.2H, do (C) Z0.4H, do (D) Z1H, do (E) Z10H, e do (F) ZV0.4H.....	91
Figura 26 - MET dos suportes obtidos via precipitação calcinados a 600°C do (A) ZP e do (B) Z0.4P92	
Figura 27 - MEV dos catalisadores calcinados a 900°C do (A) NiZH, do (B) NiZP, do (C) NiZ0.4H, do (D) NiZ0.4P, do (E) NiZ0.2H e do (F) NiZV0.4H.....	93
Figura 28 – Redução a temperatura programada de H ₂ dos catalisadores obtidos através do tratamento hidrotérmico.....	96
Figura 29 – Redução a temperatura programada de H ₂ dos catalisadores obtidos a partir dos suportes sintetizados via precipitação (A) NiZP e do (B) NiZ0.4P.	97
Figura 30 – Redução a temperatura programada de H ₂ dos catalisadores sintetizados a partir dos suportes com proporção molar Zr:LI = 1:0,4 (A) NiZ0.4P, (B) NiZ0.4H e do (C) NiZV0.4H.....	98
Figura 31 - RTP de H ₂ do NiZC, catalisador obtido a partir do suporte comercial.....	99
Figura 32 - Perfil de dessorção de amônia de todos os suportes (A) e dos suportes obtidos com líquido iônico na proporção molar Zr:LI =0,4 (B).....	102
Figura 33 - Perfil de dessorção de amônia para os todos os catalisadores.	104
Figura 34 - Perfil de dessorção de CO ₂ dos suportes	106
Figura 35 - Perfil de dessorção de CO ₂ dos catalisadores.....	109
Figura 36 - DRX in situ da redução do catalisador NiZH de temperatura ambiente até 500°C.	111
Figura 37 - DRX in situ da redução do catalisador NiZ0.2H de temperatura ambiente até 500°C.	111
Figura 38 - DRX in situ da redução do catalisador NiZ0.4H da temperatura ambiente até 500°C.	112
Figura 39 - DRX in situ da redução do catalisador NiZV0.4H da temperatura ambiente até 500°C... ..	113
Figura 40 - DRX in situ da redução do catalisaor NiZ1H de temperatura ambiente até 500°C.	114
Figura 41 - DRX in situ da redução do catalisador NiZ10H de temperatura ambiente até 500°C.	114
Figura 42 - DRX in situ da redução do catalisador NiZP de temperatura ambiente até 500°C.	115
Figura 43 – DRX <i>in situ</i> da redução do catalisador NiZ0.4P de temperatura ambiente até 500°C. ...	116
Figura 44 - Perfil de redução obtido a partir dos difratogramas in situ da linha de luz XPD dos catalisadores obtidos via síntese hidrotérmica durante redução a 500°C, sob fluxo de H ₂ após 30 minutos de redução.....	117
Figura 45 - Perfil de redução obtido a partir dos difratogramas de XPD in situ dos catalisadores obtidos via precipitação durante redução a 500°C, sob fluxo de H ₂ após 30 minutos de redução.	118
Figura 46 - Perfil de redução obtido a partir dos difratogramas de XPD in situ dos catalisadores obtidos com razão molar de 1:0,4 de Zr:LI durante redução a 500°C, sob fluxo de H ₂ após 30 minutos de redução.	119

Figura 47 - Perfil de redução obtido a partir dos espectros de XANES na borda K do Ni para os catalisadores durante 30 minutos de redução a 500°C, sob fluxo de H ₂	120
Figura 48 - Distribuição das espécies durante a redução obtido a partir dos espectros de XANES na borda K do Ni para os catalisadores durante redução a 500°C, sob fluxo de H ₂	121
Figura 49 - Efeito da temperatura na conversão do metano e do CO ₂ e razão de H ₂ /CO. Condições da reação: CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,33:0,33:0,16 e GHSV = 96000 mL/(g.h) com o catalisador NiZ0.2H.	123
Figura 50 - Desempenho dos catalisadores obtidos a partir do suporte sintetizado via rota hidrotérmica nas conversões de metano e CO ₂ . Condições da reação: CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,33:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h).....	125
Figura 51 - Desempenho dos catalisadores obtidos a partir do suporte sintetizado via precipitação nas conversões de metano e CO ₂ . Condições da reação: CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,33:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h).....	127
Figura 52 - Desempenho dos catalisadores obtidos na mesma proporção de líquido iônico e suas conversões. Condições da reação: CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,33:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h).....	127
Figura 53 - Análise termogravimétrica para determinação de carbono pós-reação dos catalisadores (A) NiZH (A), (B) NiZ0.2H, (C) NiZ0.4H, (D) NiZ1H, (E) NiZ10H e (F) NiZV0.4H. Condições da reação: CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1.0:0.3:0.3:0.16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h)	129
Figura 54 – Difractogramas de raios X obtidos após os ensaios catalíticos de tri-reforma a 800°C	130
Figura 55 - Performance do NiZ1H na proporção estequiométrica da tri-reforma CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,33:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h) (símbolo preto), CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,66:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 55200 mL/(g.h) (símbolo vermelho) e CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,33:0,33:0,33 a 800°C e GHSV = 64748 mL/(g.h) (símbolo azul).....	131
Figura 56 - Desempenho do NiZ0.4H (A) CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,66:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 55200 mL/(g.h) e (B) CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,33:0,33:0,33 a 800°C e GHSV = 64748 mL/(g.h).	133
Figura 57 - Desempenho do NiZ1H na reforma a vapor do metano (A) conversão de metano e (B) do CO ₂ e fluxo de CO ₂ durante a reforma a seco. Condições da reação: sem (símbolo vermelho) - CH ₄ :H ₂ O = 1:1, DRM (símbolo azul) – CH ₄ :CO ₂ = 1:1 e TRM (símbolo preto) - CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,33:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h)	135
Figura 58 – Difractograma <i>in situ</i> obtido a temperatura ambiente 25°C, após a redução a 500°C, no início da reação a 800°C e após a reação de tri-reforma (PTR).....	136
Figura 59 –XANES <i>in situ</i> na borda K do Ni do catalisador NiZ10H durante a etapa de ativação do catalisador com H ₂ , após redução e durante uma hora em condições de tri-reforma a 800°C.	137
Figura 60 - XANES <i>in situ</i> na borda K do Ni do catalisador NiZ0.2H durante a etapa de ativação do catalisador com H ₂ , após redução e durante uma hora em condições de tri-reforma a 800°C.	138
Figura 61 - Difractogramas dos suportes sintetizados por diferentes rotas e calcinados a 600°C.....	144
Figura 62 - Difractogramas dos catalisadores sintetizados por diferentes rotas calcinados a 900°C. .	144
Figura 63 - Isotermas de adsorção dos suportes (A) e distribuição dos poros dos suportes (B).	146

Figura 64 - MEV dos suportes de CeO ₂ obtidos pela rota hidrotérmica calcinados a 600°C do (A) e (B) CH, do (C) e (D) do C0.4H, do (E) e (F) do C1H.....	148
Figura 65 - MEV dos suportes de CeO ₂ obtidos via precipitação calcinados a 600°C do (A) e (B) CP, do (C) e (D) do C0.4P	149
Figura 66 - MEV dos catalisadores Ni/CeO ₂ obtidos a partir do suporte sintetizado via rota hidrotérmica calcinados a 900°C do (A) e (B) NiCH, do (C) e (D) do NiC0.4H e (E) e (F) NiC1H	150
Figura 67 - MEV dos catalisadores Ni/CeO ₂ obtidos a partir do suporte sintetizado via precipitação calcinados a 900°C do (A) e (B) NiCP, do (C) e (D) do NiC0.4P.	151
Figura 68 - RTP de H ₂ dos catalisadores obtidos através do tratamento hidrotérmico.	153
Figura 69 – Perfil de dessorção a temperatura programada de CO ₂ dos catalisadores Ni/CeO ₂	154
Figura 70 - XANES in situ da borda K do Ni dos catalisadores Ni/CeO ₂ , na temperatura ambiente, após a redução e no início e após 1 hora na tri-reforma	156
Figura 71 - Perfil de redução obtido a partir dos difratogramas de XPD in situ dos catalisadores obtidos via síntese hidrotérmica durante redução a 500°C, sob fluxo de H ₂ após 30 minutos de redução. ...	158
Figura 72 - Perfil de redução obtido a partir dos difratogramas de XPD in situ dos catalisadores obtidos via precipitação durante redução a 500°C, sob fluxo de H ₂ após 30 minutos de redução.	160
Figura 73 – Estimação do tamanho médio de cristalito de Ni ⁰	160
Figura 74 - Espectros de XPS dos catalisadores reduzidos nas regiões do Ce3d.....	162
Figura 75 - Espectros de XPS dos catalisadores reduzidos nas regiões do O1s.....	163
Figura 76 - Espectros de XPS dos catalisadores reduzidos nas regiões do Ni 2p.....	164
Figura 77 - Efeito da temperatura na conversão do metano e do CO ₂ e razão de H ₂ /CO. Condições da reação: CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,33:0,33:0,16 e GHSV = 96000 mL/(g.h).	166
Figura 78 - Desempenho dos catalisadores obtidos a partir do suporte sintetizado via rota hidrotérmica nas conversões de metano e CO ₂ , rendimento de H ₂ e CO e gás de síntese formado. Condições da reação: CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,33:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h)	167
Figura 79 - Desempenho dos catalisadores obtidos a partir do suporte sintetizado via precipitação nas conversões de metano e CO ₂ , rendimento de H ₂ e CO e gás de síntese formado. Condições da reação: CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,33:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h)	168
Figura 80 - Performance do NiC1H na proporção estequiométrica da tri-reforma CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,33:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h) (símbolo preto), CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,66:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 55200 mL/(g.h) (símbolo vermelho) e CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ = 1:0,33:0,33:0,33 a 800°C e GHSV = 64748 mL/(g.h).....	170
Figura 81 – Difração de raios X dos catalisadores utilizados nas reações de tri-reforma nas proporções estequiométrica dos reagentes.	172
Figura 82 – Oxidação a temperatura programada dos catalisadores utilizados na reação de tri-reforma.	173

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reações envolvidas na tri-reforma.....	30
Tabela 2 - <i>Lista dos reagentes utilizados</i>	41
Tabela 3 - Lista dos reagentes utilizados.....	43
Tabela 4 - Materiais sintetizados.....	45
Tabela 5– Dados de CHN dos compostos.	57
Tabela 6 - Dados de RMN dos compostos.....	59
Tabela 7 - Propriedades físicas dos suportes e dos catalisadores de Ni obtidas a partir do DRX.	76
Tabela 8 - Propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores de Ni obtidas a partir da fisiossorção de N ₂	85
Tabela 9 - Composição química obtida através do EDS.....	94
Tabela 10 - Área total referente ao consumo de H ₂ (verifique se a precisão de uma casa após a vírgula pode ser considerada ou se deve ser menor).....	100
Tabela 11 - Acidez dos suportes obtidas a partir da dessorção de NH ₃	103
Tabela 12 - Acidez dos catalisadores obtidas a partir da dessorção de NH ₃	105
Tabela 13 - DTP de CO ₂ dos materiais sintetizados.	107
Tabela 14 - Dados obtidos a partir das análises in situ após a redução a 500°C.	122
Tabela 15 – Propriedades físicas dos suportes e dos catalisadores de Ni obtidas a partir do DRX. .	145
Tabela 16 - Propriedades físicas dos suportes e dos catalisadores de Ni obtidas a partir do DRX. ..	147
Tabela 17 - Composição química obtida através do EDS.....	152
Tabela 18 – Sítios básicos obtidos a partir da dessorção a temperatura programada de CO ₂ dos materiais sintetizados.....	155
Tabela 19 – Análise de XPS dos suporte e catalisadores.....	165
Tabela 20 – Dados de conversão de metano, CO ₂ , razão H ₂ /CO e coque formado durante a tri-reforma.	173

LISTA DE EQUAÇÕES

Reação de reforma a vapor – Equação (1)	30
Reação de deslocamento gás-água - Equação (2)	30
Combinação da reforma a vapor e WGS - Equação (3).....	30
Reação de decomposição do metano - Equação (4)	30
Reação de Boudouard - Equação (5).....	30
Reação de reforma a seco - Equação (6)	30
Reação de oxidação completa do metano - Equação (7).....	30
Reação de oxidação parcial do metano - Equação (8).....	30
Reação de oxidação de carbono pela H ₂ O - Equação (9).....	30
Reação de oxidação de carbono pela O ₂ - Equação (10)	30
Equação de Scherrer - Equação (11).....	46
Calculo do percentual de fase monoclinica - Equação (12)	46
Calculo do percentual de fase tetragonal - Equação (13)	46
Desvio padrão - Equação (14).....	48
Erro padrão - Equação (15).....	48
Conversão do metano - Equação (16)	51
Conversão do CO ₂ - Equação (17).....	51
Razão de gás de síntese - Equação (18).....	51
Rendimento de H ₂ - Equação (19)	51
Rendimento de CO - Equação (20).....	51

INTRODUÇÃO

Energia é um dos temas mais importantes para a humanidade e sempre será um tema de relevância acadêmica e industrial. Atualmente existe uma crescente necessidade de busca por rotas sustentáveis e readequação dos processos industriais devido as exigências mundiais com o meio ambiente. Diante disso, energias limpas e reduções de impactos ambientais estão ganhando atenção industrial, com o intuito de reduzir as emissões de gases do efeito estufa. Com isso, a busca por rotas alternativas para geração de energia com emissões de CO₂ reduzidas são um desafio.

O gás natural é composto basicamente por metano e está entre os maiores emissores de CO₂ para geração de energia. Geralmente o gás natural é utilizado industrialmente como combustível nos processos de reforma, uma das principais rotas de obtenção de gás de síntese (H₂:CO), pois possuem uma alta eficiência energética. O uso do gás de síntese está relacionado com a síntese de combustíveis líquidos através de Fischer-Tropsch, do inglês “gas to liquid” (GTL).

De fato, o gás natural é uma matéria prima derivada do petróleo atrativa para síntese de produtos químicos e de combustíveis. Porém, os processos de conversão de gás natural em outros produtos químicos estão limitados a altas temperaturas o que gera uma alta deposição de carbono, baixa seletividade e baixos rendimentos. Contudo o gás natural tem como força motriz uma fonte de metano de baixo custo e rica em CO₂.

A tri-reforma surge como alternativa para a produção de gás de síntese, com o uso simultâneo dos principais componentes do gás natural e também considerados gases do efeito estufa o CH₄ e o CO₂. A vantagem da tri-reforma frente a outros processos é a presença de H₂O e O₂ que inibem a formação de carbono. Outra vantagem a ser mencionada é que o O₂ utilizado pode ser proveniente de outros

processos industriais, sem necessidade de purificação. Processos de reforma do metano devem considerar a viabilidade econômica e a aplicação do gás de síntese produzido. Tendo em vista a tri-reforma, é necessário a busca por catalisadores que tenham capacidade de converter, simultaneamente, o metano, o dióxido de carbono e a água em processos com temperatura elevada.

Na literatura, autores citam diferentes suportes e metais utilizados como catalisadores na reação de tri-reforma do metano. Um dos precursores deste processo Song e Pan em 2004, testaram catalisadores de Ni com diferentes suportes (MgO, CeZrO, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂) e avaliaram o comportamento catalítico desses materiais na conversão do metano, buscando compostos ativos na conversão do metano e eficientes na produção de gás de síntese. É necessário que os suportes tenham a capacidade de estocar oxigênio e características básicas, para facilitar a adsorção de CO₂ e, conseqüentemente, serem capazes de convertê-lo, obtendo a desejada razão H₂/CO contribuindo para minimizar a formação de coque.

Com isso, buscando novas rotas de síntese de catalisadores com características adequadas surge, a síntese ionotérmica. Os líquidos iônicos são conhecidos por suas qualidades de não toxicidade, baixas pressões de vapor e podem ser considerados solventes orgânicos. Destaca-se o interesse de produzir materiais utilizando líquidos iônicos como um direcionador de estruturas para facilitar a conversão de metano e CO₂, melhorar a dispersão do Ni e diminuir a formação de carbono na superfície dos materiais na reação de tri-reforma do metano.

ESTRUTURA DA TESE

Esta tese apresenta-se dividida em seis capítulos. O primeiro descreve a relevância do assunto tratado e o embasamento teórico referente às revoluções energéticas sofridas pela sociedade no decorrer dos anos, um levantamento geral sobre hidrogênio, gás natural, conversão do CO₂ e a produção de gás de síntese, incluindo rotas e matéria prima. Por fim, descreve-se as reações envolvidas na tri-reforma, as quais sejam as reformas a vapor, a seco e oxidativa.

O segundo capítulo apresenta a metodologia de síntese dos compostos orgânicos e inorgânicos, as caracterizações e ainda as condições dos testes catalíticos bem como análises pós reação dos materiais envolvidos na tese. No terceiro capítulo está apresentado um levantamento bibliográfico a respeito dos líquidos iônicos e os resultados obtidos a partir das caracterizações.

O quarto capítulo da tese tem como objetivo apresentar os resultados obtidos no desenvolvimento e pesquisa de procedimentos de síntese de zircônia, não usuais para a estabilização a fase tetragonal. Nos resultados é discutida a influência das fases da ZrO₂ na dispersão do níquel e na obtenção de catalisadores Ni/ZrO₂. Por fim, uma avaliação da atividade catalítica dos catalisadores Ni/ZrO₂ na tri-reforma do metano é apresentada.

A seguir, no quinto núcleo, estão apresentados o desenvolvimento e a pesquisa de rotas de síntese de CeO₂, não usuais, com o objetivo de obter diferentes morfologias com diferentes arranjos atômicos, proporcionando diferentes concentrações de vacâncias de oxigênio. Além disso, uma avaliação da influência dos diferentes suportes de CeO₂ na dispersão do níquel e na obtenção de catalisadores Ni/CeO₂ com maior estabilidade térmica é realizada.

Por fim, apresenta-se os resultados dos ensaios de atividade dos catalisadores Ni/CeO₂ na tri-reforma do metano. O capítulo final mostra a contribuição deste estudo a partir de uma comparação dos catalisadores Ni/ZrO₂ e Ni/CeO₂.

CAPÍTULO I

**Estado da arte: aspectos energéticos,
gás de síntese, reforma do metano, tri-
reforma do metano e principais
catalisadores**

“Sim, meus amigos, eu acredito que a água será um dia usada como combustível, que o hidrogénio e o oxigénio que a constituem, utilizados isoladamente ou simultaneamente, fornecerão uma fonte de calor e luz inesgotáveis, de uma intensidade que o carvão não pode ter. Um dia, os porões dos navios a vapor e os tenders das locomotivas, ao invés de carvão, serão abastecidos com estes dois gases comprimidos, que queimarão no *foyers* com uma enorme potência calorífica. Portanto, nada a temer. Enquanto esta terra for habitada, ela fornecerá as necessidades de seus habitantes, e a eles nunca faltará luz ou calor, e nem os recursos dos reinos vegetal, mineral ou animal”

(Júlio Verne, 1874)

1.1. ASPECTOS ENERGÉTICOS

A madeira pode ser considerada a primeira fonte primária de energia do homem, seguido do carvão o qual alavancou a economia mundial destacando-se devido à revolução industrial na Inglaterra, juntamente com o desenvolvimento tecnológico. Hoje vivemos a economia do petróleo, porém a busca pela descarbonização das fontes de energia está em ascensão, na qual se insere a economia do *gás natural*, que é considerada energia ambientalmente mais limpa que a do petróleo.

Alguns autores sugerem que em um futuro próximo o hidrogênio será a nova fonte de energia (ANDREOLI; LINARDI, 2008). A seguir na Figura 1 está demonstrada história tecnológica da sociedade descrita anteriormente.

Figura 1 - Figura ilustrativa das revoluções energéticas.



Combustíveis fósseis são uma fonte finita de energia e com o aumento

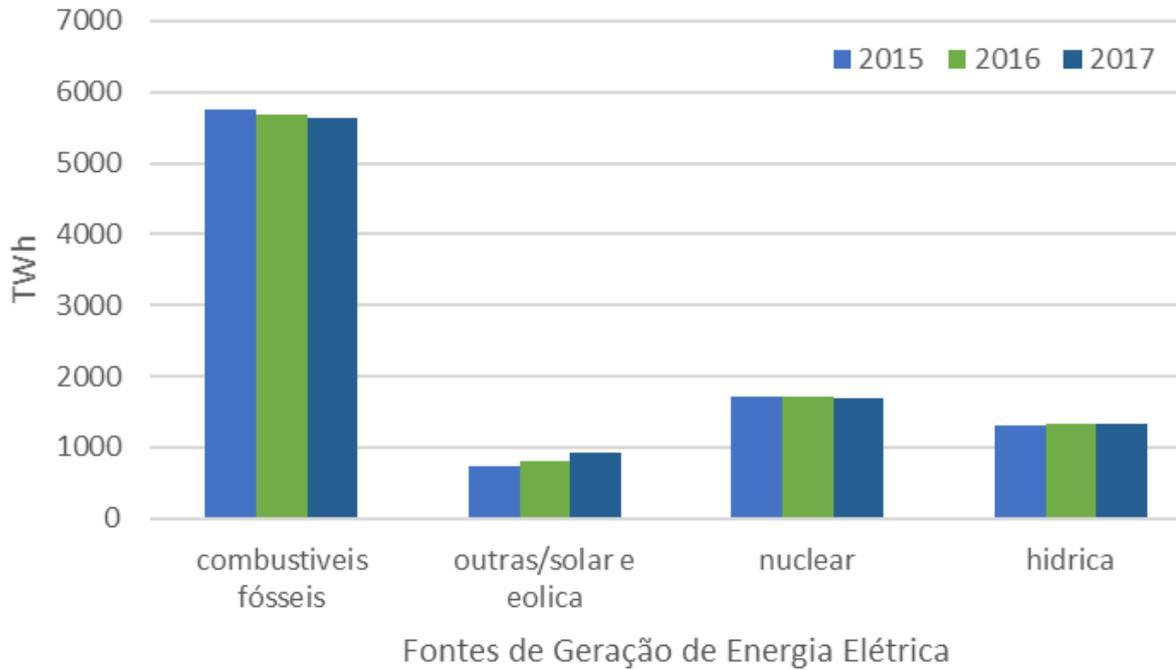
gradual da demanda no mercado mundial, pesquisas de novas fontes passaram a ser uma necessidade (Han – Elsayed, 2015). Projeta-se para a década de 2080 que 90% da energia será proveniente do hidrogênio (ANDREOLI; LINARDI, 2008). O aumento dos problemas ambientais, tais como a poluição da água e do ar, o rompimento da camada de ozônio e o aquecimento global, também levam à busca por combustíveis alternativos (BANG *et al.*, 2016).

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), a produção mundial de energia elétrica em novembro de 2017 foi de 855.8 TWh e apresentou um aumento de 2,4% comparado ao ano anterior. A produção mundial total de energia no ano de 2017 foi de 9594 TWh e constata-se que houve um aumento de 58,2 TWh comparado a 2016. Diante disso, observa-se um aumento gradual na produção de energia. Os dados estatísticos mostram que houve uma redução na produção de energia elétrica a partir de combustíveis fósseis e um aumento de 15,7% totalizando 126,7 TWh de energia produzida a partir de fontes renováveis.

A Figura 2 ilustra o decréscimo na produção de energia a partir de combustíveis fósseis e o aumento na geração de energia a partir de fontes renováveis, como as energias solar e eólica. Atualmente, segundo os dados da IEA de 2017, 59% da quantidade de energia total fornecida mundialmente é oriunda de combustíveis fósseis, isso totaliza 5639,7 TWh, 10% é referente a fontes de energia solar e eólica, 14% é proveniente de recursos hídricos e 17% proveniente de fontes nucleares.

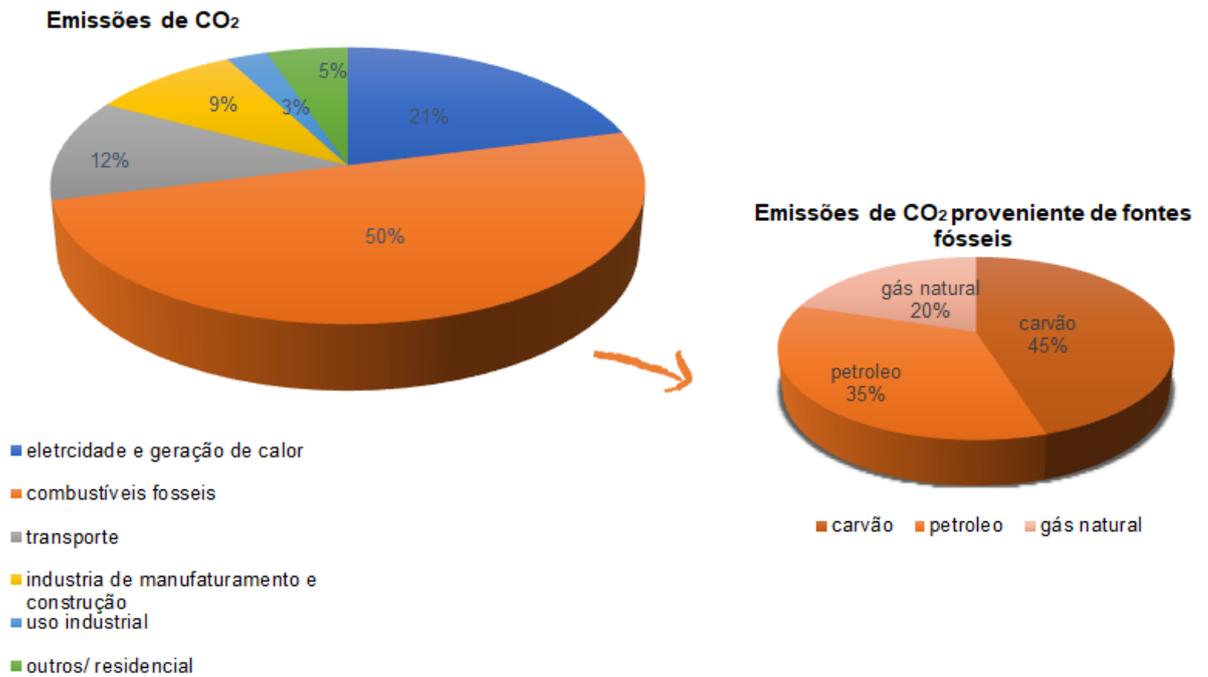
Sabe-se, segundo a IEA que 21% do total das emissões de CO₂ são relativas a geração de energia elétrica. A Figura 3 abaixo mostra o percentual total de CO₂ emitido em 2015 a partir de diversos setores, incluindo geração de energia elétrica, emissões de CO₂ a partir de combustíveis fósseis, os meios de transporte (incluindo rodovias) e demais setores (incluindo residencial).

Figura 2 - Geração mundial de energia



Fonte: Adaptado de <http://www.iea.org/statistics/>

Figura 3 - Emissões de CO₂ de cada fonte



Fonte: Adaptado de <http://www.iea.org/statistics/>, dados de 2015.

Pode-se verificar que a energia produzida no mundo está diretamente ligada a combustíveis fósseis; esses dados comprovam que essa energia é a principal responsável pela geração de CO₂, contribuindo para o aquecimento global e uma série de problemas ambientais (DINCER; ACAR, 2015). Ainda de acordo com a Figura 3, foram produzidos no ano de 2015 um total de 32294 milhões de toneladas de CO₂, sendo que, desse total, estão relacionadas com o gás natural 6437 milhões de toneladas de CO₂.

1.2. GÁS NATURAL

A Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP) relata uma produção de gás natural no Brasil em julho de 2017 de 115 milhões de metros cúbicos por dia (m³/d), superando os dados do ano de 2016. De acordo com a Agência Internacional de Energia o consumo total de gás natural no ano de 2017 foi de 849.759 milhões de metros cúbicos.

O gás natural, segundo o Ministério de Minas e Energia MME, está na quinta posição na matriz energética nacional, e é responsável por 9,3% da oferta primária de energia no Brasil. Como já mencionado anteriormente, o gás natural tem superado a lenha e o carvão vegetal, energia hidráulica e eletricidade, produtos da cana-de-açúcar e petróleo e derivados quando se trata de fins energéticos. A participação do gás natural na produção de energia elétrica no Brasil em 2007 era de 3,3%, sendo que a energia obtida a partir de recursos hídricos no Brasil era responsável por 85%, 4,1% era proveniente de biomassa, seguido de 2,8% do petróleo, 2,5% de fontes nucleares e 1,6% era proveniente do carvão.

O gás natural é muito importante no cenário da energia mundial, podendo ser utilizado em motores a combustão do setor de transportes, na produção de chamas (como substituto ao gás liquefeito de petróleo, GLP), calor e vapor. Considerado como uma matéria prima importante para a produção de uma vasta gama de produtos químicos, pode passar por processos de transformação para dar origem a derivados similares aos do petróleo, porém menos agressivos ao meio

ambiente, a produção de amônia, de metanol e de dimetileter (DME) são exemplos (GARCÍA-VARGAS *et al.*, 2013; TSIPOURIARI; VERYKIOS, 1999).

O gás natural tem grande importância na síntese de combustíveis líquidos através da reação de Fischer-Tropsch. O grande desafio é transformar o gás natural em gás de síntese na proporção exata para o uso na produção desses compostos. A proporção molar de hidrogênio e nitrogênio para produção de amônia é 3:1 e para a produção de DME é necessária uma proporção molar de hidrogênio e monóxido de carbono de 2:1 (ZAGAYNOV *et al.*, 2016). Faz-se necessário o desenvolvimento de processos catalíticos e de catalisadores que contribuam para a conversão de gás natural em gás de síntese.

Segundo a ANP o gás natural é uma substância composta por hidrocarbonetos que permanecem em estado gasoso nas condições atmosféricas normais. É essencialmente composta pelos hidrocarbonetos metano (CH_4), com teores acima de 70%, seguida de etano (C_2H_6) e, em menores proporções, o propano (C_3H_8), usualmente com teores abaixo de 2%. Considerando o aumento no interesse do gás natural e as reservas abundantes, a reforma do metano é considerada uma rota promissora para produção de H_2 . (ANGELI; PILITSIS; LEMONIDOU, 2014; BANG *et al.*, 2016)

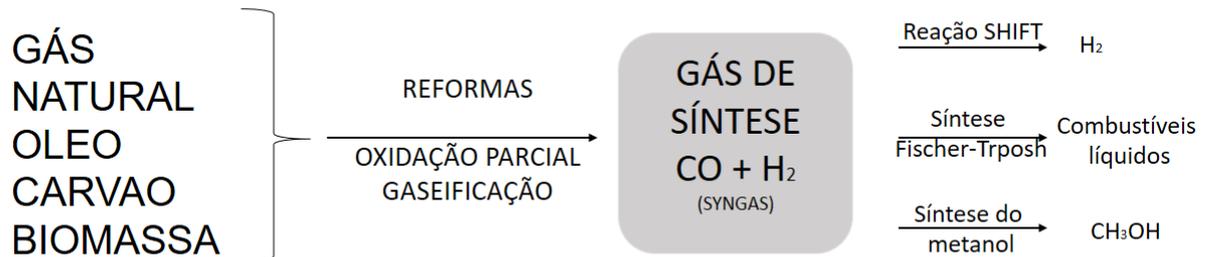
1.3. GAS DE SÍNTESE

O gás de síntese, mistura de H_2 e CO , pode ser obtido a partir de diversas fontes, de hidrocarbonetos como metano (KIM, N. Y. *et al.*, 2015), propano e butano (TAN *et al.*, 2014), de álcoois como etanol (DAN *et al.*, 2015a), metanol (ROY; RAJU; KIM, 2015), de biomassas ou compostos bioderivados como glicerol (PASTOR-PÉREZ *et al.*, 2015), e ainda do gás natural como mencionado anteriormente, o qual tem metano em sua composição (FREITAS, 2012).

As rotas de produção de gás de síntese podem ser classificadas de acordo com o processo empregado. A escolha da melhor forma de obtenção depende da quantidade a ser produzida e do grau de pureza. Para cada rota de obtenção é necessária uma matéria prima. A seguir está ilustrado na Figura 4 um esquema da

produção e principais usos do gás de síntese.

Figura 4 - Esquema das matérias primas e métodos de obtenção do gás de síntese



Nos processos de reforma, o hidrogênio é obtido através do aproveitamento de hidrocarbonetos presentes em combustíveis. A produção de hidrogênio para a geração de energia pode reduzir os teores de emissão de CO₂. O hidrogênio surge como uma das mais promissoras fontes de energia por apresentar caráter não tóxico (BANG *et al.*, 2016; YOO *et al.*, 2015) (HAN, 2015) e alta densidade de energia específica (KIM, D. H.; KIM; BYUN, 2015), sendo considerado como uma tecnologia limpa (FREITAS, 2012- Gonz_alez-Gil, 2015). Desse modo, o hidrogênio pode ser considerado um vetor energético e não uma fonte primária de energia. Tendo em vista a infinita gama de substâncias que possuem o hidrogênio em sua composição, pode-se considerar importante o estudo do desenvolvimento de materiais para obtenção catalítica deste composto, bem como o aprimoramento das rotas.

1.4. CONVERSÃO DE CO₂

A conversão de CO₂ e sua utilização são muito importantes para um desenvolvimento sustentável, tendo em vista que é um dos principais gases responsáveis pelo efeito estufa. O uso do CO₂ está diretamente ligado a sua purificação e para isso a energia consumida é alta, ocasionando uma perda energética das plantas industriais acima de 20% (SONG, CHUNSHAN; PAN, 2004). Com isso surge a necessidade de pesquisas de novas rotas para uma eficaz conversão de CO₂,

sem a etapa de separação.

Existem várias tecnologias para a separação e captura do CO₂ proveniente de gases efluentes, e estas podem ser classificadas como captura pós-combustão, captura pré-combustão e combustão oxicom bustível. Essas tecnologias são baseadas em processos físicos e químicos, incluindo absorção e adsorção, filtração por membranas e sistemas criogênicos (MINUTILLO; PERNA, 2009).

A captura e redução do CO₂ de gases efluentes de plantas de combustíveis fósseis sem pré-separação vem sendo estudada para sua conversão e utilização em processos catalíticos e geração de gás de síntese (SONG, CHUNSHAN, 2001). Entretanto, a captura, a separação, a purificação e o transporte do CO₂ são barreiras econômicas para uma utilização eficiente. (REN *et al.*, 2015).

Considerando os problemas mundiais baseados nas limitações de processos e nas mudanças climáticas causadas pelo CO₂, o interesse por fontes renováveis e fontes “verdes” é crescente. O biogás é uma fonte atrativa, obtido via digestão anaeróbia da biomassa proveniente de diversas fontes. Os maiores constituintes do biogás são CH₄ e CO₂ e devido a esse fato, podem ser processados através de reações de reforma para obtenção de gás de síntese (GOULA *et al.*, 2015; ITALIANO *et al.*, 2015).

A composição do biogás varia de acordo com a composição do substrato de onde foi obtido e é basicamente composto por 50 –75% de CH₄, 25 – 45% de CO₂, 2 – 7% de H₂O, a 20 – 40 °C, 2% de N₂, menos de 1% de H₂ e H₂S com traços de O₂, NH₃, haletos e siloxanos. Com isso, a utilização de biogás como alimentação de reformadores para produção de gás de síntese pode ser considerada uma alternativa sustentável de baixo impacto ambiental (VITA *et al.*, 2014), devido às elevadas quantidades de dois dos gases mais abundantes e responsáveis pelo efeito estufa, metano e dióxido de carbono (MUSTU *et al.*, 2015), estarem disponíveis para a reação.

O biogás é uma fonte renovável e atrativa de carbono e uma maneira de reduzir a emissão de poluentes, porém elevados índices de CO₂, 30-45%, podem inibir a conversão do biogás (RATHOD; BHALE, 2014). A reforma do biogás pode ser considerada bem semelhante à reforma do metano (GOULA *et al.*, 2015). Pode-se

considerar que o estudo da reforma do CH₄ para produção de gás de síntese é crucial para a simulação do gás natural e do biogás.

1.5. TRI-REFORMA DO METANO

A tri-reforma do metano (TRM) utiliza metano e CO₂ sem a necessidade de separação para produzir hidrogênio e gás de síntese (CO/H₂), reduzindo as emissões de CO₂ e o custo da reforma. As reações envolvidas na tri-reforma do metano estão dispostas na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Reações envolvidas na tri-reforma.

	Reação	ΔH° a 25°C kJmol ⁻¹	
Reforma a vapor	$CH_4(g) + H_2O(g) \leftrightarrow CO(g) + 3H_2(g)$	206,3	(1)
Reação de deslocamento gás- água	$CO(g) + H_2O(g) \leftrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$	-41	(2)
Combinação (1) e (2)	$CH_4(g) + 2H_2O(g) \leftrightarrow CO_2(g) + 4H_2(g)$	165	(3)
Decomposição do metano	$CH_4(g) \leftrightarrow C(s) + 2H_2(g)$	74,9	(4)
Reação de Boudouard	$2CO(g) \leftrightarrow C(s) + CO_2(g)$	-172,2	(5)
Reforma a seco	$CH_4(g) + CO_2(g) \leftrightarrow 2CO(g) + 2H_2(g)$	247,3	(6)
Oxidação completa	$CH_4(g) + O_2(g) \leftrightarrow CO_2(g) + 2H_2(g)$	-880	(7)
Oxidação parcial	$CH_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \leftrightarrow CO(g) + 2H_2(g)$	-35,6	(8)
Oxidação do carbono pela H ₂ O	$C(s) + H_2O(g) \leftrightarrow CO(g) + H_2(g)$	131,4	(9)
Oxidação do carbono pelo O ₂	$C(s) + O_2(g) \leftrightarrow CO_2(g)$	-393,7	(10)

A TRM é a combinação de três reações que ocorrem simultaneamente em um único reator, a reforma a vapor, a reforma a seco e a reforma oxidativa. A tri-reforma tem maior eficiência energética do que a reforma a vapor e a seco do metano para a produção de gás de síntese com razão molar H₂:CO na faixa entre 1,5 e 2, que é requerido para a síntese do metanol (FARNIAEI *et al.*, 2014).

Quando o produto principal de interesse é o gás de síntese a baixo custo,

pode-se utilizar a tri reforma do metano. Esta combina reações exotérmicas, a oxidação completa (7) e parcial (8) do metano, com duas reações endotérmicas, a reforma a vapor do metano (1) e a reforma a seco do metano (6). Porém, essas reações combinadas apresentam problemas de transferência de calor e de homogeneidade do leito catalítico, que dificultam a avaliação dos mecanismos de reação.

Fatores críticos como a formação de coque devido à decomposição direta do metano (4) e à reação de Boudouard (5) e o caráter altamente endotérmico das reações de reforma a seco e a vapor podem ser amenizados na presença de O_2 e H_2O (IZQUIERDO et al., 2013). A decomposição térmica do metano em altas temperaturas leva à geração de carbono. A redução de CO em carbono e a reação reversa de oxidação do coque pela H_2O são termicamente dependentes (REDDY et al., 2014).

Suportes básicos podem ser utilizados para minimizar os efeitos de deposição de carbono, pois esta ocorre geralmente em catalisadores com propriedades ácidas (ABDULLAH; ABD GHANI; VO, 2017; JIANG et al., 2007; SHIRAZ; REZAEI; MESHKANI, 2016). A razão H_2/CO do gás reformado pode ser regulada de acordo com a sua aplicação (Vita A. et al., 2014; song & pan, 2004, Lee S. Y. et al., 2014). A tri-reforma requer elevadas temperaturas, devido à natureza endotérmica de suas reações, e essas elevadas temperaturas podem levar à desativação dos catalisadores (ZHAO, X. et al., 2017).

O gás de síntese produzido, geralmente com proporção de 1,5 – 2 $H_2:CO$, pode ser utilizado na reação de Fischer -Tropsch, na síntese do metanol ou na síntese do dimetileter (Artur J. Majewski, Joseph Wood, 2014). As condições reacionais envolvidas na tri-reforma variam. Em 2004 SONG *et al.* obtiveram conversões acima de 97% para o metano e elevadas conversões de CO_2 (em torno de 80%), produzindo gás de síntese nas razões molares requeridas em temperatura de 800 – 850°C. Ainda ressaltaram que as conversões dependem do tipo e da natureza dos catalisadores; García-Vargas *et al.* em 2014 também chegaram a esta mesma conclusão.

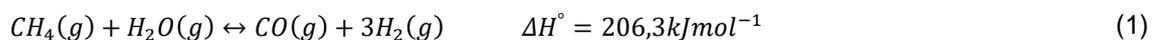
A maior parte dos autores descrevem uma melhor atividade dos catalisadores, resultando em elevadas conversões, em elevadas temperaturas (CHEIN; WANG; YU, 2017; DÍEZ-RAMÍREZ *et al.*, 2016) pois, dependendo dos catalisadores utilizados a tri-reforma só passa ocorrer acima de 750°C (ZOU, H. *et al.*, 2016). Porém, as conversões de CH₄ e CO₂ estão diretamente relacionadas à razão molar da alimentação (GARCÍA-VARGAS *et al.*, 2013).

Fica evidenciado, a partir dos dados disponíveis na literatura, que a produção de hidrogênio e de gás de síntese varia significativamente de acordo com as condições operacionais, como pressão, temperatura, razão de reagentes na alimentação e catalisadores utilizados. A seguir estão descritas as principais reações envolvidas na tri-reforma, separadamente.

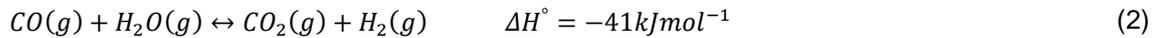
1.5.1. REFORMA A VAPOR

A reforma a vapor do metano (SRM, do inglês steam reforming of methane), é a tecnologia mais antiga e é a rota mais viável para converter CH₄ em H₂ (LEVALLEY; RICHARD; FAN, 2014) CAO C. *et al.*, 2015). O gás natural (basicamente CH₄) é preferencialmente utilizado como matéria prima devido à alta razão H/C. As reações de reforma a vapor são basicamente endotérmicas e geralmente ocorrem com excesso de vapor para diminuir a formação de coque. A proporção de vapor utilizada normalmente é de 2,5 - 3,0 em relação ao carbono (ANGELI; PILITSIS; LEMONIDOU, 2014). O catalisador utilizado industrialmente na reforma a vapor do metano é Ni/Al₂O₃ (PALMA *et al.*, 2015).

Na reforma a vapor não é necessário a injeção de O₂, produz proporções de H₂/CO próximas de 3 (FREITAS; GUIRARDELLO, 2014), sendo utilizada para a produção de H₂ (ANGELI; PILITSIS; LEMONIDOU, 2014) (Angeli *et al.*, 2014). Existem catalisadores à base de metais nobres capazes de converter CH₄ em temperaturas abaixo de 550°C (ANGELI *et al.*, 2013). A reação da *reforma a vapor* do metano é dada pela Equação 1:



Quando o H₂ é o produto de interesse, o gás de síntese é direcionado para o reator onde ocorre a reação de deslocamento gás-água (2), (WGS, do inglês water-gas shift) onde o CO reage com vapor para produzir o H₂ adicional e CO₂, como demonstra-se abaixo:



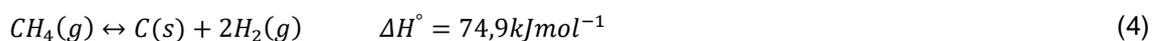
O caráter endotérmico da reforma a vapor implica em baixa eficiência energética, alto custo operacional e emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa (ANGELI *et al.*, 2016).

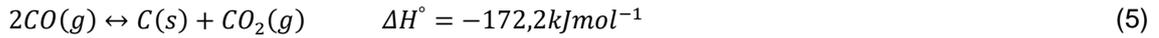
A conversão completa do CO em CO₂ em temperaturas elevadas é impossível devido às limitações termodinâmicas (LEVALLEY; RICHARD; FAN, 2015). Quando a reforma a vapor e a WGS ocorrem simultaneamente ocorre a combinação das duas reações (3), da seguinte maneira (FARSHCHI *et al.*, 2015; NAWFAL; ABOUKAI, 2014):



Para que a reação de reforma a vapor ocorra simultaneamente com a reação *shift* é necessário encontrar um catalisador adequado ambas as reações, sendo que este deve ser estável em baixas temperaturas e baixas razões carbono:vapor, pois, a reação WGS não é favorecida em temperaturas elevadas (ANGELI *et al.*, 2016; LEVALLEY; RICHARD; FAN, 2015).

Reações indesejadas acompanham a reforma do metano, como a decomposição direta do metano (4) e a reação de Boudouard (5), que levam à formação de carbono residual (KHANI; SHARIATINIA; BAHADORAN, 2016) (Lee S. Y. *et al.*, 2014). Essas reações são termodinamicamente favoráveis nas condições da reação (NAKHAEI POUR; MOUSAVI, 2015).



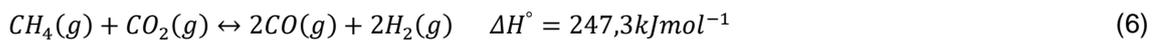


Pode-se ressaltar que uma alta acidez superficial favorece as reações indesejadas.

1.5.2. REFORMA A SECO

Reforma a seco do metano, do inglês dry reforming of methane (DRM), surge como processo de reforma alternativo para produção de gás de síntese. Neste caso, busca-se a ativação do CO₂ e sua transformação em produtos úteis. Este processo têm ganhado cada vez mais destaques nos últimos anos devido aos problemas ambientais relacionados ao CO₂ (ELSAYED *et al.*, 2015).

O interesse industrial da reforma a seco do metano está relacionado com as baixas razões H₂/CO no gás produzido, composição esta interessante na síntese de compostos oxigenados (HOU *et al.*, 2003). A reforma a seco é representada na equação (6), a seguir (García-Vargas J. M., et al. 2014):



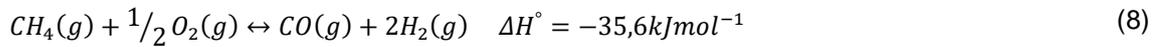
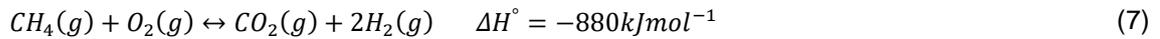
Dois problemas de extrema relevância fazem com que ocorram dificuldades em sua implementação na indústria. O primeiro é a formação de coque, que desativa o catalisador facilmente e o segundo é a alta demanda de energia, devido ao caráter endotérmico da reação (SHIRAZ; REZAEI; MESHKANI, 2016; THEOFANIDIS *et al.*, 2016).

Assim como na reforma a vapor, reações referentes à formação de coque (equações 4 e 5) podem ocorrer. Devido a isso, uma variedade de suportes catalíticos têm sido utilizados para tentar amenizar estes problemas.

1.5.3. REFORMA OXIDATIVA

A oxidação parcial do metano (Equação 8), (POM, do inglês partial oxidation of methane, surge como alternativa para a reforma a vapor. É uma reação

exotérmica que produz razões molares de H_2/CO próximas a 2 (FREITAS; GUIRARDELLO, 2014), o que pode ser considerado adequado para as sínteses de Fischer-Tropsch. As reações descritas abaixo são referentes às reformas oxidativas:



A equações 7 refere-se à oxidação total do metano e a 8 à oxidação parcial do metano. As desvantagens relacionadas a estas reações são o risco de explosão devido ao contato do metano com o oxigênio puro alimentado na reação em altas temperaturas e o fato dos catalisadores serem facilmente desativados, assim como na reforma a seco do metano (ZAGAYNOV *et al.*, 2016).

1.6. CATALISADORES UTILIZADOS EM PROCESSOS DE REFORMA

A maior parte das publicações estão voltadas para o aprimoramento de catalisadores e também das condições reacionais. Porém, não há progressos significativos no aprimoramento de catalisadores industriais existentes, o que sugere que há a possibilidade do uso de novos materiais para a tri-reforma (SCHMAL; TONIOLO; KOZONOE, 2018).

Como comentado anteriormente, o principal problema relacionado à reforma é a deposição de carbono na superfície do material e as necessárias elevadas temperaturas, o que causa sua desativação. Os catalisadores utilizados nas reformas de metano devem apresentar, como características desejáveis, alta atividade e estabilidade térmica, além de boa resistência mecânica.

Os catalisadores metálicos que são ativos para a reforma do metano são os do grupo VIII da tabela periódica, entre os quais o Ni é o mais utilizado (Angeli *et al.*, Chao *et al.* 2015). Este possui uma excelente capacidade de quebra de ligações C-C, C-H e O-H, com capacidade de catalisar reações de reforma não só do metano

(SPRUNG *et al.*, 2015) mas também de combustíveis como o n-decano (JIAO *et al.*, 2015, 2016), do etanol e do glicerol (SHAO *et al.*, 2014)

Os metais nobres como Ru, Rh, Pt e Pd são considerados caros para operações comerciais ou industriais (Angeli *et al.* 2014, Zhang Y. *et al.* 2015), porém têm maior resistência à formação de carbono. Pequenas quantidades de Pt adicionadas por impregnação a catalisadores de Ni/MgAl₂O₄ promoveram um aumento na área superficial e na conversão do metano a partir da reforma a vapor (FOLETTO; ALVES; JAHN, 2006). Os catalisadores como Rh-suportado possuem uma alta eficiência para reações de combustão exotérmica e reforma endotérmica (Cao C. *et al.*, 2015).

Existem alguns estudos que mostram que hidrotalcitas contendo Mg aplicadas como suporte apresentam efeitos benéficos, como a diminuição da quantidade de coque depositado. Isso ocorre devido à baixa densidade de sítios ácidos, pois são suportes com características básicas. Esses suportes têm sido considerados ativos e estáveis na reforma do metano e já vem sendo utilizados em processos catalíticos há mais de 60 anos (Kim N. Y. *et al.*, 2015, Homs D. *et al.*, 2014).

Tsoukalou A. *et al.* em 2016 avaliaram catalisadores bimetálicos utilizando perovskita (LaNi_{0.8}Mo_{0.2}O₃) como suporte na reação de reforma a seco do metano. Os autores observaram que os catalisadores contendo Ni-Co foram ativos e resistentes à formação de coque, enquanto os catalisadores com Ni-Fe não apresentaram atividade. Alguns metais possuem alguns inconvenientes, por exemplo, o ferro é facilmente oxidado, o cobalto não resiste às pressões parciais do vapor, porém ambos apresentam alta atividade catalítica na reforma a vapor do metano (Homs D. *et al.*, 2014).

Os suportes têm a função de promover a mobilidade do oxigênio, melhorando a redutibilidade do catalisador; como a mobilidade do oxigênio reduz a decomposição do carbono, o oxigênio da estrutura do suporte é explorado para oxidar o coque depositado na superfície do catalisador (Palma V. *et al.*, 2015). Os suportes são geralmente cerâmicos ou óxidos estáveis. Geralmente são utilizados aluminatos de cálcio e de magnésio, magnésia e α -alumina (Angeli S. D. *et al.* 2014). Os suportes

como a alumina não são muito eficientes na dissociação da água em grupos H e OH. Devido a esse motivo, são utilizados apenas em reformas com temperaturas elevadas (Angeli S. D. et al., 2016).

A mistura de óxidos redutíveis como CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ são consideradas boas para a reforma do metano a baixas temperaturas devido à mobilidade das espécies com oxigênio na superfície que ativam o mecanismo redox. Catalisadores com CeO_2 como suporte minimizam a formação do coque (Palma V. et al., 2015).

A zircônia tem sido descrita como um suporte promissor na reforma do metano, visto que ela acumula água em sua superfície e forma grupos OH a 500°C . Quando adiciona-se La em $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ a capacidade de armazenar oxigênio é melhorada, aumenta a resistência para formação de carbono e ainda a estabilidade do catalisador (Angeli S. D. et al., 2015; Angeli S. D. et al., 2016). Suportes com características redox como céria suportada ou mistura de óxidos com Ni ativo disperso são geralmente empregados para reduzir a desativação e a deposição de carbono na superfície catalítica (PEYMANI; ALAVI; REZAEI, 2016a).

Existem estudos que comprovam que $\text{NiO/ZrO}_2\text{/MgO}$ promovem a adsorção de CO_2 e H_2O , o que leva a um aumento na conversão do CO_2 . Ainda foi descrito que $\text{Ni/Mg}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ e $\text{Ni/Mg}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}$ com interações metal-suporte moderadas têm habilidade de serem reduzidos e contribuir para a estabilidade do catalisador e ainda que interações de Ni com SiC podem contribuir para a inibição da desativação (Pino L. et al., 2014; Pino L. et al., 2011). Suportes como a céria, a zircônia, o dióxido de titânio e alguns óxidos mistos como a céria-zirconia, céria-lantânio, têm capacidade de estocagem de O_2 , contribuem para a redução da deposição de carbono e, ao mesmo tempo, aumentam a atividade dos catalisadores (VITA *et al.*, 2014).

A alumina é um dos suportes mais populares e vastamente empregados industrialmente devido ao baixo custo, boas propriedades estruturais e alta área superficial (PEYMANI; ALAVI; REZAEI, 2016b). De todos os sistemas catalíticos, o Ni-alumina é o que tem sido mais empregado nas reações de reforma a vapor devido à

atividade catalítica na quebra de ligações C – C e ao preço competitivo (SONG, J. H. *et al.*, 2016). Segundo Lee S. Y. *et al.*, pode-se considerar que K e TiO₂ são resistentes ao enxofre; o K tem sido considerado bom em prevenir a desativação de catalisadores, porém, em temperaturas elevadas pode ocorrer a perda e desativação do mesmo. Quando são adicionados K e TiO₂ a catalisadores convencionais como Ni-Al₂O₃, é possível manter a estabilidade e atividade sem a perda de K durante um longo período de tempo.

Devem ser feitas considerações a respeito da alumina. A primeira é com relação à falta de estabilidade térmica, pois ocorre a sinterização dos metais suportados sobre ela; a segunda é que pode acontecer a desativação do catalisador, tendo em vista que há deposição de carbono nos sítios ativos (JIAO *et al.*, 2016).

Em resumo, catalisadores apropriados para a tri-reforma do metano devem apresentar uma alta eficiência em converter CO₂ na presença de água e oxigênio. Catalisadores com resistência à formação de coque principalmente devido ao CO₂, devem ser aprimorados com relação à estrutura e composição. É necessário que os compostos tenham uma baixa concentração de sítios de Lewis, uma alta interação metal-suporte, alta capacidade de estocagem de oxigênio e ainda capacidade de estocagem de CO₂ na superfície dos catalisadores (PINO *et al.*, 2011).

Atualmente, as atenções estão voltadas para o aprimoramento de catalisadores com Ni, principalmente em torno do tamanho das partículas. Um decréscimo no tamanho das partículas de metais nobres e também de Ni leva a uma melhora na atividade dos catalisadores aplicados na reforma para uma faixa de temperatura de 500 a 600 °C e limita a formação de coque (BAUDOUIN *et al.*, 2013). Na tri-reforma do metano, alterando os métodos de preparação, pode-se obter catalisadores mais ativos, com conversões mais elevadas para uma mesma condição reacional (SONG, CHUNSHAN *et al.*, 2004).

É necessário o uso de técnicas inovadoras para aprimorar a estabilidade térmica dos materiais e diminuir o caráter ácido de alguns desses suportes.

1.7. OBJETIVOS DA TESE

O objetivo geral desta tese é estudar a tri-reforma do metano e avaliar a relevância de sítios básicos, vacâncias de oxigênio bem como o tamanho médio de cristalito na reação.

Objetivos específicos:

- ✓ Alterar as propriedades de suportes que já são utilizados em reações de reforma, ZrO_2 e CeO_2 , utilizando líquidos iônicos;
- ✓ Verificar a influência dos polimorfos de zircônia na fase ativa do catalisador;
- ✓ Diminuir a densidade de sítios ácidos da ZrO_2 ;
- ✓ Aumentar as vacâncias de oxigênio em catalisadores Ni/CeO_2 em condições reacionais;
- ✓ Aumentar a resistência à formação de coque de ambos os catalisadores, Ni/ZrO_2 e Ni/CeO_2

CAPÍTULO II
METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os ensaios planejados para atingir o objetivo desta tese compreenderam a preparação dos líquidos iônicos, a síntese dos suportes ZrO_2 e CeO_2 e ainda a síntese dos catalisadores a base de níquel. Compreenderam também o estudo destes materiais por técnicas de caracterização ex-situ, antes e após o uso na reação de tri-reforma do metano (TRM); e o estudo dos materiais em condições operacionais, correlacionando com a atividade catalítica. Neste capítulo são descritas as rotas de síntese dos materiais, os diversos métodos de caracterização térmicos, espectroscópicos, de espalhamento, e de microscopias, além da configuração e parâmetros para medidas de atividade e estabilidade catalíticas.

2.1. LÍQUIDOS IÔNICOS

2.1.1. MATERIAIS

Na Tabela 2 estão apresentados os reagentes utilizados na síntese dos líquidos iônicos:

Tabela 2 - Lista dos reagentes utilizados

REAGENTES	FABRICANTE
1-bromohexadecano – 97%	Sigma - Aldrich
1-metilimidazol – 99%	Sigma - Aldrich
1-vinilimidazole – 99%	Sigma - Aldrich
Acetato de etila – 99,5%	Synth

2.1.2. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos necessários para a síntese dos suportes, o brometo de 1-hexadecil-3-metilimidazol ($[C_{16}MIM][Br^-]$) e o brometo de 1-hexadecil-3-vinilimidazol ($[C_{16}VIM][Br^-]$), foram preparados através da reação de quaternização entre o brometo de hexadecila (1-bromohexadecano, Aldrich) e o imidazol correspondente (1-metilimidazole e 1-vinilimidazole, Aldrich).

Foram misturados 0,231 mols de 1-metilimidazol com 0,231 mols de 1-bromohexadecano. Em seguida 10 % de excesso de acetato de etila em relação ao

volume reacional total foi adicionado ao sistema. As reações foram conduzidas em autoclave de teflon encamisadas com aço inox, em regime isotérmico e estático.

Para evitar reações de oxidação, as quais provocam o amarelamento do produto, antes do fechamento da autoclave foi injetado nitrogênio gasoso por um período de 3 min. O mesmo procedimento foi adotado para o 1-vinilimidazol, porém nesta quartenização foi adicionado 20% em excesso do solvente com relação ao volume reacional total.

A temperatura de síntese foi mantida em 50°C para o 1-metilimidazol e a 40°C para o 1-vinilimidazol, por um período de 48 h; posteriormente, a amostra foi deixada por um dia a temperatura ambiente. Após o descanso, as partículas foram lavadas com 100 ml de acetato de etila, com o auxílio de uma bomba de vácuo, e secas a temperatura ambiente.

2.1.3. CARACTERIZAÇÕES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

As análises de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram efetuadas em um espectrômetro Shimadzu IR-Prestige-21. Foram preparadas pastilhas de KBr com 10 mg de amostra para 300 mg de KBr. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Ainda foram realizadas análises elementares de carbono, nitrogênio e nitrogênio (CHN), e espectroscopia de ressonância magnética nuclear com espectros de ^{13}C e ^1H (RMN) obtidos através de um espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz), registrados em DMSO como solvente, a temperatura de 25°C para verificar a formação dos líquidos iônicos. Para verificar as mudanças de fases do material foram realizadas as análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise térmica diferencial (ATD).

2.2. SÍNTESE DOS SUPORTES E CATALISADORES

2.2.1 MATERIAIS

Na Tabela 15 são apresentados os reagentes utilizados na síntese dos dos suportes de ZrO_2 e de CeO_2 e nos catalisadores:

Tabela 3 - Lista dos reagentes utilizados

REAGENTES	FABRICANTE
Sal precursor do ZrO_2 : Nitrato de zirconila hidratado – 99%	Sigma - Aldrich
Sal precursor do CeO_2 : Nitrato de cério amônio – 99%	Mallinckrodt chemicals
HidrÓxido de amônio – 27%	Synth
Nitrato de níquel – 97%	Fluka
Etanol – 99%	Synth

2.2.2 SÍNTESES DOS SUPORTES

2.3.1.1. HIDROTÉRMICA

Os suportes foram sintetizados utilizando 1 mol de sal precursor, 12,5 mols de hidróxido de amônio 28% e 174 mols de água destilada; a proporção molar de líquido iônico utilizada foi de 0,4 e 1 mol. Neste procedimento, o líquido iônico selecionado foi diluído em água destilada em agitação a 37°C por 30 minutos.

Posteriormente, foi adicionado o hidróxido de amônio e a seguir foi adicionado o sal precursor, lentamente. A solução foi deixada sob agitação por 2 horas e transferida para as autoclaves de aço inox com copos de teflon para ser submetida ao tratamento térmico a 120 °C em estufa por 6 horas.

Ao término do tratamento térmico, as autoclaves foram resfriadas a temperatura ambiente. O precipitado foi coletado, centrifugado e lavado com água e etanol e por fim seco em estufa a 50 °C por 24 horas. A etapa final foi a etapa de calcinação a 600°C.

O procedimento descrito anteriormente também foi realizado sem a adição dos líquidos iônicos, sendo chamado de **síntese hidrotérmica convencional**. Já a síntese utilizando líquido iônico foi intitulada **síntese ionotérmica**.

2.3.1.2. SÍNTESE VIA PRECIPITAÇÃO

Na síntese por precipitação, a mesma metodologia adotada para a síntese hidrotérmica e mesma proporção estequiométrica foram empregadas, porém após a completa dissolução do sal precursor o pH foi ajustado para 12 com hidróxido de amônio.

A solução foi agitada por 2 horas para envelhecimento do material. Após esse tempo, os precipitados formados foram centrifugados e posteriormente lavados com água destilada e etanol, seguido do procedimento de secagem a 50°C por 24 horas e de calcinação a 600 °C para a formação do suporte. Esta etapa foi realizada também sem a adição do líquido iônico, sendo esta chamada de **precipitação convencional**, enquanto a síntese com líquido iônico é chamada de **iono-precipitação**.

2.2.3 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação com um teor de 5% m/m de níquel. Uma solução precursora de níquel foi preparada utilizando 0,26075 g de nitrato de níquel em 50 mL de etanol. Essa solução foi deixada sob agitação por 30 minutos em seguida foi dispersado 1 g de suporte calcinado na solução e deixado sob agitação por duas horas.

Com o auxílio de uma bomba de vácuo e de um rotaevaporador o etanol foi evaporado a 60 °C até sua completa remoção e secagem das partículas. Por fim o material foi coletado e calcinado a 900 °C, tendo em vista que a reação na qual foi empregado chegou até 850 °C. Na Tabela 16 a seguir está descrita a nomenclatura adotada para os materiais:

Tabela 4 - Materiais sintetizados.

Materiais		Síntese	Calcinação (°C)	Líquido iônico utilizado	[Zr]:[Li]
SUPORTES ZrO ₂	ZH	Hidrotérmica	600		-
	Z0.2H			[C ₁₆ MIM][Br ⁻]	1:0,2
	Z0.4H				1:0,4
	Z1H				1:1
	Z10H				1:10
	ZV04H			[C ₁₆ VIM][Br ⁻]	1:0,4
	ZP	Precipitação		[C ₁₆ MIM][Br ⁻]	-
	Z0.4P				1:0,4
CATALISADORES Ni/ZrO ₂	NiZH	Hidrotérmica	900	[C ₁₆ MIM][Br ⁻]	-
	NiZ0.2H				1:0,2
	NiZ0.4H				1:0,4
	NiZ1H				1:1
	NiZ10H				1:10
	NiZV04H			[C ₁₆ VIM][Br ⁻]	1:0,4
	NiZP	Precipitação		[C ₁₆ MIM][Br ⁻]	-
	NiZ0.4P				1:0,4
SUPORTES CeO ₂	CH	Hidrotérmica	600		-
	C0.4H			[C ₁₆ MIM][Br ⁻]	1:0,4
	C1H				1:1
	CP	Precipitação		-	-
	C0.4P			[C ₁₆ MIM][Br ⁻]	1:0,4
CATALISADORES Ni/CeO ₂	NiCH	Hidrotérmica	900	-	-
	NiC0.4H			[C ₁₆ MIM][Br ⁻]	1:0,4
	NiC1H				1:1
	NiCP	Precipitação		-	-
	NiC0.4P			[C ₁₆ MIM][Br ⁻]	1:0,4

2.2.4 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

Os ensaios de difração de raios X (DRX) foram conduzidos em um difratômetro Rigaku Miniflex com radiação Cu α , na região de 10° até 90°. Os tamanhos médios de cristalito dos suportes e dos catalisadores foram estimados a partir da equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{k \times \lambda}{\beta_{hkl} \times \cos\theta_{hkl}} \quad (11)$$

Onde D_{hkl} é o tamanho médio de cristalito perpendicular à normal do plano (hkl), k é a constante de correção (0,9), β_{hkl} é a largura a meia altura do pico(hkl) de maior intensidade e λ é o comprimento de onda do raio X, 0,1541 nm para CuK α . Sabe-se que a melhor maneira de fazer esta estimativa do tamanho das partículas é utilizando caracterizações microscópicas, porém devido as propriedades das partículas e o tipo de microscópio disponível para análise, não foi possível fazer uma estimativa. A melhor maneira para fins comparativos que encontramos foi a DRX, onde comparamos os tamanhos médios de cristalitos. Deve-se salientar que esta comparação foi possível pois, utilizamos o mesmo difratômetro para todos os materiais.

A quantidade das fases tetragonal e monoclinica da ZrO₂ foram estimadas calculando-se as áreas características referentes aos picos $2\theta = 28^\circ$ e 31° relativos aos planos ($11\bar{1}$) e (111) para a fase monoclinica e $2\theta = 30^\circ$ para a fase tetragonal, cujo o pico é referente ao plano (111).

O percentual referente a cada fase foi calculado a partir da área Gausseana $h \times w$ onde, h e w são a altura e largura a meia altura obtidas a partir dos difratogramas, sendo:

$$\%_{monoclinica} = \frac{\sum(h \times w)_{monoclinica}}{\sum(h \times w)_{monoclinica \ e \ tetragonal}} \quad (12)$$

$$\%_{tetragonal} = \frac{\sum(h \times w)_{tetragonal}}{\sum(h \times w)_{monoclinica \ e \ tetragonal}} \quad (13)$$

A área superficial e o volume de poros foram analisados através da adsorção-dessorção de N_2 utilizando o equipamento Micromeritics ASAP (2020) e os métodos BET e BJH. A amostra foi colocada em um porta-amostra onde foi tratada a vácuo, a temperatura de 250 °C, para desgaseificação.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada como técnica para avaliar tamanho, formato e arranjo cristalino dos suportes. A técnica é de particular importância, frente a outros métodos, porque permite atualmente a visualização direta das partículas (espaço real), além de possibilitar a obtenção de uma distribuição de tamanhos de partícula, diferentemente de outras.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada com a finalidade de se determinar a morfologia dos catalisadores. Juntamente com o MEV foi empregada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) para um mapeamento elementar da superfície do catalisador, podendo-se observar como os átomos metálicos estão distribuídos sobre a superfície da amostra. Com isso, se obteve-se uma análise semi-quantitativa dos elementos presente no catalisador.

As amostras de zircônia foram dispersas em isopropanol e sonicadas por 1h. Em seguida, o sobrenadante foi depositado em porta amostra e deixado em dessecador por 12 h. Após este tempo, esse foi levado para metalização com ouro. As análises para as amostras de ZrO_2 e Ni/ZrO_2 foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura FEG/EDS, operando a 15 kV e instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da UFSCar.

Para as amostras de CeO_2 as análises de MEV/EDS foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura EDX LINK ANALYTICAL (Isis System Series 300), no IQSC – USP, as amostras foram recobertas com 6 nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC Liechtenstein). Já para as amostras de Ni/CeO_2 as análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura Inspect/EDS, operando a 15 kV e instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da UFSCar. Calculou-se a partir de um conjunto de dados de 5 pontos obtidos a partir

do MEV/EDS o desvio padrão (σ). Esse valor representa a "dispersão" dos pontos e é calculado através da fórmula:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(X - \mu)^2}{N - 1}} \quad (14)$$

Onde $\mu = \frac{\sum X}{N}$ é a média de em relação a cada pontos X_i e N é o total de pontos (população). Já o erro padrão (SE) representa o quanto a média da amostra se aproxima da média da população. Quanto maior for o tamanho da amostra, menor será o erro padrão, e mais perto os valores das duas médias estarão um do outro.

$$SE = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (15)$$

As redutibilidades dos catalisadores foram avaliadas através da redução a temperatura programada (RTP) no equipamento Micromeritics, Auto Chem II 2920. Inicialmente 100 mg de amostra foram aquecidos a 200°C sob fluxo de 30mLmin⁻¹ de N₂, para limpeza. Logo após a análise de RTP foi realizada na faixa de 40 até 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de 5%H₂/N₂. O consumo de H₂ foi medido com um detector de condutividade térmica (DTP) previamente calibrado.

Para obter informações a respeito das características ácidas dos catalisadores, foi realizada a quimissorção de NH₃, seguida de dessorção a temperatura programada (DTP-NH₃). A técnica foi conduzida no equipamento Micromeritics AutoChem 2950 HP, onde a quantidade de amônia dessorvida foi mensurada a partir de um detector de condutividade térmica (TCD). A amostra foi pré-tratada a 200°C em atmosfera inerte (He - 20 mL/min) por uma hora para limpar a superfície. Foram utilizados 100 mg de amostra por análise. Após resfriar as amostras até 100°C, a superfície foi saturada com amônia por 20 minutos. em seguida, as amostras foram submetidas a um tratamento com fluxo de He por 30 minutos para a retirada da amônia fisissorvida. No teste de DTP-NH₃ os materiais foram aquecidos a 10°C/min de 100°C até 800°C e, ao atingir 800 °C, foram mantidas nessa temperatura por 30 minutos. A dessorção de amônia foi quantificada através de TCD.

Para obter informações a respeito das características básicas dos catalisadores foi realizada a dessorção de CO₂ a temperatura programada (DTP-CO₂), a técnica foi conduzida no equipamento Micromeritics AutoChem 2950 HP. A amostra foi pré-tratada a 200°C em atmosfera inerte (He - 20 mL/min) por uma hora para limpar a superfície. Foram utilizados 80 mg de amostra por análise, previamente reduzidas com H₂. Após resfriar as amostras, foi adicionado CO₂ (30 mL/min) durante 20 minutos na temperatura 50°C. Este foi em seguida purgado com He por meia hora. Em seguida, deu-se início ao DTP-CO₂ com aquecimento a uma velocidade de 10°C/min, de 50°C até 800°C, sob fluxo de 25ml/min de He.

Também foram realizadas análises de FTIR para os suportes e para os catalisadores, antes e após a calcinação. Além disso, a mesma técnica foi empregada com adsorção de molécula de piridina para verificar a acidez dos materiais, avaliando os tipos de sítios ácidos oriundos das diferentes rotas de síntese. Para a caracterização dos sítios ácidos de Lewis e Bronsted foi utilizada a diferença entre os espectros de infravermelho dos catalisadores com e sem adsorção de piridina. Os espectros de infravermelho foram obtidos na frequência de 4000 – 400 cm⁻¹.

Os experimentos *in situ* de XANES para as amostras de Ni/ZrO₂ foram realizados na linha de luz XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP. Para as medidas de H₂-XANES, durante redução com H₂, pastilhas de 60 mg dos catalisadores e 60mg de nitreto de boro foram colocadas em um reator de quartzo e aquecidas da temperatura ambiente a 500°C, a uma taxa de 5°Cmin⁻¹, e permaneceram por 30 minutos nesta temperatura. Os espectros foram obtidos na borda de absorção K do Ni (8333 eV) em modo dispersivo. A detecção foi realizada com CCD e a calibração de pixel para energia foi realizada com espectros de referências de Ni metálico.

Os experimentos *in situ* de XANES para as amostras de Ni/CeO₂ foram realizados na linha de luz DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP. Para as medidas de H₂-XANES, durante redução com H₂, pastilhas de 40 mg dos catalisadores e 45 mg de nitreto de boro foram colocadas em um reator de quartzo e foram aquecidas da temperatura ambiente a 500°C, a uma taxa de 10°Cmin⁻¹, e permaneceram por 30 minutos nesta temperatura. Os espectros foram

obtidos na borda de absorção K do Ni (8333 eV) em modo dispersivo. A detecção foi realizada com CCD e a calibração de pixel para energia foi realizada com espectros de referências de Ni metálico.

Além disso, após a redução dos catalisadores Ni/CeO₂ empregou-se a técnica de espectroscopia de fotoemissão por raios X (XPS) a fim de avaliar o estado eletrônico dos catalisadores no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Os catalisadores foram reduzidos nas mesmas condições dos experimentos de XANES. Foi utilizado um espectrofotômetro SPECSLAB II (Phoibos-Hsa 3500 150, 9 channeltrons) SPECS, com um monocromador de AlK α (E = 1486.6 eV) operando em 15 kV, passo de energia (E_{pass}) = 40 eV, 0.2 eV passo de energia com aquisição de 1 ponto por segundo. As amostras foram colocadas em uma pré-câmara de aço e deixadas sob vácuo por 8 horas. A pressão residual na câmara de análise foi de aproximadamente 1×10^{-9} Torr. As vacâncias de oxigênio presentes nos catalisadores foram estimadas a partir da deconvolução do pico de O (1s) em três condições espectrais. Os percentuais de cada espécie diferente de oxigênio foram obtidos a partir de um fit através de uma Gaussiana a partir do software CasaXPS.

A quantidade de carbono formada durante a tri-reforma foi avaliada a partir da análise termogravimétrica (ATG) em atmosfera oxidante. A análise térmica diferencial (ATD) foi também empregada. As curvas TG foram obtidas utilizando-se o equipamento TGA-50 da Shimadzu. Foram utilizadas aproximadamente 5 mg de amostra, atmosfera oxidante e vazão de ar de 100 ml/min. O intervalo de temperaturas de análise foi de 30 a 900 °C.

2.2.5 TESTES CATALÍTICOS

A tri-reforma do metano foi conduzida em um reator de leito fixo em temperaturas de 700 a 850 °C. Antes da reação, todos os catalisadores foram reduzidos a 600 °C com um fluxo de 30 mL/min de H₂ por 2 horas. Foram utilizados 200 mg de catalisador nos testes catalíticos, sendo a velocidade espacial do gás igual a 48000 mL/g.h, com razão molar CH₄:CO₂:H₂O:O₂ de alimentação de reagentes de 1:0,33:0,33:0,16. Os produtos de reação foram analisados utilizando cromatografia

em fase gasosa, com auxílio de detectores TCD e duas colunas, uma Molecular para análise de H₂ e uma PoraPack para análise de CH₄, CO₂, H₂O e CO. As conversões do metano (x_{CH_4}) e CO₂ (x_{CO_2}), a razão molar $\frac{H_2}{CO}$, e os rendimento a hidrogênio (y_{H_2}) e a CO (y_{CO}), foram calculados a partir das equações a seguir.

$$x_{CH_4} = \left(\frac{F_{CH_4}^i - F_{CH_4}^f}{F_{CH_4}^i} \right) \times 100 \quad (16)$$

$$x_{CO_2} = \left(\frac{F_{CO_2}^i - F_{CO_2}^f}{F_{CO_2}^i} \right) \times 100 \quad (17)$$

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{F_{H_2}^f}{F_{CO}^f} \quad (18)$$

$$y_{H_2} = \frac{F_{H_2}^f}{(2 \times F_{CH_4}^i + F_{H_2O}^i)} \times 100 \quad (19)$$

$$y_{CO} = \frac{F_{CO}^f}{(F_{CH_4}^i + F_{CO_2}^i)} \times 100 \quad (20)$$

As reações foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC)-USP, no laboratório de catalise.

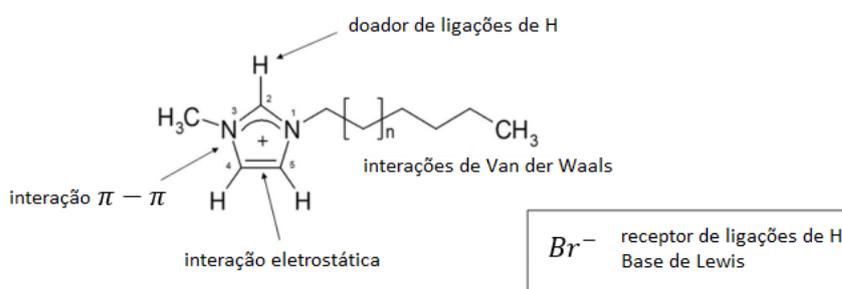
CAPÍTULO III
**Líquidos iônicos: estado da arte,
síntese e resultados**

Os líquidos iônicos (LIs) eram conhecidos como “sais fundidos a temperatura ambiente”, porém alguns pesquisadores iniciaram um questionamento quanto ao uso desse termo já que a temperatura ambiente pode variar de acordo com a época do ano e assim passaram a ser chamados de líquidos iônicos. O próprio nome sugere que são constituídos por íons. Este conceito de líquidos iônicos gera uma série de questionamentos, tendo em vista que alguns desses materiais possuem ponto de fusão abaixo de 100 °C e ainda que alguns materiais sólidos também são chamados de líquidos iônicos.

Os LIs despertam interesse em sua síntese, propriedades físico-químicas e aplicações, pois podem ser facilmente customizados. Baixa pressão de vapor e alta polaridade fazem com que possam ser aplicados em diversas áreas. A pressão de vapor negligenciável e a estabilidade térmica tornam os LIs solventes valiosos em processos de separação e captura de CO₂; são utilizados também em processos de extração e ainda em separação cromatográfica (SINGH; SINGH; CHANDRA, 2014).

As interações moleculares presentes nos líquidos iônicos estão representadas na Figura 5 abaixo. Ligações como as de hidrogênio, interações π - π e outras forças dispersivas como de Van der Waals estão presentes. Devido a essa abundância de ligações é que o sistema pode ser considerado um pouco complexo (OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA; MORVAN, 2010).

Figura 5 - Exemplo de como é formado o líquido iônico.

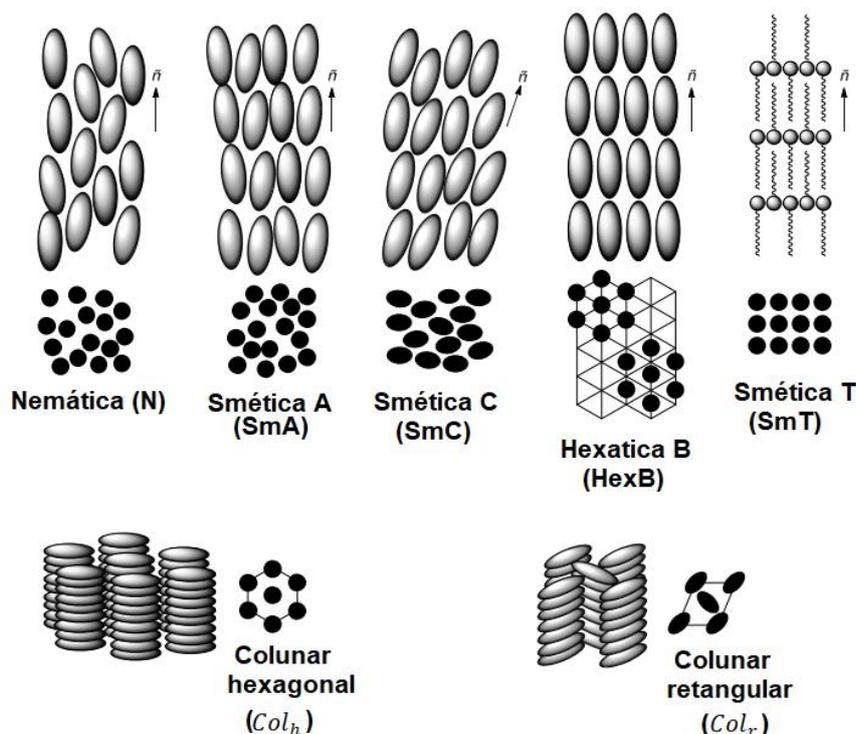


As propriedades desses materiais são consideradas intermediárias entre o estado sólido cristalino e o estado líquido. Os líquidos iônicos são compostos

anisotrópicos. Pode ocorrer a formação de fase líquida-cristalina devido as interações existentes ($\pi - \pi$, van de Waals, dipolo-dipolo). Os líquidos iônicos são uma classe de compostos líquidos-cristalinos formados por cátions e ânions (BINNEMANS, 2005). A cadeia carbônica pode ter caráter hidrofóbico e o anel é responsável pela parte hidrofílica do material, o que faz com que em meio aquoso as micelas se organizem (GAO *et al.*, 2009). O líquido iônico tem sido aplicado no preparo de nanopartículas metálicas e de semicondutores. São utilizados como agente direcionador de estrutura, como solvente, como co-solvente e também como agente redutor e modificador de superfície (BEIER *et al.*, 2012; FONSECA *et al.*, 2006; LI, Z. *et al.*, 2008).

A Figura 6 a seguir é a representação esquemática das fases líquido-cristalina mais comuns encontradas na literatura.

Figura 6 – Representação esquemática de diferentes fases líquidas-cristalinas. A coloração cinza caracteriza a vista lateral das fases e a coloração preta é referente a vista superior. Adaptado de: (FERNANDEZ; KOUWER, 2016)



A fase nemática é muito pouco encontrada em líquidos iônicos cristalinos. A SmT é a que representa a estrutura tetragonal. A partir da formação de micelas, pode-se controlar o tamanho das partículas dos materiais, tendo em vista que

algumas partículas ficam confinadas dentro das micelas e, com a formação de soluções coloidais, nanocatalisadores podem ser formados facilmente. Ocorre também a formação de estruturas com geometrias e morfologias controladas (SERP; PHILIPPOT, 2012). Líquidos iônicos como solventes alternativos vem sendo utilizados na síntese de nanopartículas metálicas como Pt, Pd, Ni e Au até materiais óxidos mesoporosos como TiO₂, zeolitas, sílicas, SBA-15, CeO₂, φ -Al₂O₃ (JI *et al.*, 2015; LOPES *et al.*, 2015; MIAO *et al.*, 2009; NAGARAJU *et al.*, 2013; XIONG *et al.*, 2014; ZHOU; ANTONIETTI, 2003).

As sínteses envolvendo processos hidrotérmicos ou solvotérmicos estão inclusas nas técnicas de síntese de nanopartículas (LI, Z. *et al.*, 2008), de estruturas mesoporosas (LIU *et al.*, 2011) e também de morfologias controladas (DONG *et al.*, 2009). Métodos de precipitação a partir de uma solução aquosa ou não aquosa, conduzidos com o intuito de que ocorra uma redução química também já foram empregados (NAGARAJU *et al.*, 2013).

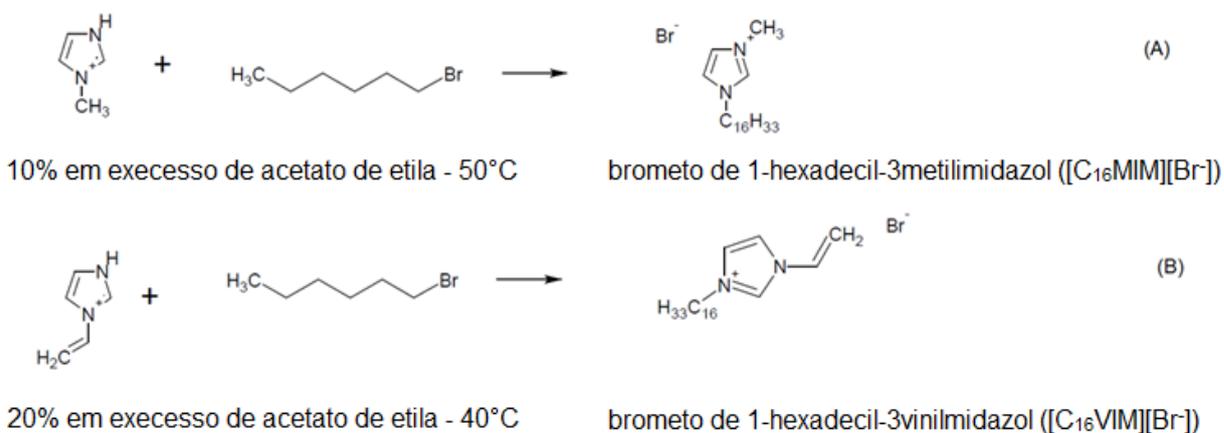
De acordo com a literatura, os líquidos iônicos são divididos em dois grupos, os próticos e os apróticos. Os apróticos são conhecidos como convencionais ou líquidos iônicos clássicos e possuem cátions orgânicos grandes e pequenos ânions (ŁUCZAK *et al.*, 2016). A variedade de LIs utilizados na preparação de nanoestruturas está relacionada com o tipo de cátion, de ânion e ainda com o comprimento do radical alquil (C2 a C18). Agem como solventes e como templates.

Os cátions orgânicos são geralmente carregados com nitrogênio, fosforo e enxofre como, por exemplo, os derivados dos imidazolio, amônio, piridínio e fosfonio. Ressalta-se que os ânions geralmente utilizados são Cl⁻, Br⁻, BF₄⁻, PF₆⁻ e Tf₂N⁻ (KESSLER; SCHOLTEN; PRECHTL, 2013; MIGOWSKI *et al.*, 2007)

3.1. RESULTADOS

Tendo em vista que os líquidos iônicos são sais e possuem estruturas complexas, relacionadas com os íons e os cátions utilizados na síntese desses materiais, a configuração destes pode influenciar na estabilidade dos compostos ao variar as ligações envolvidas na estrutura. Primeiramente, sintetizou-se o brometo de 1-hexadecil-3-metilimidazol ($[\text{C}_{16}\text{MIM}][\text{Br}^-]$) e posteriormente o brometo de 1-hexadecil-3-vinilimidazol ($[\text{C}_{16}\text{VIM}][\text{Br}^-]$). Trocou-se a ligação simples pela dupla ligado ao anel, para aumentar a estabilidade do líquido iônico e para avaliar qual a influência desta na estrutura dos suportes envolvidos nas reações catalíticas. A Figura 7 abaixo ilustra os dois LIs sintetizados:

Figura 7 - Síntese dos líquidos iônicos



3.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR DE CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO (CHN)

Primeiramente foi realizada a análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, para verificar a formação dos líquidos iônicos a partir da qual obteve-se os resultados apresentados na Tabela 5. Pode-se verificar que os valores experimentais estão de acordo com o valor nominal proposto. A partir da análise na

região de infravermelho (FTIR) e de RMN de ^{13}C e ^1H pode-se confirmar a síntese dos líquidos iônicos.

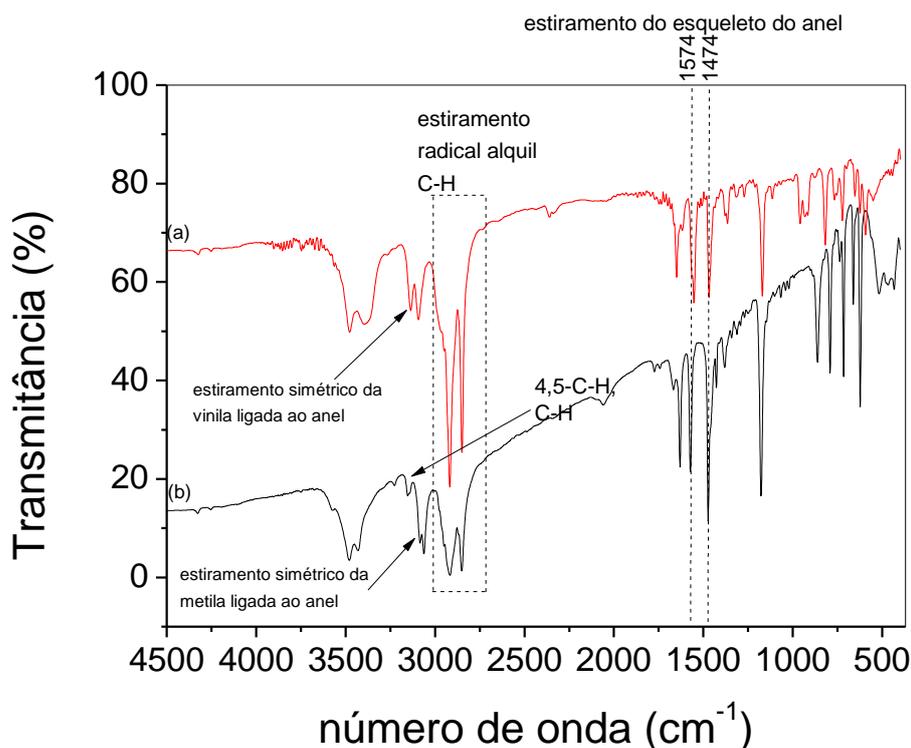
Tabela 5– Dados de CHN dos compostos.

Líquido iônico	Elemento				
	C	H	N	Br	
[C₁₆MIM]Br⁻	Teórico	20,02	48,54	2	1
	Experimental	20,02	48,54	2	1,14
[C₁₆VIM]Br⁻	Teórico	18,7	37,42	2	1
	Experimental	18,97	37,42	2	1,10

3.2.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A partir da análise de FTIR obteve-se os espectros referentes a cada líquido iônico, apresentados na Figura 8. Verifica-se a presença da banda entre 3000 - 2750 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações do radical alquil, bem como do anel. Pode-se verificar também o estiramento simétrico referente a metila e vinila ligadas ao anel do imidazol em aproximadamente 3060 - 3090 cm^{-1} respectivamente, confirmando assim a presença do anel (PEÑALBER; BAKER; BALDELLI, 2013).

O estiramento da ligação C=N foi confirmado pela banda 1627 até 1632 cm^{-1} (SISTI *et al.*, 2012). O estiramento referente ao esqueleto do anel imidazol também está presente no espectro na banda de 1574 -1474 cm^{-1} (YU *et al.*, 2012). Observa-se ainda a banda entre 3300 e 3550 cm^{-1} que se refere à hidratação dos líquidos iônicos, tendo em que vista que são sais sólidos à temperatura ambiente e absorvem água (DESHMANE; ADEWUYI, 2012). Para confirmar a formação do [C₁₆MIM][Br⁻] e do [C₁₆VIM][Br⁻], considerando o elevado número de carbonos na cauda do material, as amostras foram analisadas por RMN para ratificar a posição dos radicais CH₂ e CH₃.

Figura 8 - Espectro de infravermelho dos líquidos iônicos (a) [C₁₆VIM][Br⁻] e (b) [C₁₆MIM][Br⁻]

3.2.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Os dados de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C estão apresentados na Tabela 6. Os deslocamentos químicos dos núcleos de ¹H e ¹³C caracterizam tanto o cátion quanto os ânions que tiverem estes núcleos em suas estruturas. Os resultados obtidos estão de acordo com dados previamente descritos na literatura, sofrendo pequenas variações em função da mudança do solvente e do contra-íon da estrutura.

Os experimentos de RMN de ¹H dos LI apresentados na literatura (MATERIALS *et al.*, 2009; PEREZ; ARCO, 2014) geralmente são realizados em água deuterada, no entanto, os dados de deslocamento químico apresentados neste trabalho foram determinados a partir de experimentos realizados em DMSO (dimetilsulfóxido). Algumas pequenas variações em função da mudança do solvente e do contra-íon da estrutura, podem ser observadas.

Tabela 6 - Dados de RMN dos compostos.

Núcleo	¹ H dos compostos		¹³ C dos compostos	
	[C ₁₆ MIM][Br]	[C ₁₆ VIM][Br]	[C ₁₆ MIM][Br]	[C ₁₆ VIM][Br]
	Δ	Δ	δ	Δ
	0,88 (t,1H)	0,88 (t, 1H)	14,13	14,13
	1,29 (m, 9H)	1,30 (m, 9H)	22,69	22,69
	1,88 (m, 1H)	1,95 (m, 1H)	26,29	26,26
	2,62 (s, 1H)	2,22 (s, 1H)	28,18	29,03
	3,41 (s,1H)	4,41 (t, 1H)	28,77	29,27
	4,13(s, 1H)	5,40(dd, 1H)	29,04	29,62
	4,32(t, 1H)	6,02 (dd, 1H)	29,55	29,70
	7,33 (s, 1H)	7,31 (s, 1H)	30,34	30,02
	7,45 (t, 1H)	7,56 (m, 1H)	31,93	30,27
	7,63 (d, 1H)	7,97 (t, 1H)	32,85	31,93
	10,13 (s, 1H)	10,78 (s, 1H)	34,12	50,50
			36,83	109,80
			50,17	119,45
			121,98	122,35
			123,80	128,36
			137,23	135,89

Os espectros de RMN de ¹³C foram realizados em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (100,62 MHz). Espectros registrados em DMSO como solvente, a temperatura de 25 °C

Os dados podem ser observados através dos espectros apresentados nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 - Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{C}_{16}\text{MIM}][\text{Br}^-]$ realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.

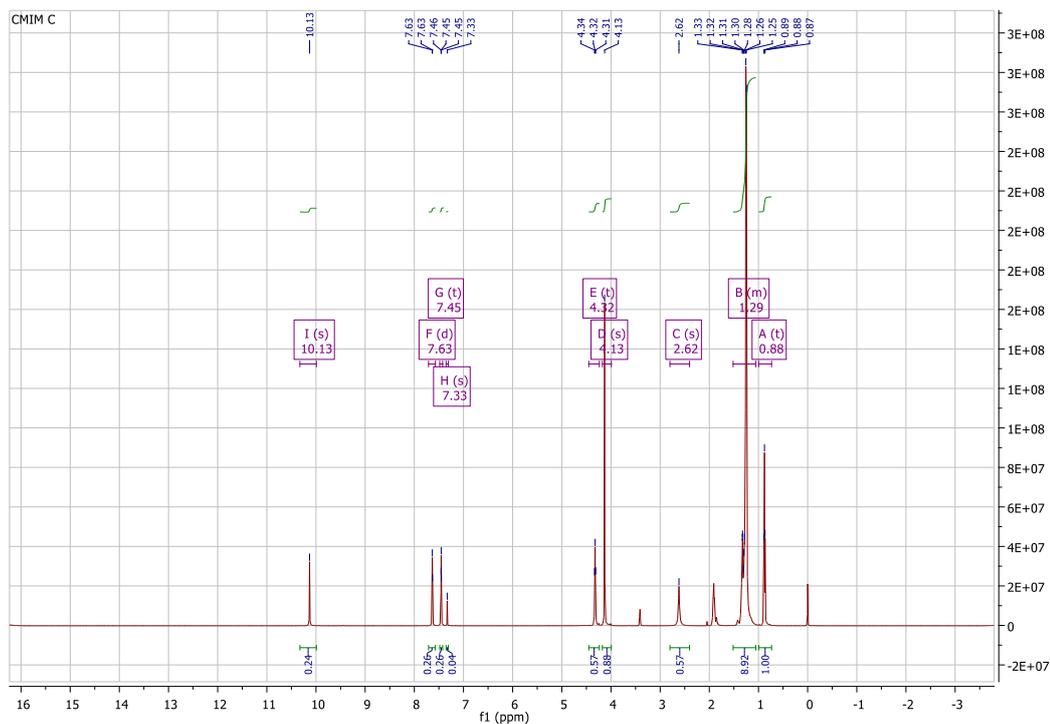
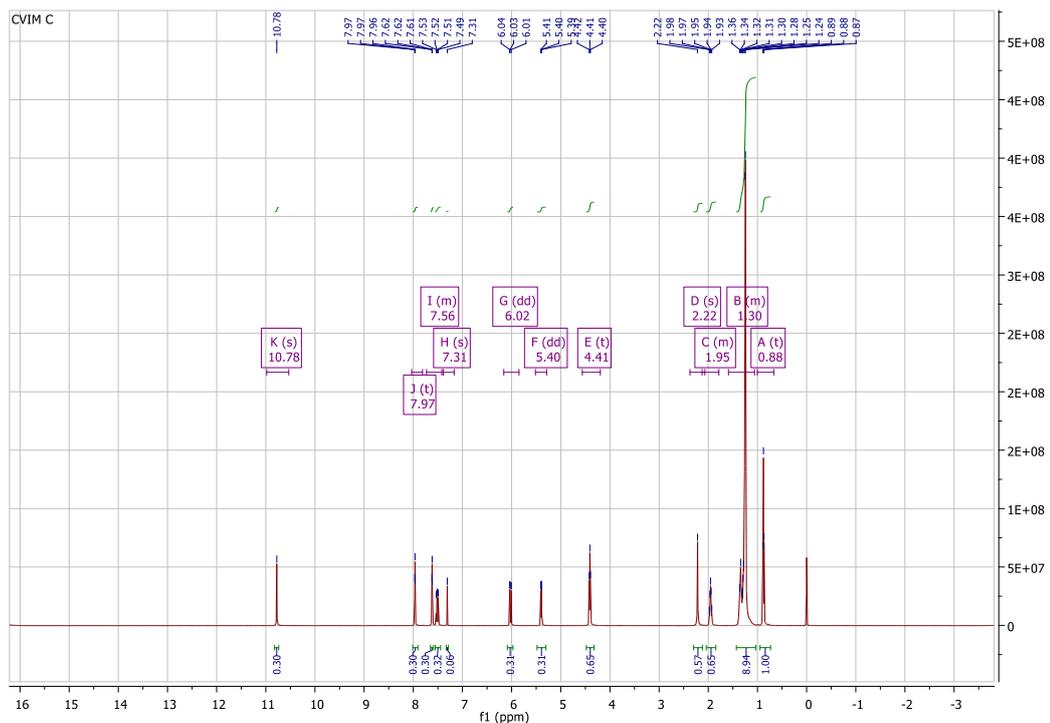


Figura 10 - Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{C}_{16}\text{VIM}][\text{Br}^-]$ realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.



Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Bruker DPX, na frequência de 400 MHz para hidrogênio e 100 MHz para carbono. Os deslocamentos químicos (δ) apresentados na discussão dos resultados e na Tabela 6, estão relacionados, em parte por milhão (ppm), ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno para os espectros de ^1H e ^{13}C em DMSO.

Os sinais dos espectros de ^1H -RMN em $\delta = 0,8 - 4,4$ ppm indicam a ligação satisfatória do radical ao grupo ternário N do anel imidazolio para ambos os líquidos iônicos, formando os sais quaternários. Pode-se considerar que quanto mais alto o valor do próton mais próximo ao átomo de nitrogênio ele se encontra. Os valores mais baixos de prótons estão relacionados com o último carbono do radical alquil. Por outro, lado $\delta = 7,2 - 10,8$ ppm são os prótons relacionados com os carbonos sp^2 do anel imidazolio.

A partir dos dados do ^{13}C -RMN, apresentados na Tabela 6, pode-se observar também os sinais em δ igual a 121, 123 e 137 ppm referentes aos substituintes CH do anel para o $[\text{C}_{16}\text{MIM}][\text{Br}^-]$ e δ igual a 122, 128, 135 para o $[\text{C}_{16}\text{VIM}][\text{Br}^-]$. O sinal na posição δ igual a 14 e aproximadamente 37 ppm referente a metila ligada ao anel e a metila do radical alquil, respectivamente para o $[\text{C}_{16}\text{MIM}][\text{Br}^-]$. A metila na posição 14 ppm também foi verificada para o $[\text{C}_{16}\text{VIM}][\text{Br}^-]$. Os picos situados entre 22 a 50 ppm são referentes aos grupos CH_2 de formação do radical alquil da cauda dos líquidos iônicos verificada para ambos os materiais nas Figuras 11 e 12 e também de forma mais clara na Tabela 6.

O número total de sinais apresentados nos espectros das Figuras 11 e 12, correspondem aos carbonos e é equivalente ao total de carbonos da cauda, com exceção do grupo metila do final e dos carbonos do anel, considerando um total de 15 picos referentes aos CH_2 , para ambos os materiais.

Figura 11 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto $[\text{C}_{16}\text{MIM}][\text{Br}^-]$ realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.

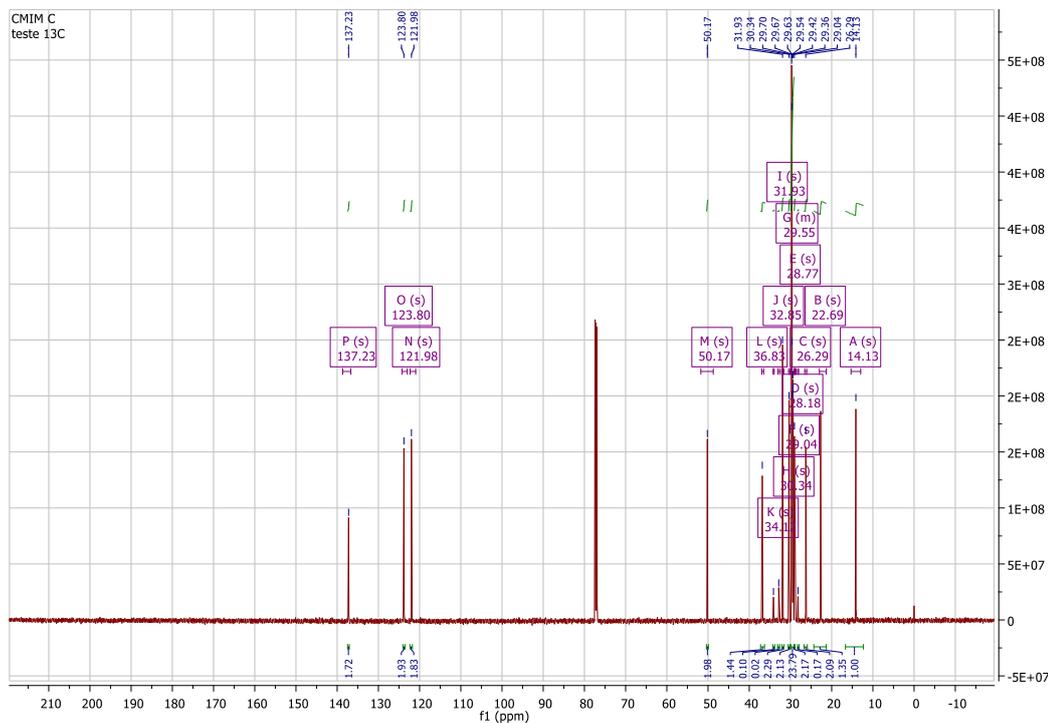
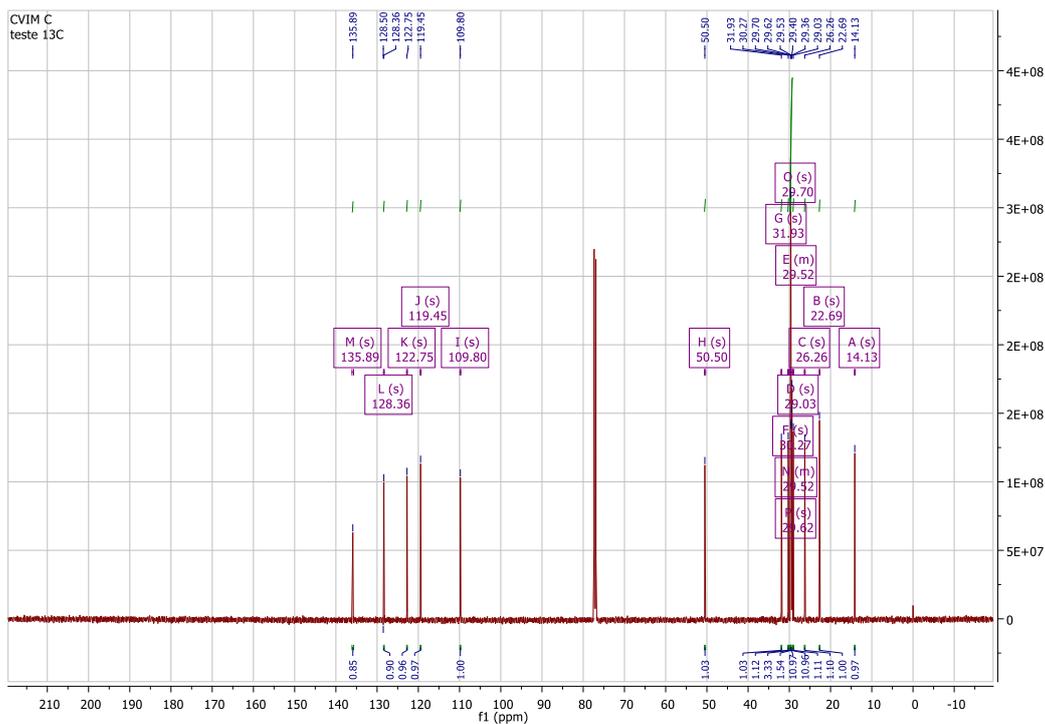


Figura 12 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto $[\text{C}_{16}\text{VIM}][\text{Br}^-]$ realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.



3.2.4 ANÁLISES TÉRMICAS

Com o intuito de conhecer as alterações físicas e químicas do material orgânico provocadas pelo aquecimento do mesmo, aplicou-se análise térmica diferencial (ATD) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinar as temperaturas de decomposição dos materiais, bem como as de desidratação e fusão. Estas caracterizações são importantes para o correto preparo dos materiais inorgânicos, pois os LIs podem sofrer alterações físicas na etapa de secagem dos materiais.

Estão apresentados na Figura 13 os termogramas de ambos os líquidos iônicos propostos nesse trabalho. A DSC foi necessária para determinar as mudanças de fases do material (Figura 14). Caracteriza-se o comportamento dos líquidos iônicos através da temperatura de transição vítrea, que é a mudança na capacidade calorífica ou no coeficiente de expansão térmica da amostra.

Os picos endotérmicos ou exotérmicos caracterizam os processos de fusão e de cristalização, respectivamente. Deve-se fornecer energia ao sistema, a qual será utilizada para romper as interações intermoleculares, ocorrendo a transição sólido/líquido, ou seja, a fusão.

Já a formação de ligações intermoleculares representa o processo inverso. Uma quantidade elevada energia é liberada, formando os picos exotérmicos característicos de processos de cristalização, sendo este caracterizado pela transição líquido/sólido.

A transição vítrea ocorre quando existe a passagem do estado líquido do material para o sólido, porém neste caso essa mudança está relacionada com modificações na estrutura da amostra, quando isso ocorre caracteriza-se como um sólido amorfo, e não existem picos endotérmicos ou exotérmicos neste caso, ocorre mudança inclinação da curva capacidade térmica x temperatura.

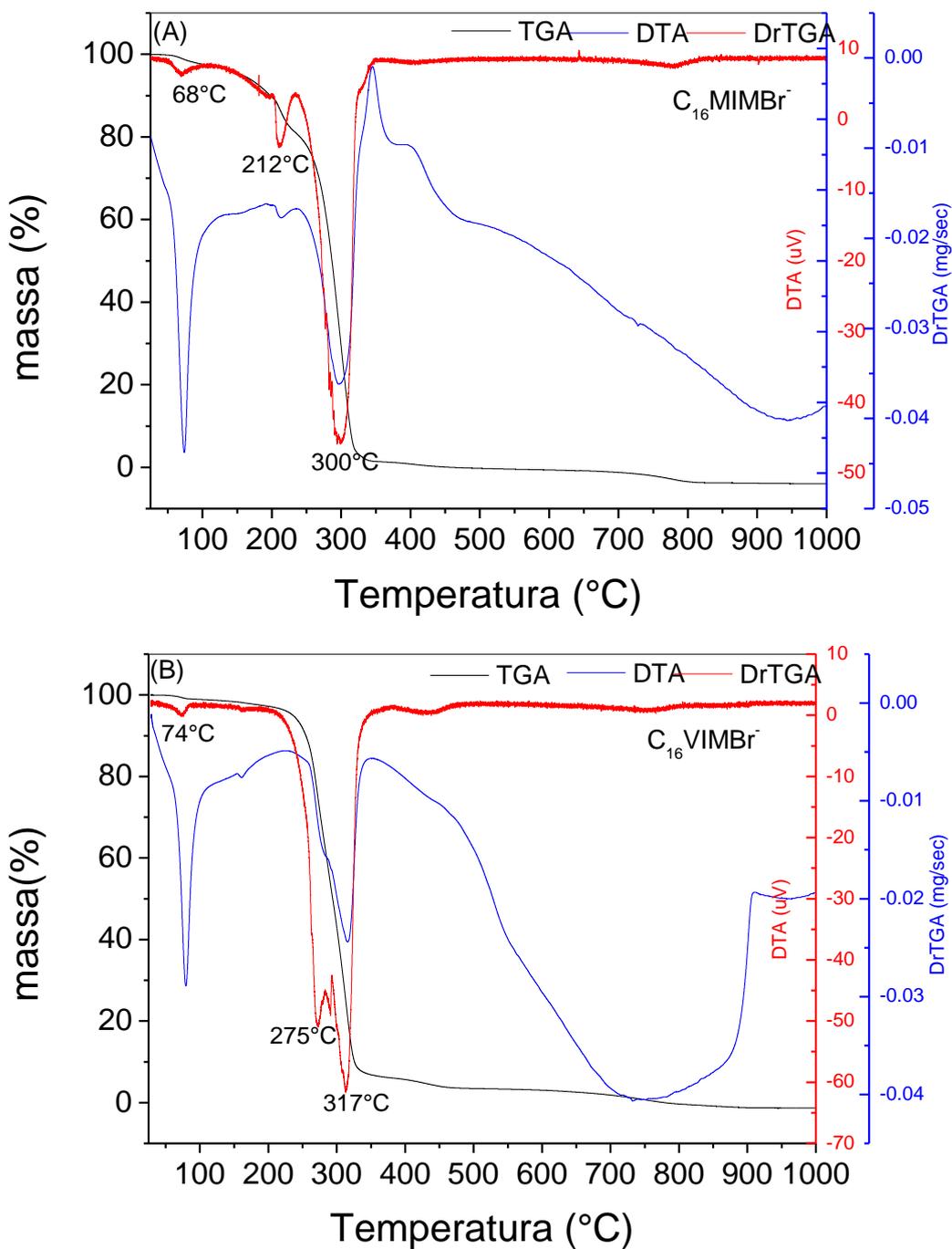
O comportamento térmico (Figura 13) dos líquidos iônicos foi observado a partir da temperatura ambiente até 1000°C. Em ambos os casos, $[C_{16}MIM][Br^-]$ e $[C_{16}VIM][Br^-]$, três eventos endotérmicos foram observados relacionados a derivada da perda de massa (DTG).

O primeiro evento ocorre entre 68 e 74°C onde pode-se observar uma perda de massa de cerca de 2% que está relacionada à desidratação dos sais; como foi verificada a presença de água nos espectros de infravermelho (Figura 7), relaciona-se este evento à banda de OH ligada à superfície do material. A perda de massa referente a água chega a 10% para o [C₁₆MIM][Br⁻] (Figura 13 (A)) e 5% para o [C₁₆VIM][Br⁻] (Figura 13 (B)), o que indica uma maior afinidade com a água por parte do [C₁₆MIM][Br⁻].

O segundo evento, também endotérmico, acima de 200°C, sendo a uma temperatura um pouco mais elevada para o [C₁₆VIM][Br⁻], a 275°C, está relacionada à quebra da ligação do radical metil ou vinil ligado ao anel imidazol. Como já era esperado, é necessária uma energia mais elevada para a quebra da ligação dupla da vinila em comparação com a ligação simples da metila.

O terceiro pico, fortemente endotérmico, está relacionado à decomposição do anel imidazol, em temperatura próxima a 300°C. Os eventos que ocorrem acima de 400 °C referem-se à perda de carbono remanescente. Os eventos referentes a mudanças de fases dos líquidos iônicos, principalmente o ponto de fusão dos orgânicos, obtidos a partir do DrTGA/DTA, foram confirmados a partir da análise de DSC.

Os líquidos iônicos sólidos em temperatura ambiente foram primeiramente aquecidos, da temperatura ambiente até 150°C, e posteriormente resfriados de 150°C até -80°C. Esse procedimento foi realizado três vezes para avaliar o comportamento dos materiais.

Figura 13 - Análise termogravimétrica do (A) $[C_{16}MIM][Br^-]$ e do (B) $[C_{16}VIM][Br^-]$ 

A Figura 14 mostra que no primeiro ciclo de aquecimento, o ponto máximo, referente à fusão dos compostos orgânicos, ocorre em 62 $^{\circ}C$ para o $[C_{16}MIM][Br^-]$ e 70 $^{\circ}C$ para o $[C_{16}VIM][Br^-]$, sendo que estes LIs sofrem fusão completa

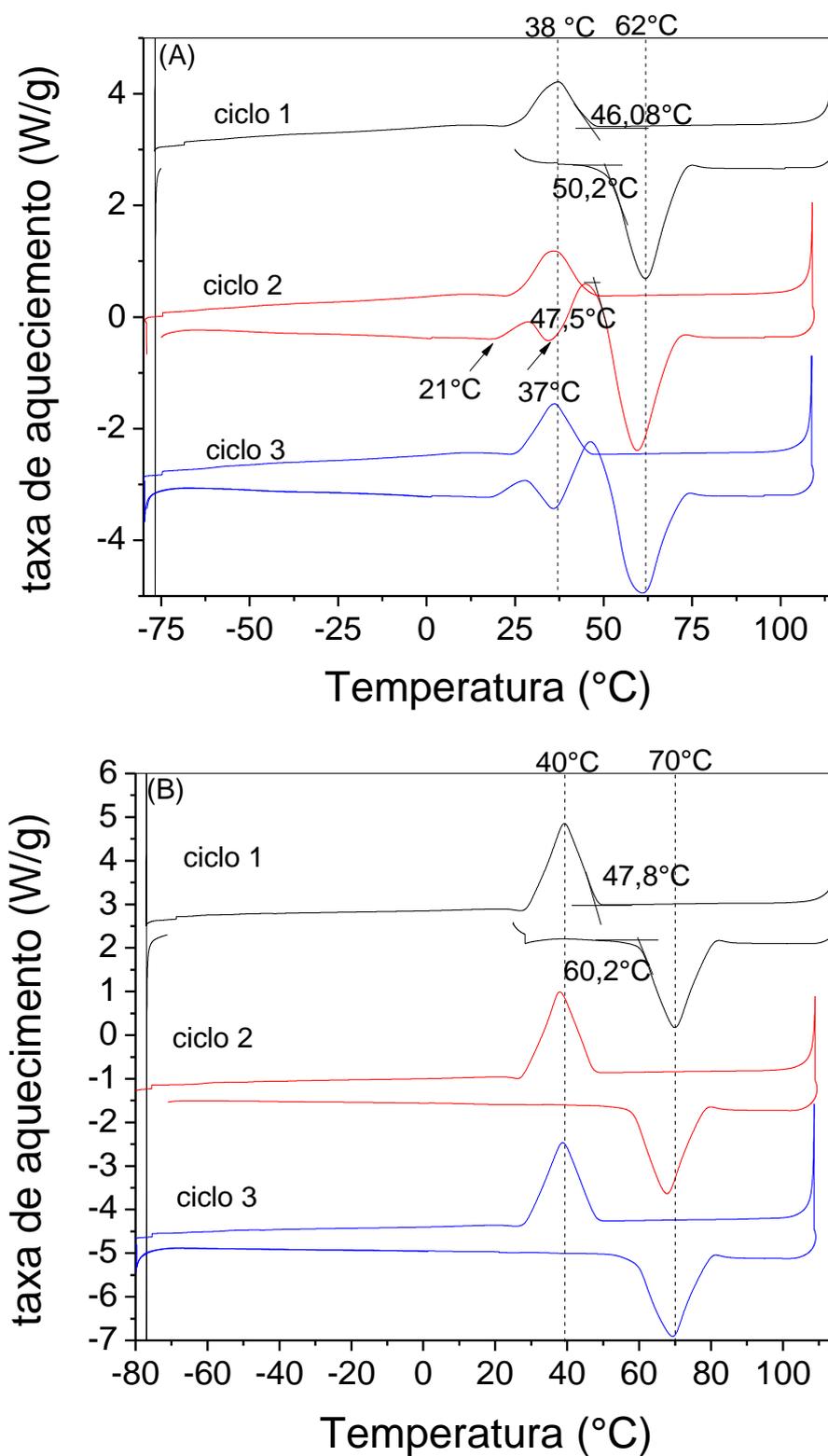
em 77°C e 85°C, respectivamente. Esta tem início em 50,2°C e 60,2°C para o [C₁₆MIM][Br⁻] e [C₁₆VIM][Br⁻].

Ao resfriar as amostras (ciclo 1, Figura 14), pode-se verificar a presença de um pico exotérmico característico do comportamento de cristalização caracterizando a mudança do estado líquido para o estado sólido dos compostos, ocorrendo a 46°C para o [C₁₆MIM][Br⁻] e a 48°C para o [C₁₆VIM][Br⁻]. Os resultados dessa análise mostram que os processos são reversíveis.

Em ambos os casos, os LIs apresentam um único pico de cristalização e um único pico de fusão, independente do ciclo de aquecimento, o que pode sugerir que não há impurezas resultantes da má formação dos compostos.

Pode-se verificar ainda que para o LI menos estável, o [C₁₆MIM][Br⁻] na Figura 14 (A), ocorre uma oscilação a partir do segundo aquecimento. Na temperatura de 21°C, antes do processo de fusão, ocorre um evento exotérmico e posteriormente em 47°C outro pico é evidenciado. Isso ocorre devido à longa cadeia carbônica ligada ao metilimidazolio do [C₁₆MIM][Br⁻]. Este fenômeno não é observado no [C₁₆VIM][Br⁻] e pode estar relacionado ao aumento da estabilidade do material, devido à ligação dupla da vinila.

Esses efeitos acontecem quando o processo de recristalização já ocorreu uma vez e estão associados a transições de fase sólido-sólido e diretamente relacionados à ordem e desordem do longo radical alquil. A transição da fase sólido-líquido ocorre logo em seguida a 47,5°C, bem próximo da temperatura de fusão do primeiro ciclo de aquecimento. O comportamento apresentado no terceiro ciclo foi também observado por Erlangung, 2013.

Figura 14 - Termograma de DSC do (A) $[C_{16}MIM][Br]$ e do (B) $[C_{16}VIM][Br]$ 

A partir dos resultados obtidos verificou-se que a estabilidade dos líquidos iônicos diferem entre si. Tendo em vista esse resultado, espera-se que os materiais apresentem comportamentos diferentes quanto ao direcionamento das estruturas dos materiais inorgânicos a serem sintetizados.

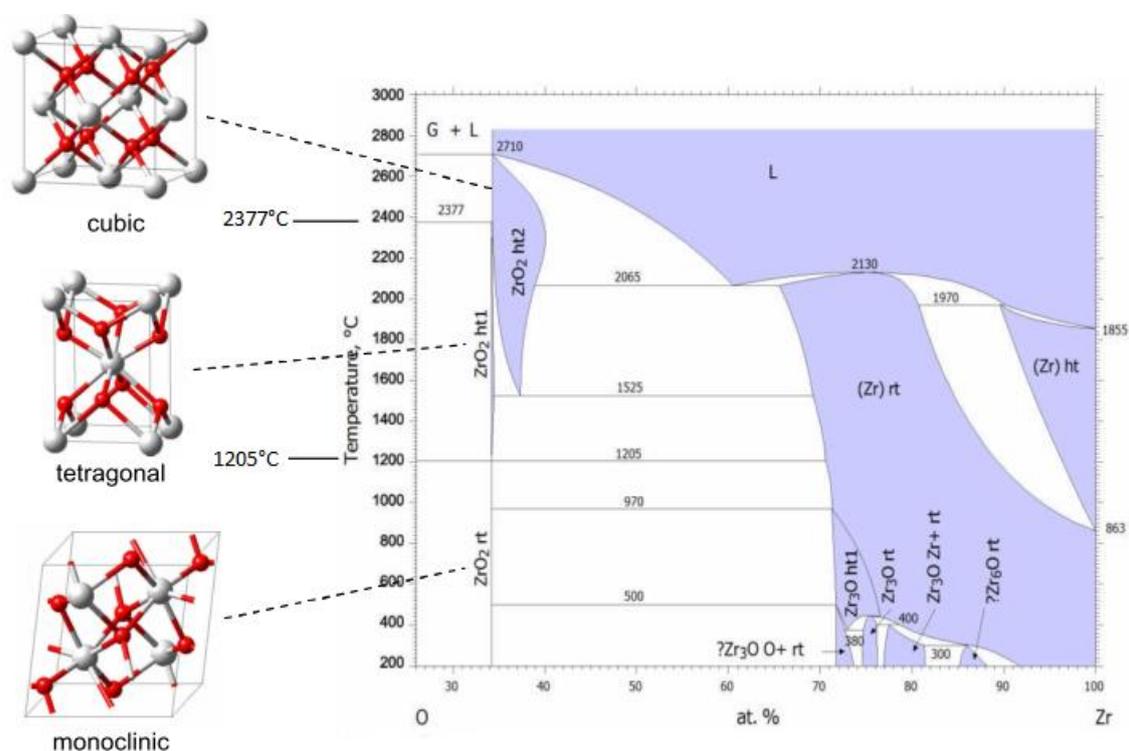
3.2. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das caracterizações realizadas constatou-se que a síntese dos materiais a partir da rota solvotérmica foi eficiente e houve a completa formação dos materiais.

CAPÍTULO IV
ZrO₂ e Ni/ ZrO₂

A zircônia existe em três estruturas polimórficas cristalinas, a fase cúbica, a monoclinica e a tetragonal (RENUKA *et al.*, 2016). À temperatura e pressão ambiente a fase monoclinica pura é estável. Quando calcinada em temperaturas acima de 1205°C transforma-se em tetragonal e em temperaturas acima de 2377°C, a fase cúbica é formada (Figura 15). A zircônia é considerada muito estável em elevadas temperaturas e pode ser utilizada como suporte em reações endotérmicas, pois estas geralmente ocorrem em altas temperaturas e exigem que os catalisadores tenham alta estabilidade térmica (MUSTU *et al.*, 2015), como é desejável na tri-reforma.

Figura 15 - Diagrama de fases da ZrO₂ pura.



Fonte: (ANGEL FIRE, 2009)

A morfologia da zircônia tem influência significativa em diferentes processos catalíticos, tendo em vista que sítios catalíticos distintos são formados. As espécies hidroxila presentes na superfície são responsáveis pelo caráter ácido ou

básico da zircônia, influenciando diretamente nas interações com CO, que são de grande relevância em processos catalíticos. A zircônia monoclinica tem maior capacidade de adsorção de CO comparado com a fase tetragonal, o que pode ser atribuído à maior acidez de Lewis e basicidade do material. A fase tetragonal tem maior simetria do que a fase monoclinica, o que pode gerar uma menor versatilidade nos tipos de sítios superficiais (KOUVA *et al.*, 2015).

O polimorfismo da ZrO₂ é considerado um fator limitante para a maioria das aplicações tecnológicas, principalmente em temperaturas elevadas. A maior dificuldade atualmente está obter estruturas cristalinas e estáveis, principalmente relacionadas com as fases tetragonal e cubica quando calcinada em temperatura baixa, tendo em vista que estas são as mais utilizadas. A estabilização das zircônias geralmente é realizada através da incorporação de cátions à sua estrutura, geralmente oriundos de óxidos como os Y₂O₃, o MgO e o CaO (CHRASKA; KING; BERNDT, 2000).

Reddy e Sayari em 1996 sintetizaram zircônia utilizando brometo de cetiltrimetilamonio CTMABr e dodecilamina como direcionador de estrutura e conseguiram obter estruturas com fase lamelar e hexagonal da zircônia variando as condições de síntese. Ao variar a temperatura de calcinação, observaram que a partir de 500°C ocorre um colapso na estrutura mesoporosa. Recentemente Deshmane V. G. & Adewuyi Y. G. (2012) utilizaram etileno diamina para estabilizar a fase tetragonal e obtiveram um material mesoporoso com elevada área superficial.

O uso de líquidos iônicos na síntese da zircônia foi descrito em 2009 por Dong W. *et al.* Os autores utilizaram tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol na síntese de nanobastões de zircônia, onde o íon BF₄⁻ foi considerado o agente direcionar de estrutura

4.1. OBJETIVOS

Desenvolver e pesquisar procedimentos de síntese de zircônia não usuais com o objetivo de estabilizar a fase tetragonal. A partir disso, avaliar a influência das fases da ZrO₂ na dispersão de níquel e na obtenção de catalisadores Ni/ZrO₂ com

maior estabilidade térmica e que não sofram sinterização. Por fim, avaliar a atividade catalítica destes compostos no processo de tri-reforma do metano.

4.2. RESULTADOS

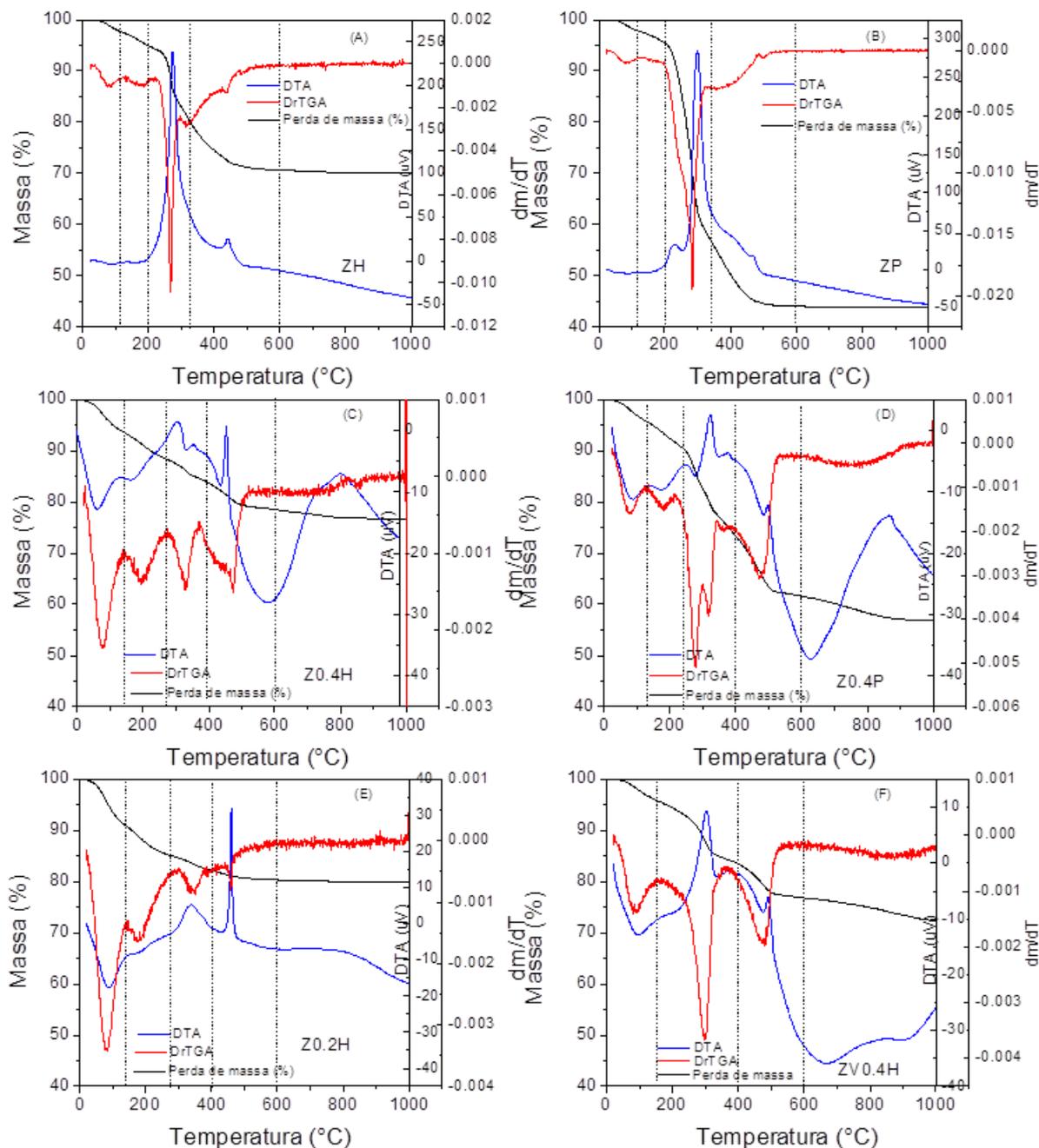
4.3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (Figura 16) foi realizada para determinar a temperatura de calcinação dos suportes. A decomposição dos suportes ocorreu em quatro estágios, sendo estes: entre 25 e 110°C, referente à dessorção das moléculas de água; entre 110 e 210°C relativo liberação das moléculas de água quimicamente ligadas a superfície do material; entre 210 e 480°C, referente à decomposição dos cátions imidazol e entre 480 e 600°C correspondente à decomposição do nitrato precursor de zircônia.

Verifica-se, a partir da curva de DTA dos materiais sintetizados utilizando líquidos iônicos, dois picos exotérmicos, um na faixa de 330°C e outro na faixa de 470°C, que são referentes à decomposição dos compostos orgânicos e à cristalização da zircônia, respectivamente (LYTKINA *et al.*, 2015). Ressalta-se que os picos de eliminação dos orgânicos estão de acordo com a análise térmica realizada para o [C₁₆MIM][Br⁻] e o [C₁₆VIM][Br⁻] (Figura 13).

Uma maior perda de massa foi observada nos materiais sintetizados via precipitação, devido à maior quantidade de hidróxido de amônio utilizada durante a síntese, e verificou-se que a síntese convencional, ou seja, sem o uso dos líquidos iônicos, apresentou maior perda de massa total. Tendo em vista que com todos os suportes não ocorreu nenhum evento acima de 600°C, desta foi escolhida para calcinação para todos os suportes.

Figura 16 - Análise termogravimétrica dos precursores dos suportes



4.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A zircônia pode existir em três estados polimorfos cristalinos, denominados monoclinico, tetragonal, ortorrômbico e cúbico (CHRASKA; KING; BERNDT, 2000). A fase monoclinica é estável até 1200°C, a tetragonal entre 1200°C e 1900°C e a fase cúbica tem estabilidade entre 1900°C até 2700°C, seu ponto de fusão (ANGEL FIRE, 2009).

As Figuras 17 a 21 apresentam os difratogramas dos suportes e catalisadores, respectivamente, formados a partir das sínteses com e sem líquido iônico. Verifica-se a presença das fases *tetragonal* (JCPDS 80-965) e/ou *monoclinica* (JCPDS 37-1484) em todos os materiais. O tamanho médio de cristalitos calculados a partir da equação de Scherrer (Equação 9) foram obtidos a partir dos picos mais intensos de cada fase da ZrO₂, $2\theta = 28^\circ$ para a fase *monoclinica* e $2\theta = 30^\circ$ para a fase *tetragonal*.

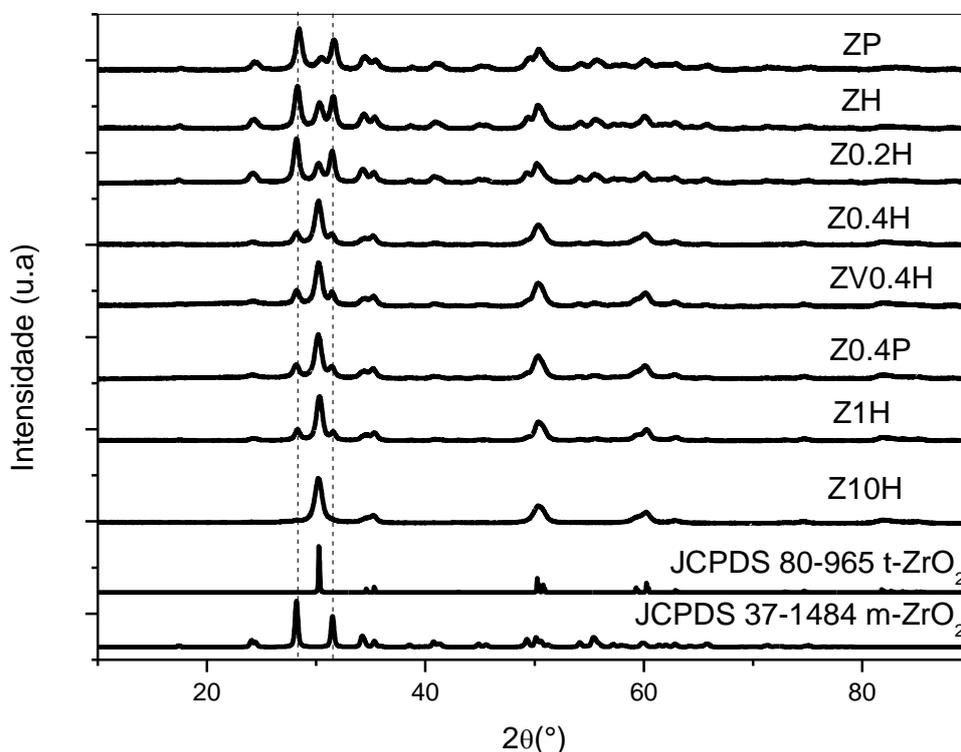
A zircônia sintetizada pela rota hidrotérmica (ZH – Figura 17) apresenta um percentual de 30% da fase *tetragonal*, enquanto a sintetizada via precipitação (ZP – Figura 17) apresenta um percentual de 24% desta fase. Há um aumento na quantidade da fase tetragonal de 6% para o suporte ZH em comparação com o ZP. Verifica-se que as rotas convencionais, sem líquido iônico, possuem a fase *monoclinica* em maior proporção.

Ao comparar a variação da concentração de líquido iônico [C₁₆MIM][Br] na síntese do suporte, observa-se que na menor proporção molar de 1:0,2 de Zr:LI (Z0.2H) há um favorecimento da formação da fase *monoclinica*, com um percentual de 24% da fase *tetragonal*, valor igual ao da síntese do suporte ZP. A medida que há um aumento da concentração de líquido iônico, ocorre o direcionamento para fase *tetragonal*. Os teores da fase tetragonal nos catalisadores são de 67% no suporte Z0.4H, 70% no Z1H e 100% no Z10H.

Na Figura 17 observa-se que os suportes ZV0.4H Z0.4H, Z1H e Z10H, sintetizados com líquido iônico, apresentaram um maior percentual da fase *tetragonal* (Tabela 7). Os percentuais de cada fase, como já mencionado anteriormente, diferem quando comparados entre si. Pode-se também perceber que os suportes sintetizados

através das rotas convencionais e os com líquido iônico apresentam diferenças em relação às proporções das fases presentes.

Figura 17 - Difratomogramas dos suportes calcinados a 600°C.



Ao comparar os difratogramas dos suportes sintetizados com proporção molar de 1:0,4 de Zr:LI observa-se que o percentual da fase *tetragonal* obtida para o ZV0.4H ([C₁₆VIM][Br] – Figura 17) foi de 68% e para o Z0.4H ([C₁₆MIM][Br] – Figura 17) foi de 67%. Ao analisar a Figura 17 e comparar com os dados dispostos na Tabela 7 o suporte obtido via precipitação (Z0.4P) o percentual calculado foi de 66% para a fase *tetragonal*, pode-se inferir que a proporção molar de líquido iônico utilizada proporciona um favorecimento da formação de fase tetragonal, independente da condição de síntese empregada.

Tabela 7 - Propriedades físicas dos suportes e dos catalisadores de Ni obtidas a partir do DRX.

	Materiais	Fase predominante		Tamanho médio de cristalito
		%Monoclínica	%Tetragonal	D _{hkl} (nm)
Suportes 600°C	ZH	70	30	14
	ZP	76	24	13
	Z0.2H	76	24	15
	Z0.4H	33	67	11
	Z1H	30	70	13
	Z10H	-	100	11
	Z0.4P	34	66	12
	ZV0.4H	32	68	10
Catalisadores 900°C	NiZH	80	20	29
	NiZP	78	22	24
	NiZ0.2H	85	15	28
	NiZ0.4H	86	14	31
	NiZ1H	98	2	30
	NiZ10H	27	73	25
	NiZ0.4P	76	24	24
	NiZV0.4H	92	8	26
Suporte comercial	ZC	100	0	34
Catalisador	NiZC	100	-	33

Ao comparar o tamanho médio de cristalitos, levando em consideração a fase predominante dos materiais, não houve uma variação considerável entre as amostras. Assim como nos suportes, o tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores com maior proporção da fase *monoclínica* foi calculado com relação à posição do pico em $2\theta = 28^\circ$. Estes apresentam variação de 26 nm até 31 nm. Já o tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores com maior proporção da fase *tetragonal*, foram calculados com relação ao pico em $2\theta = 30^\circ$. Como mencionado anteriormente, somente o NiZ10H apresentou a fase tetragonal em maior proporção e, neste caso, o tamanho médio de cristalito foi de 25 nm.

A formação da fase tetragonal ainda não foi reportada na literatura sem o uso de agentes estabilizantes como a dodecilamina (C₁₂H₂₇N). Recentemente Rezaei et al. utilizaram etileno diamina como agente precipitante e o copolímero P123 como tensoativo e obtiveram zircônia tetragonal nanocrystalina, sintetizada sob refluxo. Segundo Reddy e Sayari (1996), de acordo com as condições de síntese empregadas e o uso de brometo de cetiltrimetilamonio (CTMABr) e dodecilamina como template, pode ocorrer a formação de zircônia com fases hexagonal e lamelar.

Estes mesmos autores mostraram que acima de 500°C houve um colapso da estrutura mesoporosa. As áreas dos picos característicos de ambas as fases foram calculadas a partir da deconvolução dos picos em $2\theta = 28^\circ$ e 31° para a *monoclínica* e $2\theta = 30^\circ$ para a *tetragonal*. A partir dos valores obtidos, calculou-se o percentual referente a cada fase, conforme Equações 10 e 11. Os resultados estão dispostos na Tabela 7. As deconvoluções utilizadas nos cálculos dos percentuais de cada fase da ZrO₂ estão apresentadas nas Figuras 18 e 19 a seguir:

Figura 18 – Deconvolução das áreas dos suportes obtidos pela rota hidrotérmica

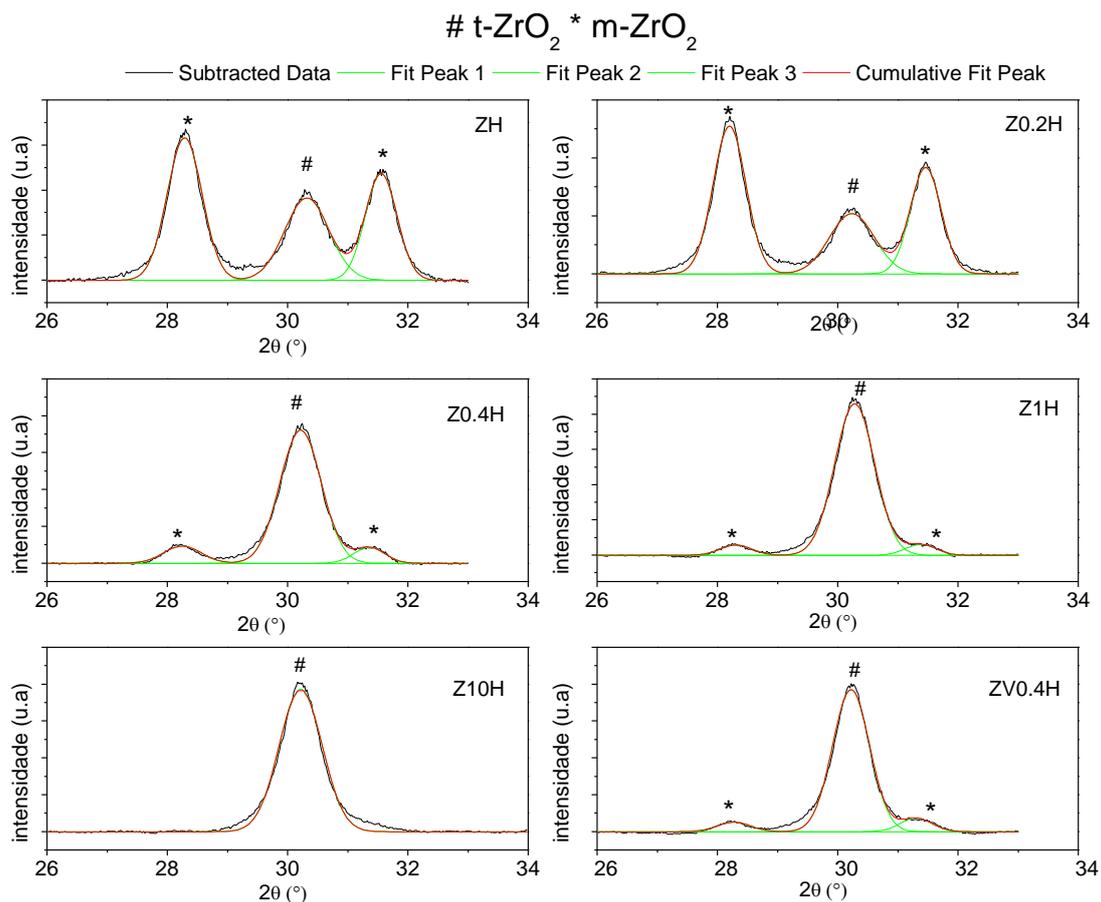
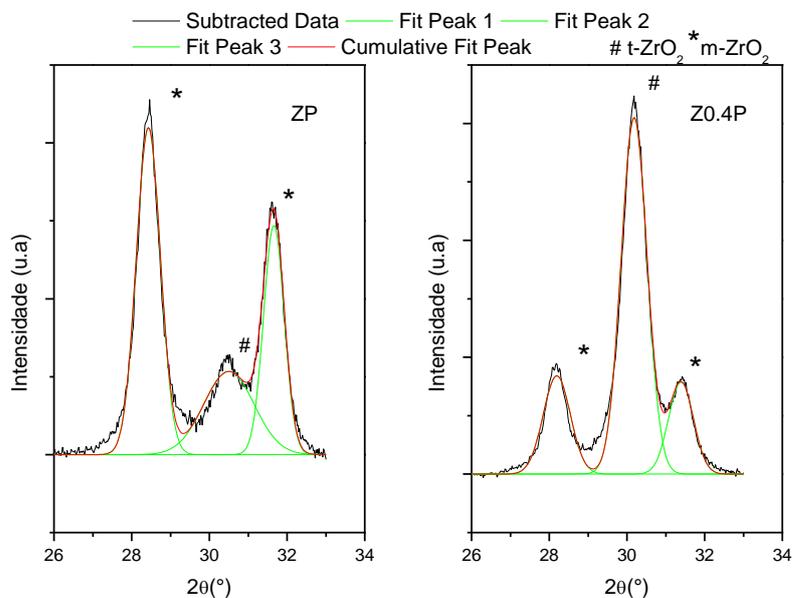
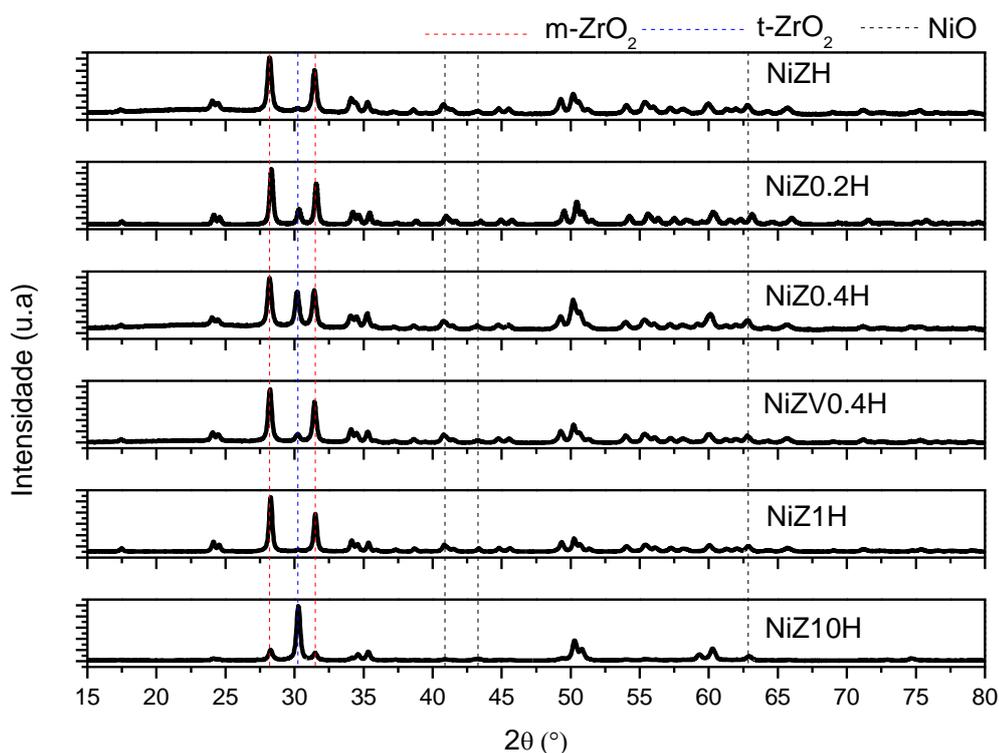


Figura 19 – Deconvolução das áreas dos suportes obtidos via precipitação



A Figura 20 apresenta os difratogramas de todos os catalisadores sintetizados pela rota hidrotérmica. Observam-se picos de difração do NiO cúbico, presentes em todas as amostras. Observa-se uma maior intensidade dos picos de NiO nos catalisadores sintetizados pela rota hidrotérmica ou via precipitação, com o [C16MIM][Br-]na proporção 1:0,4, o que pode sugerir que houve a formação de partículas de níquel maiores nesses materiais. Essa discussão será melhor apresentada na seção de avaliação *in situ* de catalisadores bem como na seção de redução a temperatura programada (seção 4.3.1 e 4.2.6).

Figura 20 - Difratogramas dos catalisadores NiZH, NiZ0.2H, NiZ0.4H, NiZV0.4H, NiZ1H e NiZ10H calcinados a 900°C.

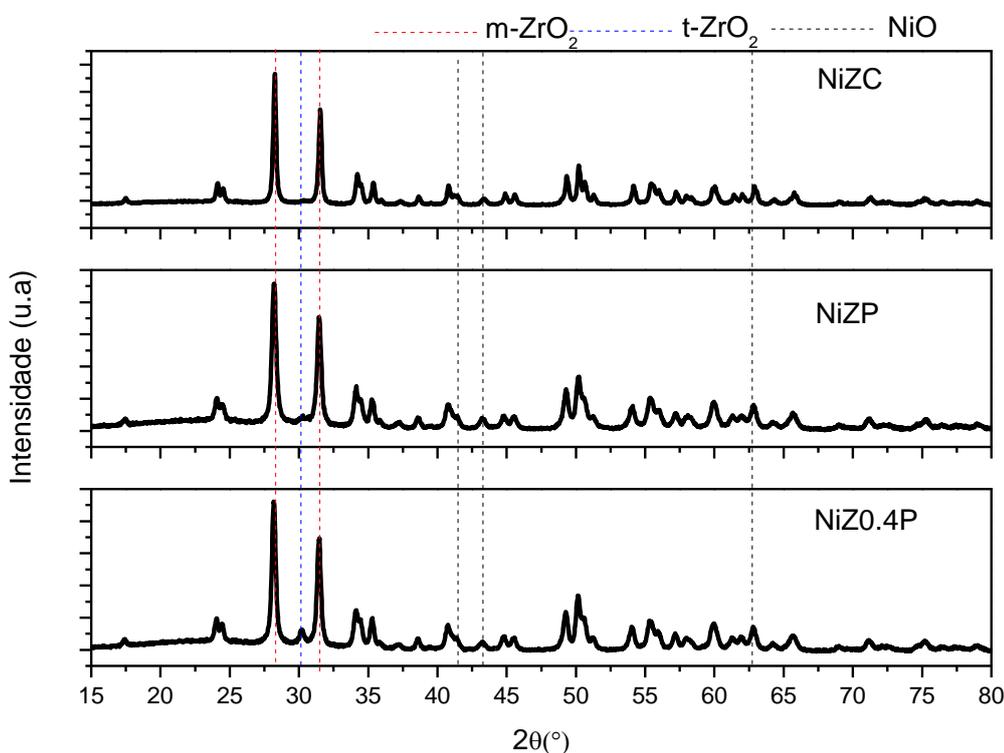


Verificou-se que os suportes com maior proporção da fase *tetragonal* (Tabela 7) NiZ1H e NiZ10H podem ter favorecido a formação de cristalitos de NiO menores, já que os picos de NiO cúbico não são tão evidentes nesses materiais. Percebe-se que quando adicionado o metal sobre o suporte houve a predominância da fase *monoclínica* em quase todos os catalisadores com mistura de fases, chegando a 98% de fase *monoclínica* para o catalisador NiZ1H. O catalisador NiZ10H formado

a partir do suporte com fase tetragonal estabilizada, contém um elevado percentual de fase *tetragonal* mesmo após a incorporação do NiO, totalizando 73%, diferente do que ocorre para os demais catalisadores, devido às estabilidades térmica e mecânica da fase tetragonal.

Na Figura 21 estão apresentados os difratogramas dos catalisadores obtidos a partir dos suportes sintetizados via precipitação e um catalisador de Ni obtido a partir de uma zircônia comercial. Percebe-se que o catalisador comercial se manteve sem a presença da fase tetragonal após a inserção do Ni ao suporte. Verifica-se que ambos os catalisadores obtidos a partir do suporte sintetizado via precipitação, NiZP e NiZ0.4P, apresentaram maior proporção da fase monoclinica após a impregnação do Ni.

Figura 21 – Difratogramas obtidos para os catalisadores sintetizados via precipitação



Pode-se inferir que a organização do líquido iônico foi a mesma, indiferente da condição testada, ou seja, devido à concentração ser a mesma e a parte

aniônica ser do mesmo tamanho, não é possível perceber alteração nos materiais. Uma mesma concentração de líquido iônico leva a um percentual de fases iguais.

Concentrações baixas de [C₁₆MIM][Br⁻] ou [C₁₆VIM][Br⁻], favorecem o arranjo superficial; à medida que a concentração aumenta a superfície satura e, devido a esse fato, os líquidos iônicos organizam-se em micelas. Existe uma concentração mínima requerida, a concentração crítica micelar (cmc), onde os líquidos iônicos conseguem se organizar em formato de micelas servindo como template (AXENOV; LASCHAT, 2011; GAO *et al.*, 2009). Destaca-se que neste trabalho trabalhamos em condições acima da cmc, para garantir que a formação de micelas ocorra.

Líquidos iônicos de cauda longa, acima de 12 carbonos, como o [C₁₆MIM][Br⁻] e o [C₁₆VIM][Br⁻] podem constituir micelas que formam fases cristalinas (BINNEMANS, 2005), podendo assim serem usados como solventes ou como templates (KAPER; SMARSLY, 2006). Podem ser classificados de acordo com formato que adquirem (HYDE, 2001).

Existem micelas em formato de esferas, as quais podem se organizar formando micelas cúbicas e hexagonais. Existem outros tipos de micelas que formam uma mistura de fases, organizando-se em forma de malhas ou podem formar micelas de geometria romboédrico e tetragonal, e ainda podem ser bicontínuas, em formato de bastões (BINNEMANS, 2005; HYDE, 2001). Assim, pode-se justificar o direcionamento para a fase tetragonal do Z10H devido à alta concentração de líquido iônico no meio reacional, uma vez que existe a formação de micelas e que as ligações $\pi - \pi$, de van de Waals e dipolo-dipolo podem levar a formação de uma fase líquido cristalina, proporcionando diferentes ligações e interações entre os componentes da síntese.

Ao comparar o tamanho médios de cristalitos, levando em consideração a fase predominante dos materiais, não houve uma variação considerável. O tamanho médio dos cristalitos dos suportes com maior proporção da fase *monoclínica*, foram calculados com relação a posição do pico em $2\theta = 28^\circ$ e variaram de 11 nm a 14 nm. Já o tamanho médio dos cristalitos dos suportes com maior proporção da fase *tetragonal*, foram calculados com relação a posição do pico em $2\theta = 30^\circ$ e

apresentaram tamanhos que variam de 10 nm a 13 nm. Pode-se dizer que não houve alteração significativa no tamanho médio de cristalitos dos suportes.

Ao comparar as rotas de síntese e o líquido iônico utilizado na síntese do suporte, observa-se que para os suportes Z0.4H, Z0.4P e ZV0.4H o tamanho médio de cristalitos foram de 11 nm, 12nm e 10 nm, respectivamente. Sendo assim, a alteração da rota de síntese, bem como a alteração do líquido iônico no meio reacional não levaram a diferença considerável no tamanho médio de cristalito, o que já era esperado considerando que as micelas formadas são do mesmo tamanho.

Os resultados de tamanho médio de cristalito apresentados na Tabela 7, mostram que há um aumento no tamanho médio dos cristalitos ao adicionar a fase ativa aos suportes; esse fato pode estar relacionado ao aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores. Os suportes foram calcinados a 600°C e, devido a temperatura em que a reação da tri-reforma do metano ocorre, os catalisadores foram calcinados a 900°C, o que pode justificar o aumento considerável para todos os materiais.

Os líquidos iônicos são considerados agentes limitantes e devido à sua estrutura altamente carregada, são capazes de estabilizar partículas. A remoção das moléculas do líquido iônico na estrutura do material via calcinação pode fazer com que o líquido iônico atue como agente direcionador de matrizes porosas de óxidos metálicos (PATRA; DUTTA; BHAUMIK, 2014).

Para verificar o real tamanho das partículas realizou-se a análise de microscopia de transmissão, para confrontar com os resultados obtidos a partir da equação de Scherrer (apresentados na seção 4.2.5).

4.3.3 FISISSORÇÃO DE N₂

Os resultados da análise de adsorção e dessorção de nitrogênio nos materiais sintetizados foi utilizada para determinar a distribuição do tamanho dos poros, volume de poros e área superficial pelo método BET.

A Figura 22 apresenta as isotermas de adsorção dos suportes de zircônia sintetizados pela rota convencional e pela rota usando líquido iônico e ainda

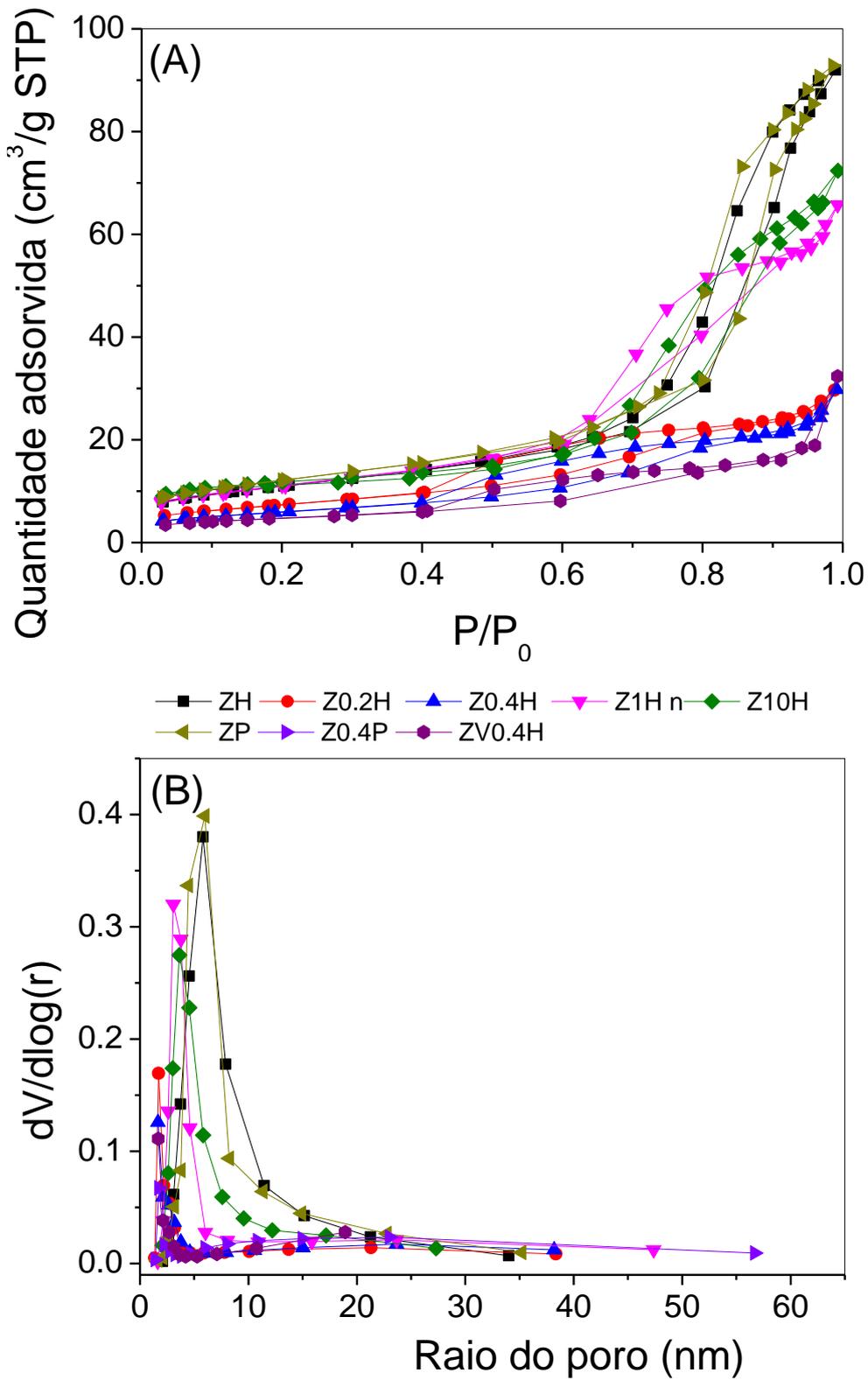
o volume de poros dos materiais e a distribuição dos tamanhos dos poros de todos os suportes. As isotermas apresentadas para todos os suportes são similares ao tipo IV, conforme classificação da IUPAC; um loop típico de histerese foi observado para todos casos, característico de materiais mesoporosos.

Para os suportes ZH e ZP, assim como para o Z1H e o Z10H, verifica-se uma histerese do tipo H1 (tipo A) associada a materiais porosos aglomerados. Para os demais suportes sintetizados com líquido iônico a histerese aparenta ser do tipo H4 (tipo B), característico de poros tipo fenda irregular (SING *et al.*, 1985).

Verifica-se que o loop das histereses dos suportes apresentam uma ampla faixa de pressão relativa de nitrogênio, indicando que os materiais mesoporosos não tem uma alta organização (MUSTU *et al.*, 2015). Ao aumentar a concentração de surfactante na síntese ocorre um aumento no volume de poros. Todos os suportes utilizados são mesoporosos. Para os materiais sintetizados através das rotas convencionais, a distribuição de tamanhos de poros é mais abrangente do que o que para os suportes sintetizados utilizando líquido iônico. Verifica-se um perfil estreito e centrado para todos os materiais.

Na Figura 22 (B) está apresentada a distribuição dos tamanhos dos poros de todos os suportes, sendo observado um pico na faixa de 2 nm a 15 nm para os materiais sintetizados pelas rotas convencionais. Verifica-se uma faixa limitada de 2nm até 10nm para os suportes obtidos utilizando líquido iônico.

Figura 22 – Isotermas de adsorção dos suportes (A) e distribuição dos poros dos suportes (B).



Verifica-se que com o aumento da concentração de LI na síntese ocorre uma diminuição no diâmetro dos poros dos materiais, um aumento no volume de poros e na área superficial pouco significativo. Isso pode ser devido às transformações de fases ocorridas durante a síntese, uma vez que os materiais sofrem transformações da fase m-ZrO₂ para t-ZrO₂. Com isso, pode-se concluir que o líquido iônico foi capaz de proporcionar uma organização dos materiais levando à formação da fase tetragonal completa. A elevada temperatura de calcinação pode influenciar na área superficial. Na tabela 8 estão dispostas as áreas superficiais, o volume de poros e o diâmetro dos poros dos materiais sintetizados.

Tabela 8 - Propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores de Ni obtidas a partir da fisiossorção de N₂.

	Materiais	área superficial (m²/g)	volume de poros(cm³/g)	diâmetro médio de poros (nm)
Suportes	ZH	39	0,14	14
	ZP	43	0,14	6
	Z0.2H	26	0,05	7
	Z0.4H	21	0,05	9
	Z1H	39	0,10	4
	Z10H	41	0,11	4
	Z0.4P	14	0,04	5
	ZV0.4H	17	0,05	12
Catalisadores	NiZH	14	0,06	7
	NiZP	17	0,06	1
	NiZ0.2H	5	0,07	9
	NiZ0.4H	-	0,002	2
	NiZ1H	4	0,02	10
	NiZ10H	7	0,02	11
	NiZ0.4P	11	0,08	3
	NiZV0.4H	5	0,02	2

Com relação aos catalisadores, a diminuição da área superficial e do volume de poros ocorre, pois o NiO preenche os poros do material (MUSTU *et al.*, 2015). Além disso, devido ao aumento da temperatura de calcinação ocorre colapso

na estrutura. Estes resultados estão de acordo com a literatura (ARAMOUNI *et al.*, 2018; DJINOVIĆ; ČRNIVEC; PINTAR, 2015; SHI *et al.*, 2016; ZHAO, X. *et al.*, 2017).

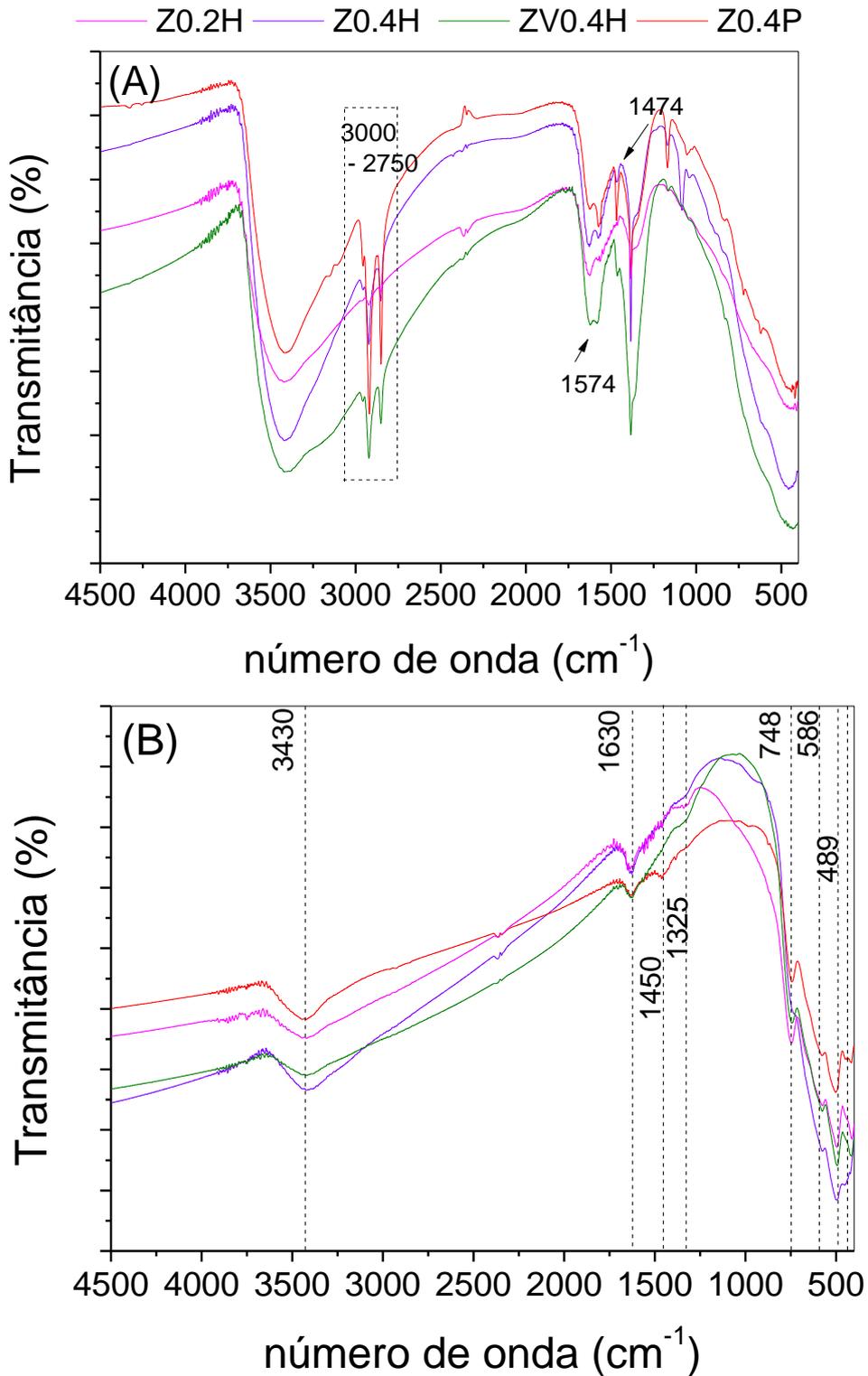
Singha *et al.* em 2016 sintetizaram catalisadores de Ni-ZrO₂ pela rota hidrotérmica com brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB) como template. Os materiais apresentaram áreas superficiais bem próximas às obtidas neste trabalho, da ordem de 7 a 10 m²/g nos catalisadores obtidos via impregnação. Com isso, os dados de área superficial e volume de poros estão de acordo com o que vem sendo apresentado na literatura. Todos os materiais sintetizados apresentaram maior área superficial do que a zircônia comercial.

4.3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A análise de infravermelho foi conduzida para investigar as configurações das ligações das partículas dos suportes e dos catalisadores. Os espectros foram obtidos na faixa de 4500 cm⁻¹ até 400 cm⁻¹. Foi realizada análise de FTIR antes e depois da calcinação para os suportes sintetizados utilizando líquido iônico, com o intuito de confirmar a eliminação dos orgânicos na etapa de calcinação.

Os espectros apresentados na Figura 23 mostram os suportes sintetizados com líquido iônico antes da etapa de calcinação. Verifica-se a presença da banda entre 3000 - 2750 cm⁻¹ referente ao estiramento das ligações do radical alquil, bem como do anel e também o estiramento referente ao esqueleto do anel imidazol na banda de 1574 -1474 cm⁻¹, assim como já observado anteriormente no espectro apresentado na Figura 8 (CHE *et al.*, 2010). A presença dessas bandas confirma o sucesso da síntese do precursor da zircônia com líquido iônico, sendo que as mesmas desaparecem após a calcinação (Figura 24 (B)). Na Figura 24 observa-se a presença das bandas em 437, 482, 586, 748, 1325, 1450, 1630 e 3430 cm⁻¹ (HESHMATPOUR; AGHAKHANPOUR, 2012).

Figura 23 – FTIR dos precursores dos suportes sintetizados com líquido iônico (A) antes da calcinação e (B) após a calcinação.

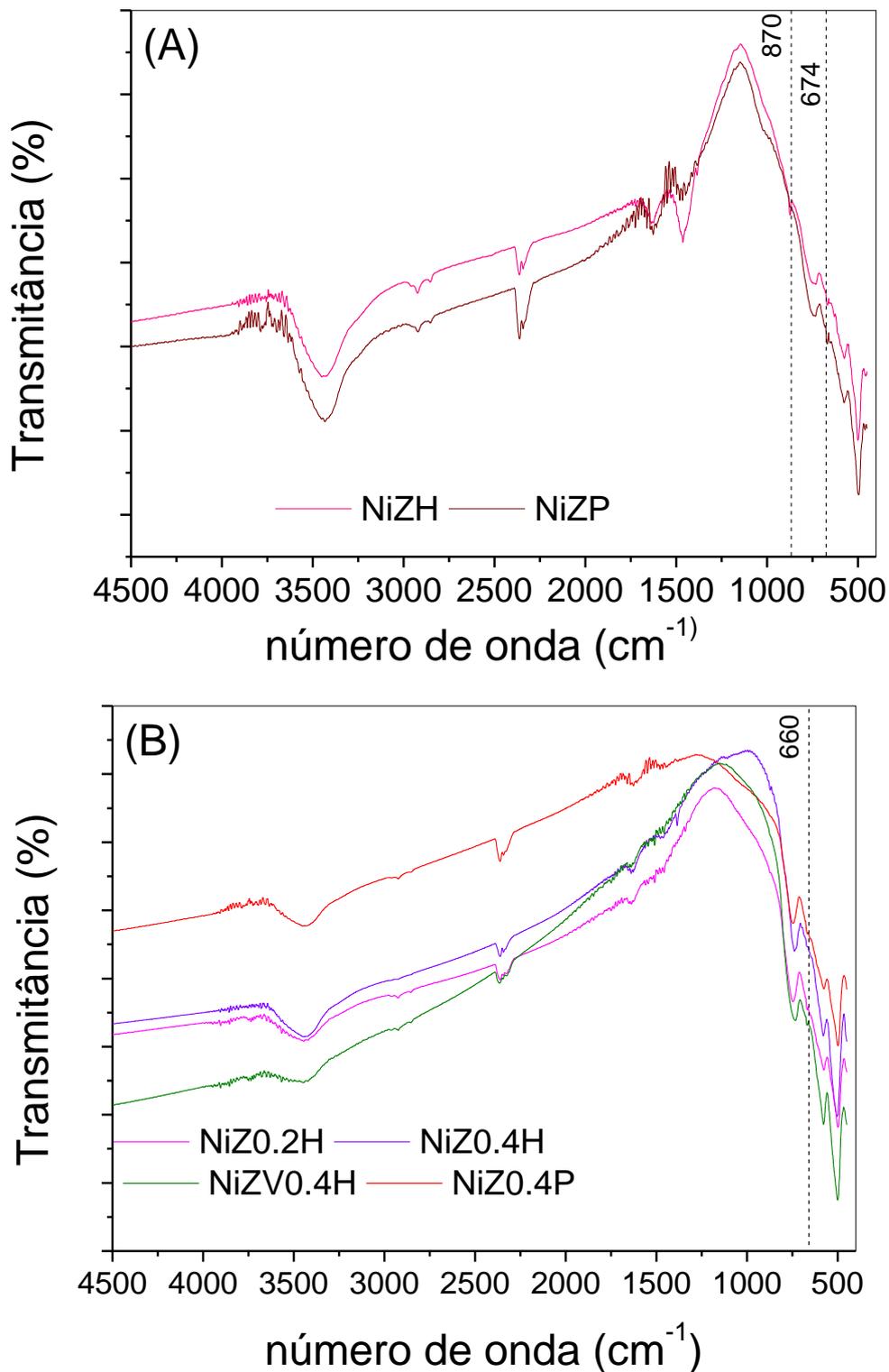


A banda observada em 3430 cm⁻¹ é referente à água fisiossorvida na superfície do material enquanto a banda em 1630 cm⁻¹ está relacionada com a água quimicamente adsorvida nesta superfície. As vibrações na faixa de 482, 586 e 740 cm⁻¹ estão relacionadas a zircônia monoclinica (GOHARSHADI; HADADIAN, 2012). A banda em 1630 cm⁻¹ presente em ambos os espectros refere-se ao CO₂ adsorvido do ambiente (NÉMETH *et al.*, 2015).

Na figura 24, além das bandas citadas anteriormente referentes ao suporte, há o surgimento das bandas referentes ao Ni ligado à superfície do suporte. As novas bandas e até mesmo o aumento da intensidade das bandas entre 800 – 400 cm⁻¹ estão associadas aos movimentos vibracionais M-O (M= Zr ou Ni) (HASSANI RAD *et al.*, 2016). As bandas em torno de 670 cm⁻¹ referentes ao níquel (MAJEWSKI; WOOD, 2014) que não foram verificadas nos suportes, agora aparecem tanto nas sínteses convencionais como nas sínteses em que foi utilizado líquido iônico (Figura 23).

Ocorreu uma diminuição das bandas de água fisiossorvidas e quimiossorvidas na superfície. Verifica-se também um aumento da intensidade do sinal das bandas referentes à fase monoclinica da zircônia, o que está de acordo com os resultados dos difratogramas dos cálculos de composição de fases. Ao adicionar o metal, independente da rota de síntese, houve um direcionamento para a fase monoclinica.

Figura 24 - FTIR dos catalisadores calcinados a 900°C sintetizados pelas rotas convencionais (A) e os catalisadores sintetizados a partir dos materiais com líquido iônico (B).



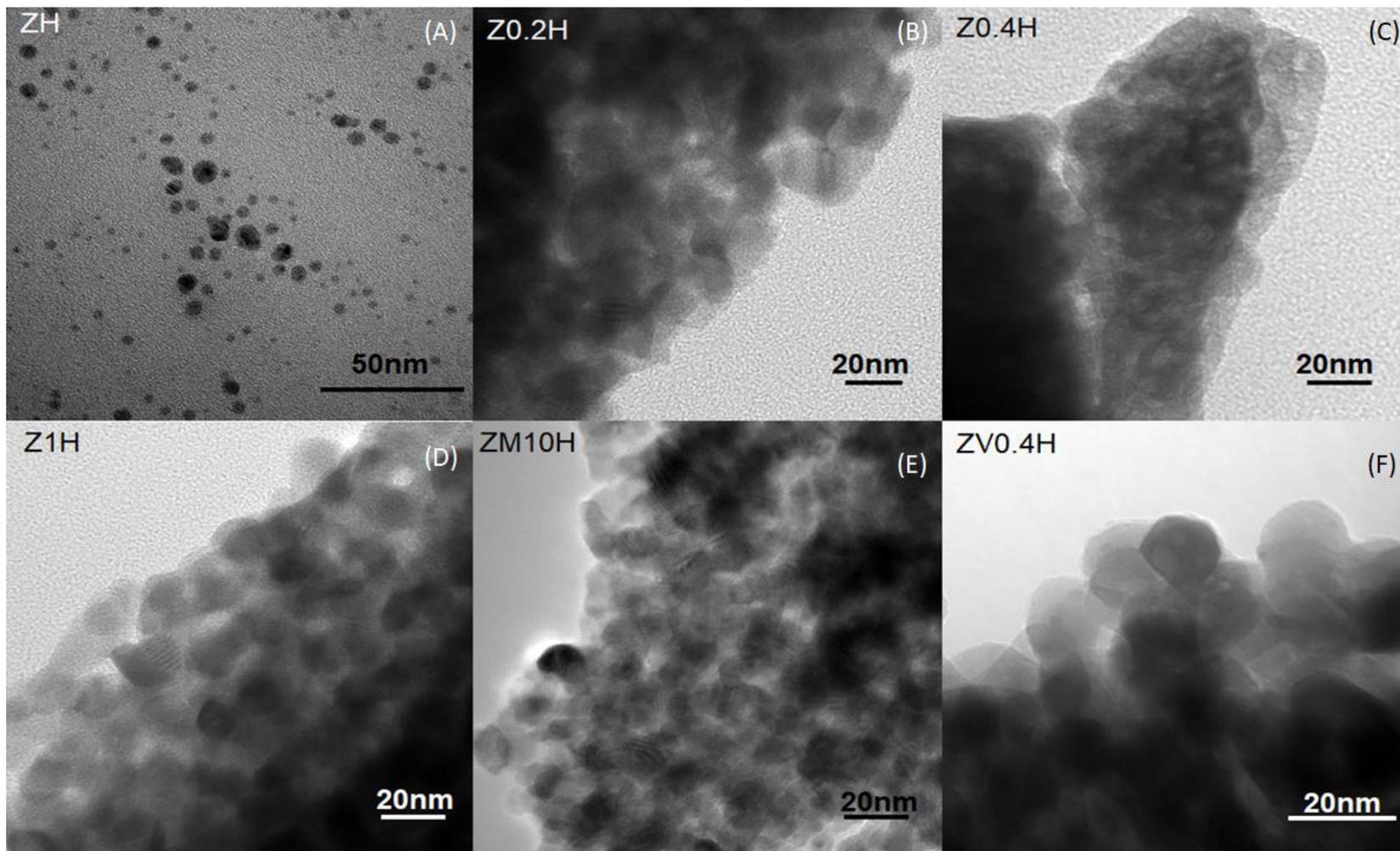
4.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTRÔMETRO DE RAIOS X DE ENERGIA DISPERSIVA ACOPLADO (MEV/EDS)

As imagens obtidas a partir da análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) apresentadas na Figura 25 dos suportes sintetizados mostram um material nanoparticulado composto por partículas muito pequenas. Quando se utiliza o líquido iônico no meio reacional pode-se dizer que a mesoporosidade dos suportes é resultante do aglomerado de partículas.

A maior cristalinidade das partículas está relacionada com a maior razão Li/Zr e ainda se observa maior definição dos planos cristalinos para as concentrações mais elevadas. Esse fato fica nitidamente evidenciado quando se compara a Figura 25 (B) com a Figura 25 (D) e (E), onde os planos de difração podem ser vistos claramente. No suporte Z0.2H quase não são identificados estes planos, enquanto que no suporte Z1H e Z10H o inverso ocorre.

Ao comparar os materiais contendo líquidos iônicos com mesma concentração observa-se que o suporte ZV0.4H (Figura 25 (F)) apresenta uma maior definição com relação à morfologia quando comparado com Z0.4H (Figura 25 (C)). Dong *et al.* obteve resultados similares ao comparar amostras com líquidos iônicos com o mesmo ânion porém com diferentes cátions (DONG *et al.*, 2009), mesmo com difratogramas muito semelhantes (Figura 17) as micrografias mostram materiais com geometrias diferentes e não uniformes.

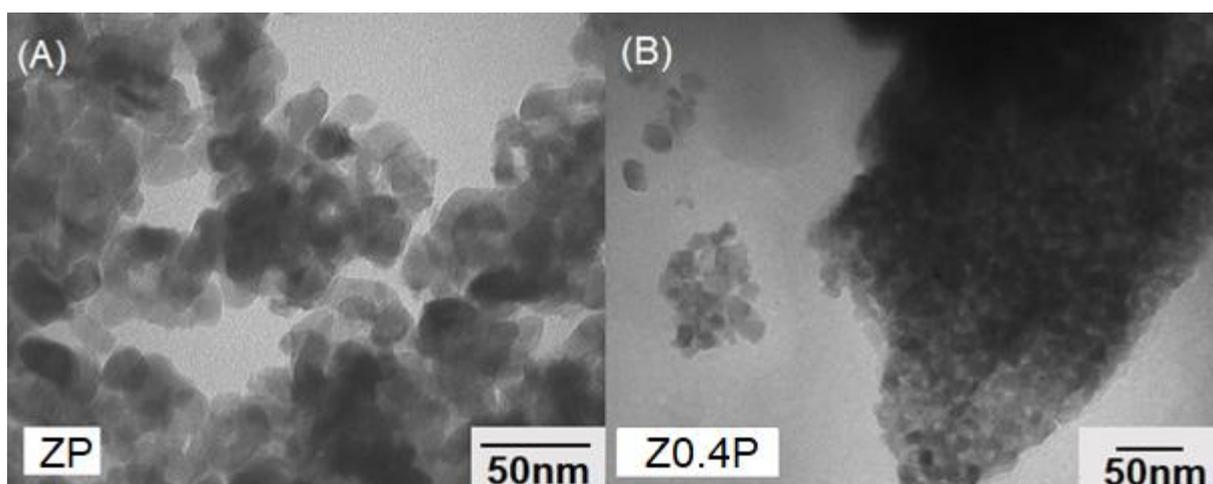
Figura 25 - MET dos suportes obtidos pela rota hidrotérmica calcinados a 600°C do (A) ZH, do (B) Z0.2H, do (C) Z0.4H, do (D) Z1H, do (E) Z10H, e do (F) ZV0.4H



Na Figura 26 são apresentadas as micrografias dos suportes obtidos via precipitação. Assim como nos suportes obtidos pela rota hidrotérmica, o suporte obtido com líquido iônico e via precipitação Z0.4P apresenta um aglomerado de nanopartículas assim como no Z0.4H. Não foi constatado nenhuma diferença morfológica considerável em comparação aos dois métodos empregando líquido iônico. Porém, ao comparar as duas rotas convencionais, Figura 25 (A) para o ZH e Figura 26 (A) para ZP, pode-se dizer que a síntese via precipitação favorece a formação de partículas maiores.

Vem sendo reportado na literatura que em concentrações elevadas de surfactante a coalescência dos *clusters* das moléculas dos surfactantes favorece a formação de estruturas lamelares ou ainda uma desordem nos clusters das micelas pode favorecer o colapso da matriz inorgânica com o tratamento térmico, o que pode estar ocorrendo e sendo responsável pela formação da fase tetragonal da ZrO_2 , que já foi comentado anteriormente através da difração de raios-X.

Figura 26 - MET dos suportes obtidos via precipitação calcinados a 600°C do (A) ZP e do (B) Z0.4P

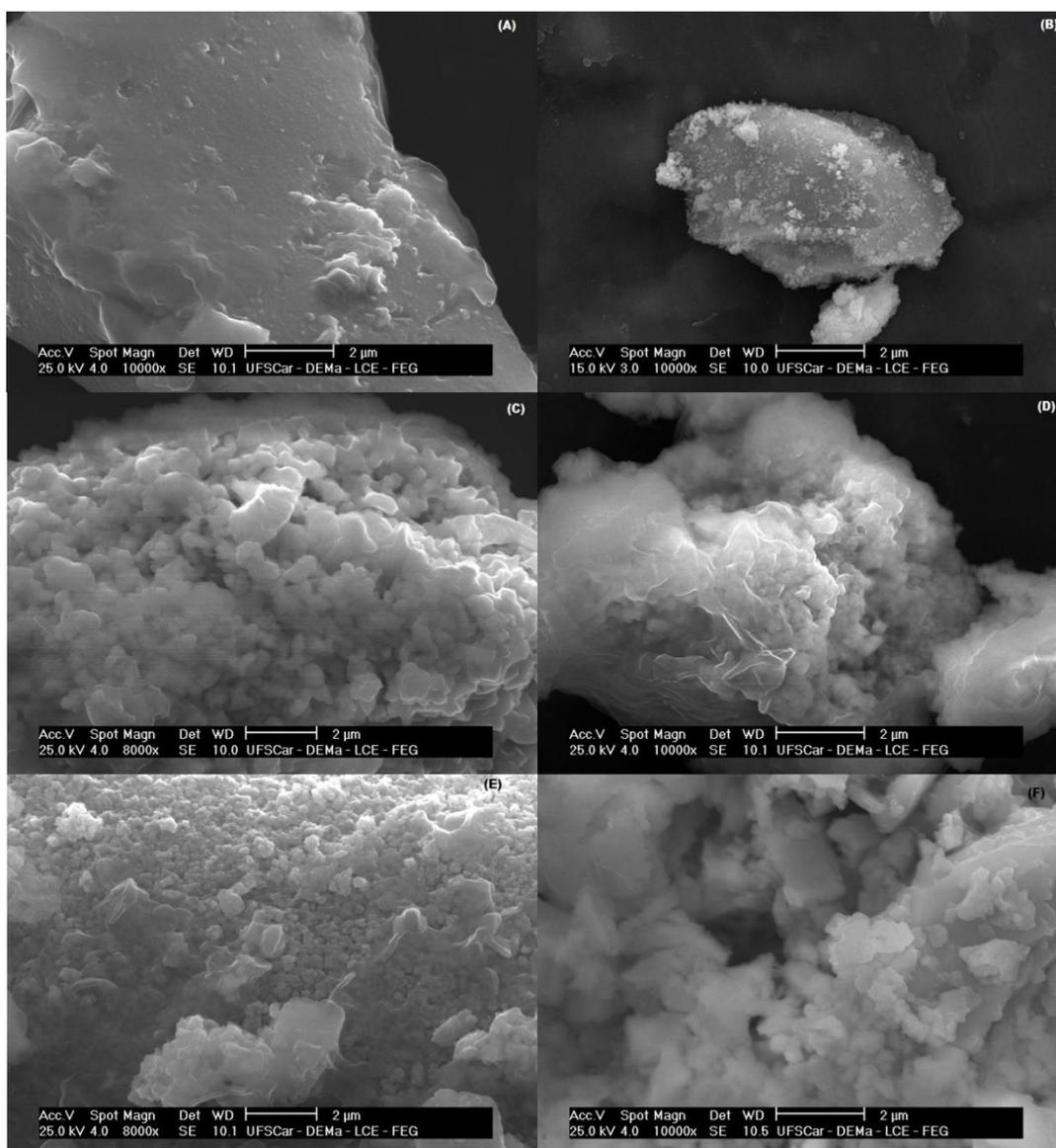


A fim de analisar a morfologia dos catalisadores e avaliar a quantidade de níquel disperso na superfície do material realizou-se análises de microscopia eletrônica de varredura (Figura 27) com energia dispersiva (MEV/EDS).

Observa-se na Figura 27 uma maior heterogeneidade com relação ao tamanho de partículas nos catalisadores sintetizados utilizando líquido iônico na

síntese do suporte. Verifica-se que as partículas formam aglomerados menores e ainda fica evidente a existência de poros na superfície dos materiais, o que está de acordo com as isotermas apresentadas anteriormente (Figura 22).

Figura 27 - MEV dos catalisadores calcinados a $900^\circ C$ do (A) NiZH, do (B) NiZP, do (C) NiZ0.4H, do (D) NiZ0.4P, do (E) NiZ0.2H e do (F) NiZV0.4H



A análise de energia dispersiva (EDS) foi realizada para confirmar de forma qualitativa a composição referente ao metal inserido ao suporte, com o intuito de verificar se o método de impregnação via úmida foi eficiente. Em todos os materiais foi inserida uma carga metálica de níquel próxima a 5% em relação massa/massa. Os resultados obtidos estão dentro do esperado, tendo em vista que esta é uma análise de superfície. Todos os materiais apresentaram teores de níquel próximos de 5%. Deve-se ressaltar que esse resultado levou em consideração apenas a zircônia e o níquel presentes no material.

A partir da Tabela 9 percebe-se um desvio elevado para os catalisadores com maior percentual de fase monoclinica no suporte (NiZH e NiZP). Esse alto valor do desvio está relacionado com a dispersão do níquel sobre o suporte.

Tabela 9 - Composição química obtida através do EDS

Materiais	EDS Ni(%) $\pm \sigma$
NiZH	6 \pm 2
NiZP	5 \pm 3
NiZ0.2H	5 \pm 1
NiZ0.4	5,5 \pm 0,7
NiZ1H	5,2 \pm 0,5
NiZ10H	6 \pm 1
NiZ0.4P	6 \pm 1
NiZV0.4H	6,0 \pm 0,2

Observa-se que as sínteses convencionais apresentaram os desvios mais elevados, enquanto que para o suporte sintetizado através do [C₁₆VIM][Br], obteve-se uma dispersão mais homogênea do metal (Tabela 9, para cinco regiões $\sigma = 0, 2$). Esse fato sugere que as partículas com geometria mais bem definidas favorecem uma melhor dispersão (Figura 29). Além disso, o polimorfo da zircônia tem grande relevância na adsorção do Ni e a forma cristalina da zircônia pode afetar a atividade catalítica. Um estudo recente mostrou que há diferença na estabilidade e nucleação

de clusters de Pt em superfícies de zircônia cúbica, tetragonal ou monoclínica (WANG, Y.; GAO, 2017).

4.3.6 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP-H₂)

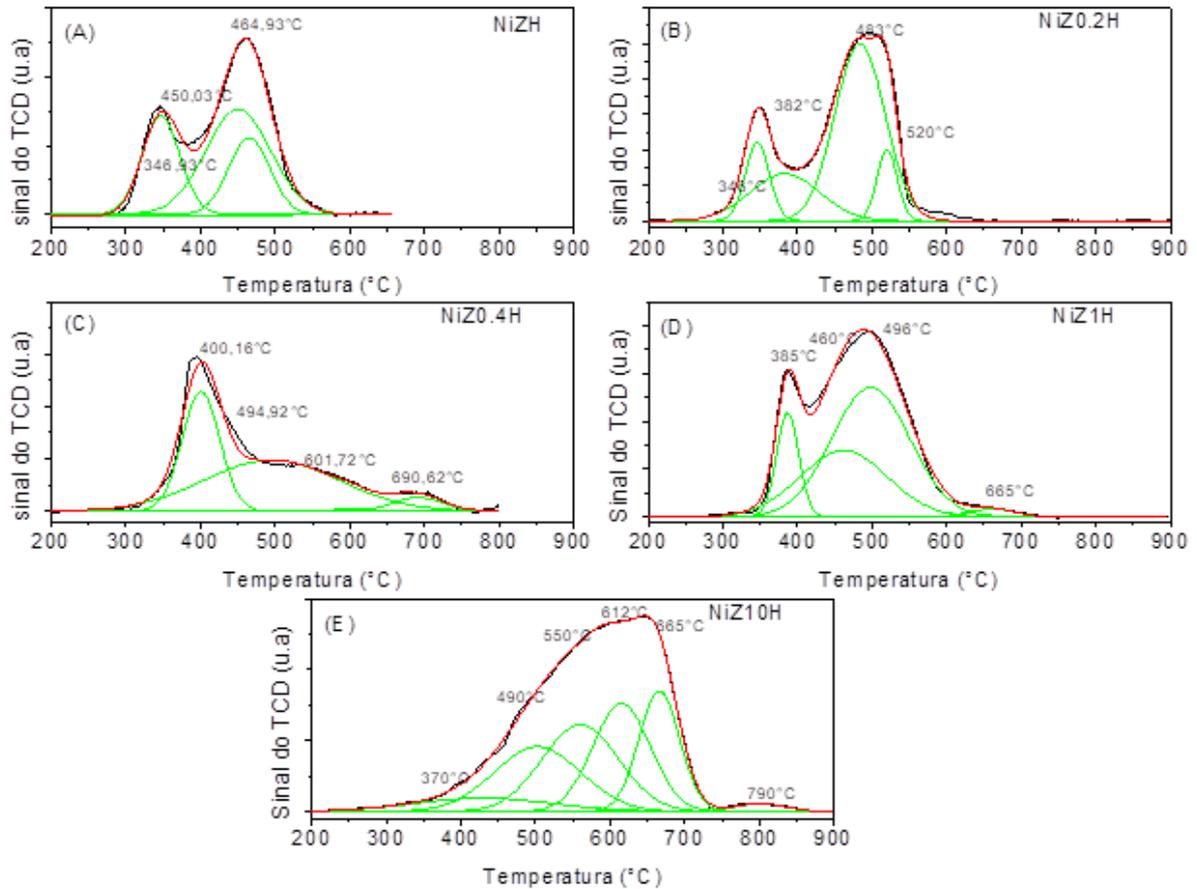
Ao confrontar os resultados de microscopias/EDS com os de redução a temperatura programada com H₂, confirma-se o que já havia sido sugerido a respeito da dispersão do óxido de níquel. Constatou-se que existem diferentes picos de redução de acordo com cada suporte.

Na Figura 28, são apresentados os perfis dos catalisadores obtidos com e sem líquidos iônicos sintetizados pela rota hidrotérmica. Na Figura 28 o primeiro pico apresentado nas amostras na faixa de temperatura de 346°C a 386°, refere-se à redução do óxido de níquel a Ni⁰, com fraca interação com o suporte (NÉMETH *et al.*, 2015). Os segundos picos de maior intensidade estão em temperaturas mais elevadas, de 460° a 490°. Esse segundo pico de redução refere-se ao níquel com interação moderada com o suporte (SINGHA *et al.*, 2016a).

O perfil do catalisador NiZ0.4H apresentado na Figura 28 (C) difere-se em relação aos demais. Observa-se que um pico alongado, de maior intensidade, que surge a 400°C, sugerindo interação moderada do NiO com o suporte e um maior número de partículas de níquel de tamanho uniforme, reduzidas na mesma faixa de temperatura (PEYMANI; ALAVI; REZAEI, 2016a) como já havia sido mencionado anteriormente.

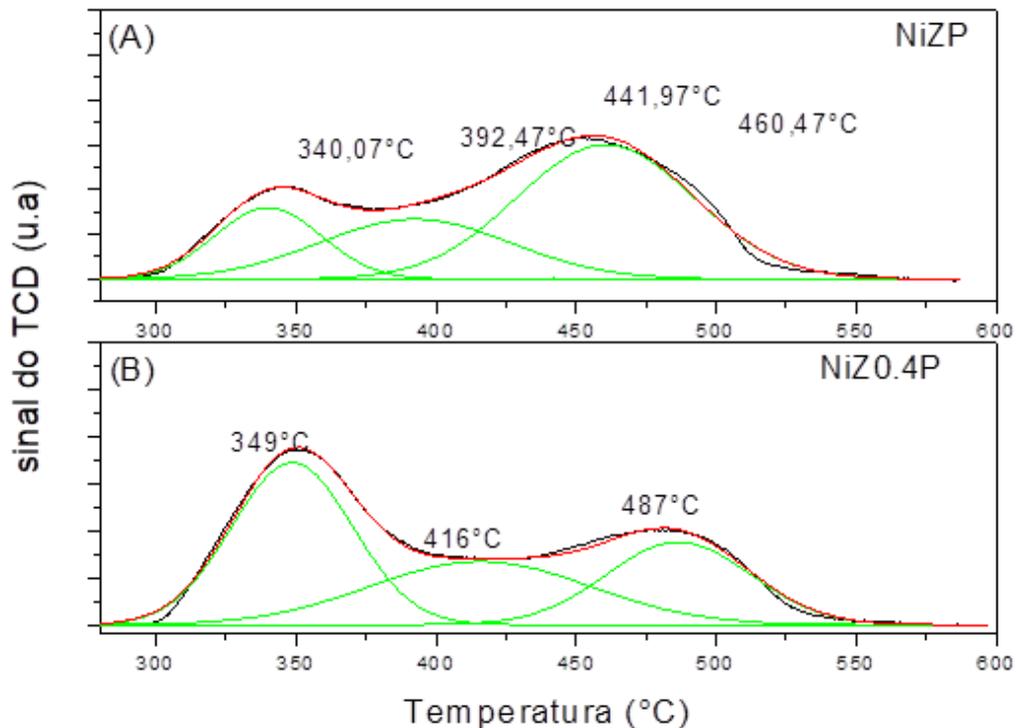
Pode-se verificar também que conforme há um aumento na concentração de líquido iônico no suporte (Z0.4H, Z1H e Z10H), conseqüentemente maior concentração de fase tetragonal no suporte, o perfil de redução desloca-se para temperaturas mais altas. No catalisador NiZ10H que apresentou uma forte interação das partículas de NiO com o suporte e uma melhor dispersão, observa-se picos de redução em temperaturas acima dos demais. Esses fenômenos podem ser atribuídos a espécies de óxido de níquel com forte interação com os suporte ou ainda íons Ni²⁺ presentes no interior da ZrO₂ (CHEN *et al.*, 2016; LI, S. *et al.*, 2013).

Figura 28 – Redução a temperatura programada de H₂ dos catalisadores obtidos através do tratamento hidrotérmico.



Na Figura 29 estão apresentados os perfis de redução dos catalisadores obtidos a partir do método de precipitação. Nos perfis de redução do NiZP e NiZ0.4P observa-se uma melhor dispersão no catalisador sem líquido iônico na síntese do suporte. Uma maior quantidade de óxido níquel é reduzida em 349°C para o NiZ0.4P, sugerindo menor interação com o suporte, enquanto que para o NiZP há maior quantidade de óxido reduzido a partir de 392°C, sugerindo uma interação mais forte com o suporte. Pode-se afirmar que existem partículas de níquel com diferentes tipos de interação com o suporte em ambos os materiais.

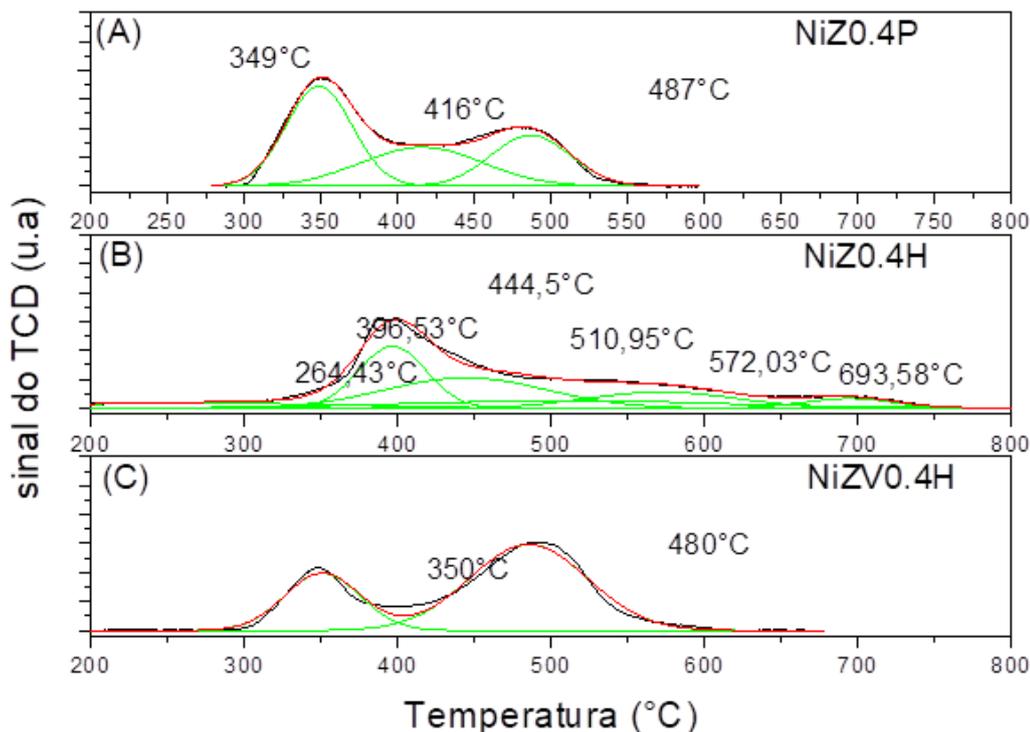
Figura 29 – Redução a temperatura programada de H_2 dos catalisadores obtidos a partir dos suportes sintetizados via precipitação (A) NiZP e do (B) NiZ0.4P.



Ao comparar os perfis de redução dos materiais sintetizados com razão molar Zr:Li de 0,4 verifica-se que existe influencia do suporte na dispersão da partículas de NiO. Na Figura 30, observa-se o pico mais intenso na temperatura mais baixa, sendo de 349°C para o NiZ0.4P (Figura 30 (A)), 480°C para o NiZV0.4H (Figura 30 (B)) e 444°C para o NiZ0.4H (Figura 30 (C)).

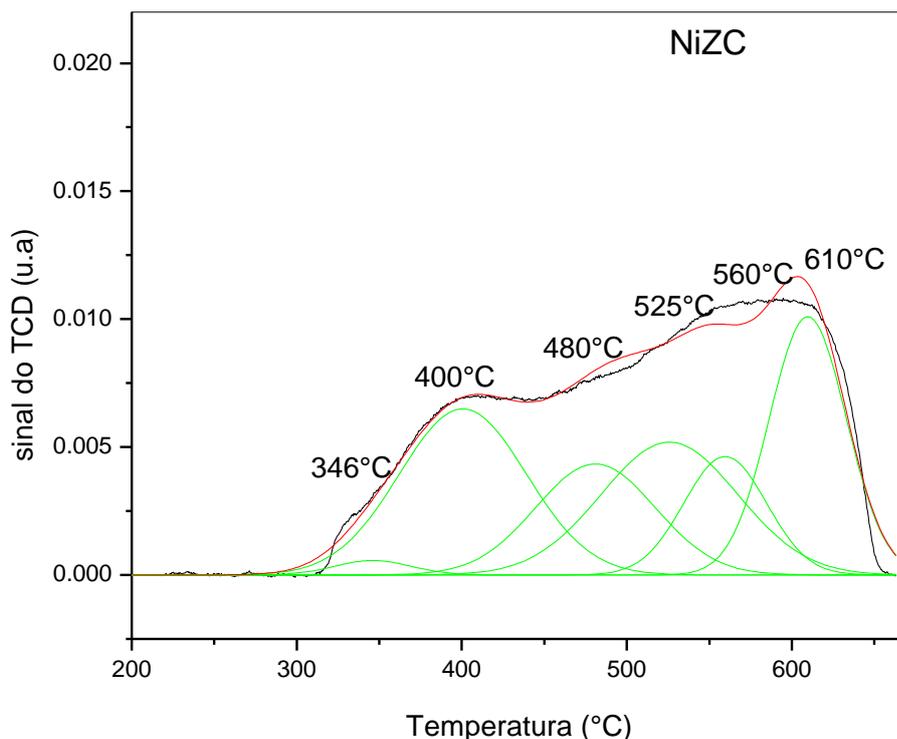
A partir dos dados de redução verifica-se que para o NiZ0.4P apenas 26% do total da fase ativa reduz-se acima de 450°C, para o NiZ0.4H 64% do total do NiO é reduzido enquanto que para o NiZV0.4H, 70% das partículas de Ni foram reduzidas acima de 450°C.

Figura 30 – Redução a temperatura programada de H_2 dos catalisadores sintetizados a partir dos suportes com proporção molar $Zr:Li = 1:0,4$ (A) $NiZ0.4P$, (B) $NiZ0.4H$ e do (C) $NiZV0.4H$.



Ao analisar os picos referentes a reduções do óxido de níquel com alta interação com o suporte, nota-se que as temperaturas de redução são bem próximas para o $NiZ0.2H$, $NiZ0.4H$ e $NiZV0.4H$, sendo de $487^\circ C$, acima de $444^\circ C$ e $480^\circ C$, respectivamente. Mesmo os materiais tendo apresentado a mesma composição de fases, como discutido anteriormente na seção da caracterização por EDS, observa-se que com o catalisador $NiZ0.4H$ obteve-se uma melhor dispersão, o que sugere a formação de partículas de níquel menores, algumas sendo reduzidas em temperaturas acima de $500^\circ C$.

O perfil de redução que se difere de todos os outros é o do catalisador comercial, $NiZC$, Figura 31, onde não é possível diferenciar nenhum pico separadamente, o que sugere que este material favorece a formação de partículas de óxido de níquel com tamanhos muito diferentes entre si, com diferentes forças de interação com o suporte.

Figura 31 - RTP de H₂ do NiZC, catalisador obtido a partir do suporte comercial.

Estes resultados estão de acordo com os difratogramas apresentados. Alguns autores sugerem que a interação do NiO com a fase bulk da ZrO₂ é verificada em temperaturas altas e que as fracas interações com o suporte ou as espécies de NiO_x livres são detectadas em baixas temperaturas (SINGHA *et al.*, 2016b; SUN *et al.*, 2012; ZHAO, K.; WANG; LI, 2016).

Os picos até 300°C podem estar também associados a pequenas partículas de níquel que são facilmente reduzidas e que podem ser desativadas devido à alta mobilidade ou por sinterização. Já as partículas de óxido de níquel com forte interação com o suporte são formadas devido a uma maior dispersão ou ainda pela forte interação com o suporte (NAEEM *et al.*, 2014).

Para estimar a área referente ao consumo de hidrogênio dos materiais sintetizados, os picos de redução dos materiais foram deconvoluídos e obteve-se o valor da área através do ajuste de uma Gaussiana. A área total do NiZH foi estimada a partir de 3 picos e a área do NiZP foi estimada a partir de 4 picos. Para os catalisadores sintetizados com líquido iônico foram necessários 6 picos para o NiZ0.4H, 3 picos para o NiZ0.4P, 4 picos para o NiZ0.2H e 2 picos para o NiZV0.4H.

Para todos os ajustes o valor do r^2 , referente à qualidade do ajuste, foi superior a 99%. Os valores referentes aos consumos de H₂ e percentual de redução estão na Tabela 10 logo a seguir.

Tabela 10 - Área total referente ao consumo de H₂ (verifique se a precisão de uma casa após a virgula pode ser considerada ou se deve ser menor)

	Materiais	Mols de H₂ consumido	Massa de NiO reduzida (g)	% redução
Comercial	NiZC	4,16 E-05	2,44 E-03	89,9
Convencional	NiZH	3,39 E-05	1,99 E-03	79,2
	NiZP	3,60 E-05	2,11 E-03	84,5
Com líquido iônico	NiZ0.2H	4,32 E-05	2,53 E-03	95,2
	NiZ0.4P	3,64 E-05	2,13 E-03	84,2
	NiZ0.4H	3,90 E-05	2,29 E-03	91,3
	NiZV0.4H	3,20 E-05	1,88 E-03	73,1
	NiZ1H	10,05 E-05	5,48E-03	103,5
	NiZ10H	9,33 E-05	5,90E-03	82,7

Entretanto, pode-se verificar a partir dos resultados mostrados na Tabela 10, que o consumo de H₂ obtido estão próximos, sugerindo que os materiais têm cargas de metal semelhantes. A partir da curva de calibração, obtida em função da integração das áreas com relação ao perfil de sinal do TCD versus temperatura, foram estimados os percentuais totais de metal com relação à massa de catalisador utilizada. Obteve-se os valores de 3,9%, 4,2%, 4,5%, 4,2%, 4,7%, 3,6% e 4, 4% para os catalisadores ZH, ZP, NiZ0.4H, NiZ0.4P, NiZ0.2H, NiZV0.4H e NiZC. Estes valores estão próximos do valor teórico de 5%.

4.3.7 DESSORÇÃO DE NH₃ A TEMPERATURA PROGRAMADA

A acidez dos suportes foi avaliada a partir do DTP de amônia e os resultados estão apresentados na Figura 32 para os suportes e na Figura 33 para os catalisadores. As amostras apresentaram diferentes perfis, a primeira faixa de dessorção fica situada entre 100°C e 400°C representando sítios de baixa acidez e a

segunda está entre as temperaturas de 400°C até 600°C, representando sítios com forte acidez (MO *et al.*, 2015).

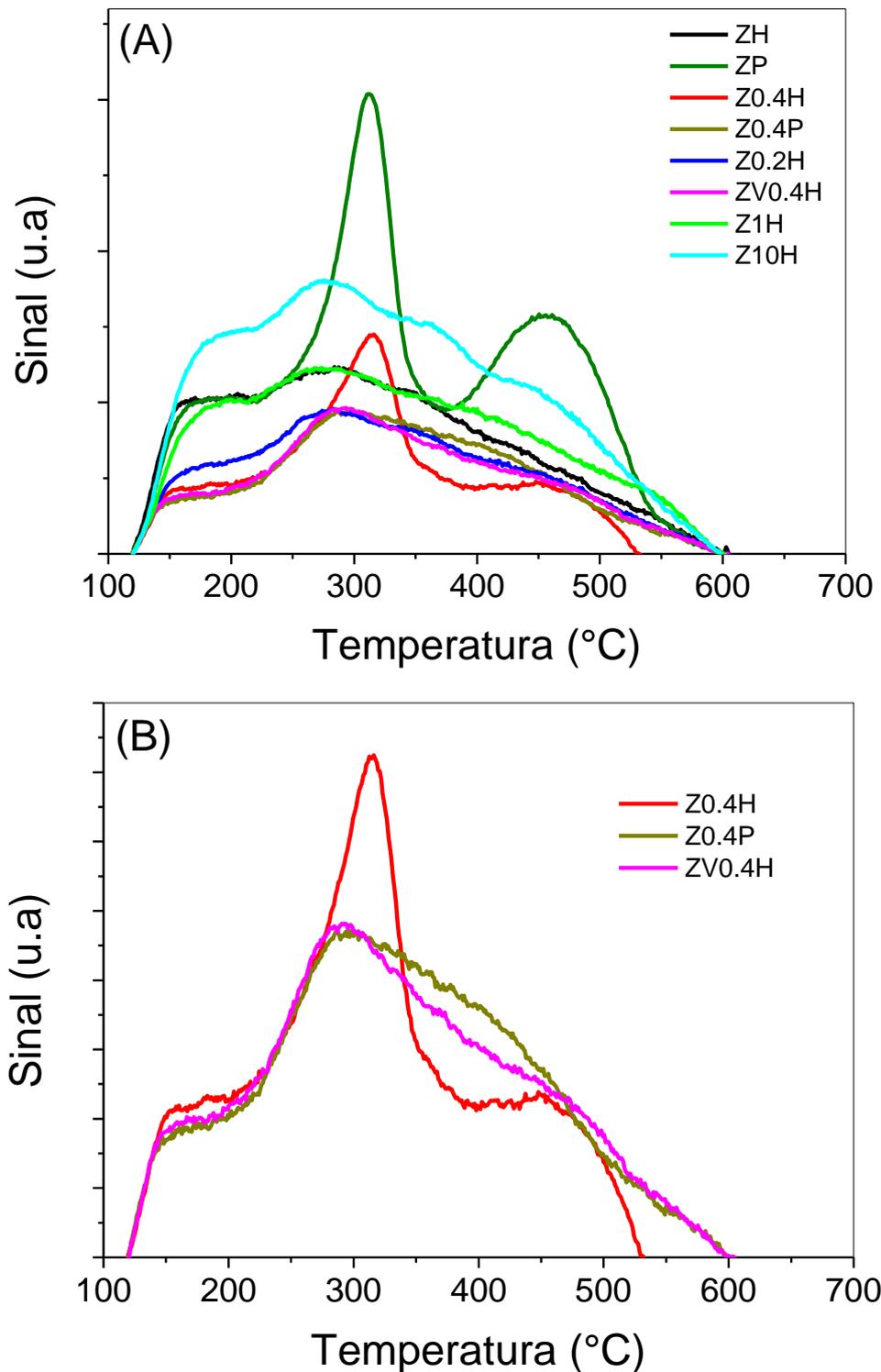
Ao compararmos o perfil de dessorção de amônia das sínteses convencionais (Figura 32), o suporte preparado pela rota hidrotérmica (ZH – linha rosa) apresentou uma acidez menor do que o suporte obtido via precipitação (ZP – linha vinho). Porém, para o suporte ZH a acidez total foi de 0.67 mmol/g e para o suporte ZP esta foi de 0.63 mmol/g, indicando que não houve diferença considerável em função dos métodos utilizados.

Ao avaliar os perfis de dessorção dos suportes sintetizados com o líquido iônico [C₁₆MIM][Br⁻] verifica-se que o aumento da concentração deste composto acarreta em um aumento da acidez total do material. Este fato pode estar relacionado com a composição das fases da zircônia de cada material. Sabe-se que a fase *tetragonal* possui caráter mais ácido do que a *monoclínica*. Esse fato pode ser constatado a partir do DTP-NH₃, sendo que o suporte 100% tetragonal Z10H foi o que apresentou acidez total mais elevada.

Como já foi verificado através da análise de difração de raios X, o aumento da concentração do líquido iônico leva à formação da fase tetragonal, com isso, quanto maior o percentual da fase *tetragonal* no suporte maior será a acidez. Porém, a acidez do Z10H foi a mesma obtida na síntese convencional, assim, os líquidos iônicos têm a capacidade de diminuir a acidez total do suporte.

Ao avaliar a influência da síntese e do líquido iônico no suporte considerando a acidez do material apresentada na Figura 32 (B), verifica-se que quando se utiliza o [C₁₆VIM][Br⁻] e se obtém o suporte ZV0.4H, a acidez total foi baixa e igual a 0,28 mmol/g enquanto que para o Z0.4H foi de 0,31 mmol/g. Ao analisar a acidez do suporte obtido via precipitação e com líquido iônico, a acidez total obtida para o Z0.4P foi de 0,31 mmol/g a mesma obtida para o Z0.4H, ambos sintetizados com [C₁₆MIM][Br⁻].

Figura 32 - Perfil de dessorção de amônia de todos os suportes (A) e dos suportes obtidos com líquido iônico na proporção molar $Zr:Li = 0,4$ (B).



Ressalta-se que como os materiais apresentam as mesmas proporções de fases da zircônia, não é possível identificar uma diferença considerável em relação

à acidez. Ao considerarmos que a área sob o pico referente ao DTP de amônia é proporcional à acidez, quanto maior a área maior será a acidez. Com isso, apresenta-se na Tabela 11 os dados da deconvolução e estimativa da área a partir da curva Gaussiana dos suportes. Em resumo as sínteses utilizando qualquer um dos líquidos iônicos na proporção 1:0,4 apresentou a mesma acidez, indicando a capacidade do líquido iônico de controlar esta característica de superfície. Conclui-se ainda que a diferença de estabilidade térmica dos líquidos iônicos não influencia na acidez do material, assim como não há influência na proporção das fases obtidas, como visto na difração de raios X.

Tabela 11 - Acidez dos suportes obtidas a partir da dessorção de NH₃

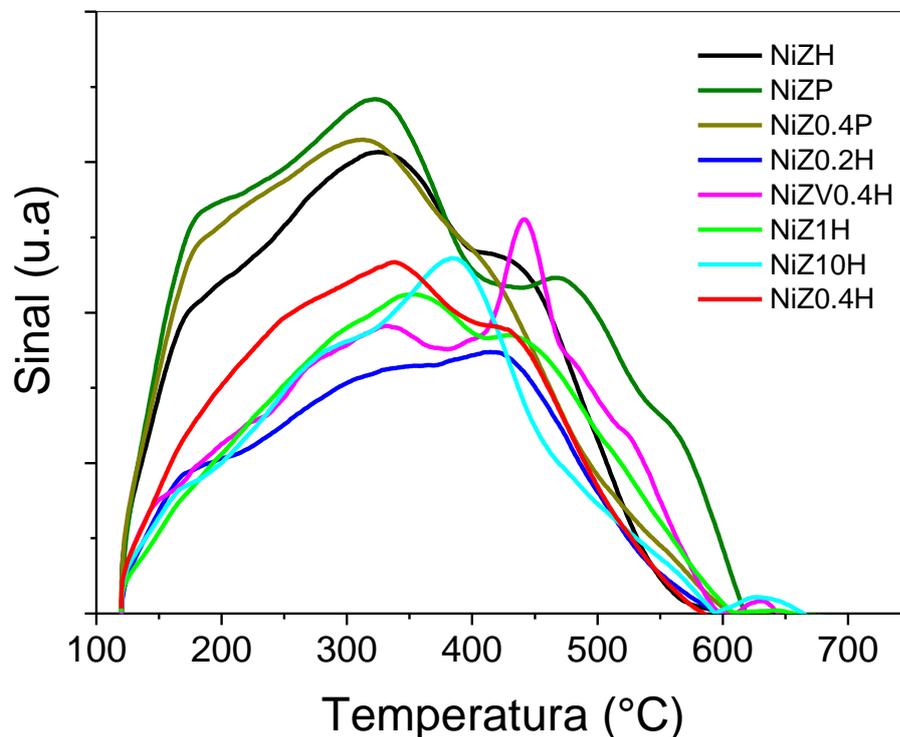
Materiais		Acidez total (mmol/g)	Densidade de sítios ácidos (mmol/m ²)
Convencionais	ZH	0,67	1,71 E-02
	ZP	0,63	1,46 E-02
Com líquido iônico	Z0.2H	0,29	1,09 E-02
	Z0.4P	0,31	2,20 E-02
	Z0.4H	0,31	1,46 E-02
	ZV0.4H	0,28	1,66 E-02
	Z1H	0,41	1,04 E-02
	Z10H	0,68	1,65 E-02

Todas as discussões feitas comprovam a relação da acidez com as fases obtidas: diferentes sínteses com a mesma concentração de líquido iônico leva a mesma acidez, ou seja, a concentração do líquido iônico é o que determina a acidez do material, assim como a proporção das fases obtidas no material como citado anteriormente.

O perfil de dessorção de amônia dos materiais após incorporação da fase ativa dos catalisadores está apresentado na Figura 33. Verifica-se que ao fazer a deconvolução dos picos há uma diferença de acidez considerável entre os catalisadores obtidos pelas rotas convencionais. O catalisador proveniente dos suportes preparados pelo método de precipitação, NiZP apresentou uma acidez mais

elevada do que o catalisador NiZH, proveniente do suporte obtido via rota hidrotérmica, sendo 0,29 mmol/g e 0,18 mmol/g, respectivamente.

Figura 33 - Perfil de dessorção de amônia para os todos os catalisadores.



Ao avaliarmos os comportamentos dos catalisadores cujos suportes foram obtidos pela rota ionotérmica, verifica-se que o catalisador NiZ0.2H apresentou menor acidez, 0,10 mmol/g. Os demais catalisadores apresentaram valores semelhantes de acidez, em torno de 0,20 mmol/g. Verifica-se que após a incorporação do metal a acidez dos catalisadores foi similar.

Foi observado anteriormente, nos ensaios de redução a temperatura programada, que a forma como óxido de níquel está disperso na superfície de cada suporte é diferente, resultando em diferentes tipos de interação do níquel com o suporte. O catalisador NiZ0.4H apresentou maior obstrução dos poros após a impregnação do níquel como observado a partir dos resultados de BET. Isso pode acarretar em uma menor acessibilidade aos sítios.

A densidade de sítios ácidos foi de $2,34 \times 10^{-2}$ mmol/m² para o NiZV0.4H e de $1,99 \times 10^{-2}$ mmol/m² para o NiZ0.4P, valores estes que são relativamente próximos. O NiZ0.4H apresentou área superficial muito baixa o que, conseqüentemente, leva a uma densidade de sítios ácidos mais elevada do que os demais catalisadores.

As densidades do NiZ1H e do NiZ10H foram de $4,62 \times 10^{-2}$ mmol/m² e $2,7134 \times 10^{-2}$ mmol/m², respectivamente, mesmo os materiais apresentando acidez total muito próximas. A Tabela 12 apresenta os dados da deconvolução e estimação da área a partir da curva Gaussiana, dos catalisadores.

Tabela 12 - Acidez dos catalisadores obtidas a partir da dessorção de NH₃

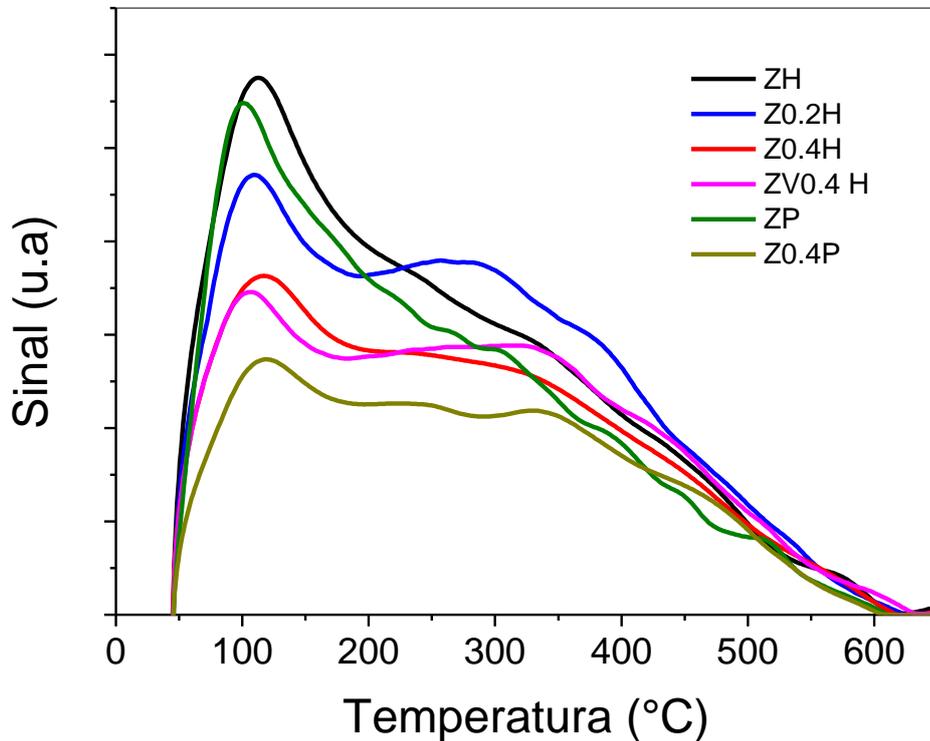
Materiais		Acidez total (mmol/g)	Densidade de sítios ácidos (mmol/m ²)
Convencionais	NiZH	0,18	1,25 E-02
	NiZP	0,30	1,72 E-02
Com líquido iônico	NiZ0.2H	0,10	1,98 E-02
	NiZ0.4H	0,18	4,5143
	NiZ1H	0,18	4,62 E-02
	NiZ10H	0,20	2,71 E-02
	NiZ0.4P	0,22	1,99 E-02
	NiZV0.4H	0,13	2,34 E-02

4.3.8 DESSORÇÃO DE CO₂ A TEMPERATURA PROGRAMADA

O CO₂ é um tipo de gás ácido e um suporte com forte basicidade superficial favorece a sua adsorção, o que pode aprimorar a performance catalítica do material (MO *et al.*, 2015). Estas características podem ser vantajosas tendo em vista que durante a reação de tri-reforma tem-se a intenção de utilizar o CO₂ na alimentação e converte-lo em gás de síntese. Para investigar a basicidade dos suportes e a capacidade de adsorção de CO₂ fez-se a análise de dessorção de CO₂ a temperatura programada. Conforme apresentado na Figura 34, os picos de dessorção do CO₂

localizam-se nas faixas de temperaturas de 50°C a 200°C, de 200°C até 400°C e de 400°C até 600°C e ainda acima de 600°C.

Figura 34 - Perfil de dessorção de CO₂ dos suportes



Estes intervalos de temperatura estão associados a presença de sítios básicos fracos, intermediários, fortes e muito fortes, respectivamente (BARTHOS *et al.*, 2001). Todos os suportes apresentaram perfis similares, indicando a presença de uma região de dessorção de CO₂ na faixa de 100°C caracterizando os sítios básicos fracos, outra região localizada entre 200°C e 400°C caracterizando os sítios básicos intermediários e ainda uma região com pico de menor intensidade acima de 400°C caracterizando os sítios básicos fortes.

Pode-se dizer que é desejada uma certa quantidade de sítios básicos para facilitar a sorção do CO₂ durante o processo reacional, a fim de minimizar a formação de coque (MUSTU *et al.*, 2015). Verifica-se que os suportes sintetizados pela rota convencional apresentam maior basicidade, como mostra a Tabela 13. Porém, mesmo que as amostras sintetizadas utilizando líquido iônico tenham apresentado menores concentrações de sítios básicos, percebe-se que os valores são

bem próximos uns dos outros. Os picos referentes aos sítios básicos de intensidade moderada são mais intensos nos suportes obtidos utilizando líquido iônico.

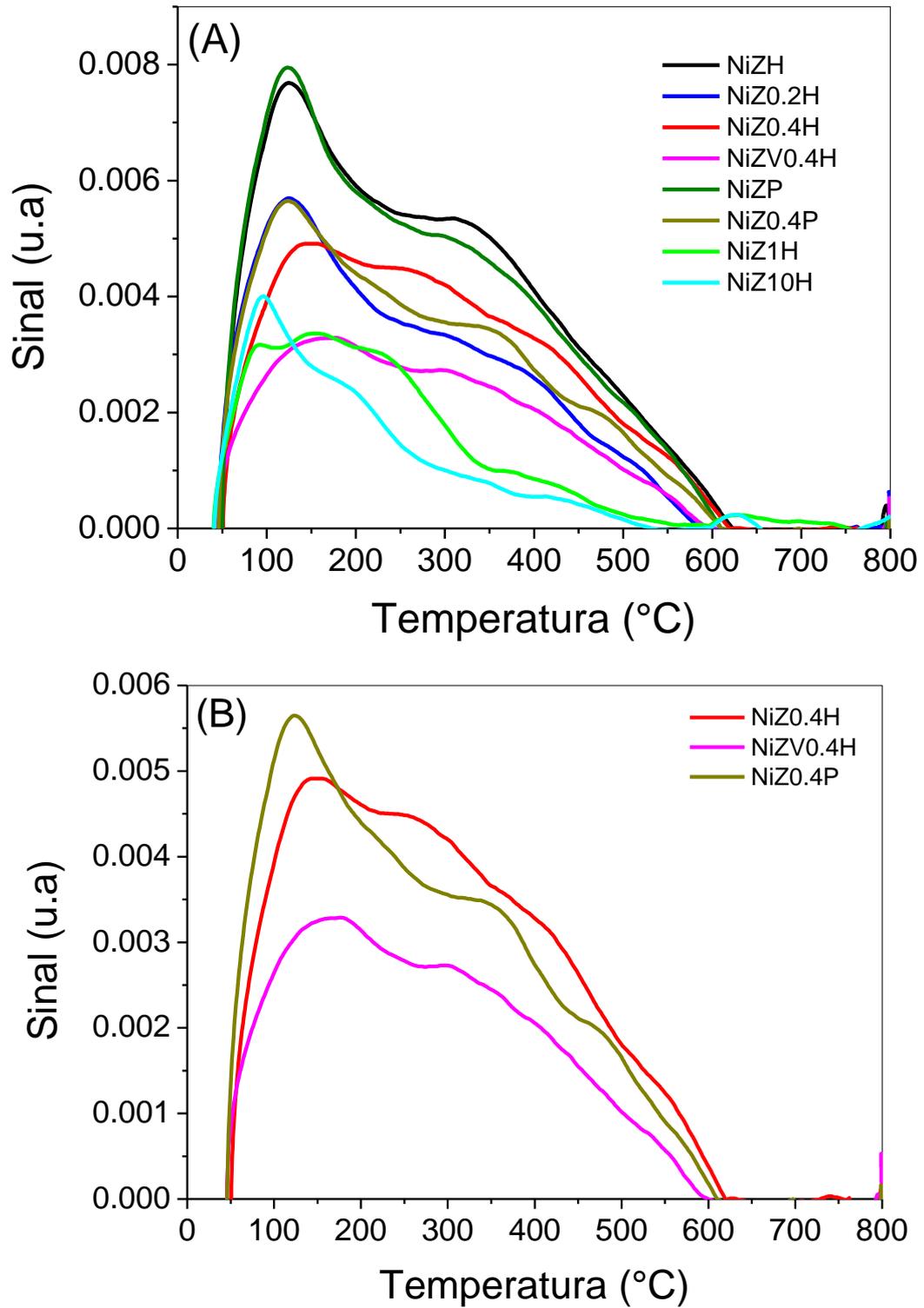
Tabela 13 - DTP de CO₂ dos materiais sintetizados.

Materiais	Sítios básicos (mmol/g)	Razão de sítios básicos/ácidos
ZH	0,22	0,33
ZP	0,23	0,36
Z0.2H	0,22	0,78
Z0.4H	0,20	0,66
Z1H	-	-
Z10H	-	-
Z0.4P	0,15	0,49
ZV0.4H	0,18	0,64
NiZH	0,07	0,42
NiZP	0,08	0,26
NiZ0.2H	0,05	0,47
NiZ0.4H	0,07	0,39
NiZ1H	0,04	0,22
NiZ10H	0,02	0,10
NiZ0.4P	0,02	0,08
NiZV0.4H	0,04	0,29

Tendo em vista que os suportes obtidos pelas rotas convencionais (sem líquido iônico) demonstraram uma maior acidez, calculou-se a razão de sítios básicos por sítios ácidos. Verificou-se que os catalisadores sintetizados com líquido iônico possuem razão mais alta e que a quantidade de líquido iônico bem como a rota de síntese empregada, influenciam nessa razão.

Os suportes sintetizados pela rota hidrotérmica com líquido iônico apresentaram as razões mais altas de sítios básicos/ácidos, sendo que a o Z0.2H apresentou a maior. A amostra Z0.4P apresentou menor razão de sítios, porém razão mais alta do que o ZH e ZP. Estas variações de acidez e basicidade poderão ser interessantes quando esses catalisadores forem aplicados na reação de tri reforma do metano, sabendo que CO₂ é mais ácido do que a água. Catalisadores com maior razão de sítios básicos/ácidos, facilitarão a adsorção do CO₂ na superfície do material

e a conversão do mesmo. Ao impregnar Ni aos suportes (Figura 35), aquele com líquido iônico na proporção 1:10, com maior percentual de fase tetragonal, apresentou a menor basicidade em comparação com os demais suportes obtido pela rota hidrotérmica.

Figura 35 - Perfil de dessorção de CO_2 dos catalisadores.

4.3. ATIVAÇÃO DOS CATALISADORES CARACTERIZADOS POR MÉTODOS IN SITU

4.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Realizou-se a análise de difração de raios X *in situ* dos catalisadores sintetizados pelas rotas convencionais e hidrotérmica com líquido iônico [C₁₆MIM]Br⁻ e [C₁₆VIM][Br⁻, para avaliar a redução dos catalisadores durante aquecimento sob fluxo constante de H₂/He. Nas Figuras 36 a 43 é possível verificar nitidamente diminuição da intensidade dos picos referentes ao óxido de níquel de estrutura cúbica nas posições $2\theta = 37,3^\circ$ e $2\theta = 43,3^\circ$ (JCPDS 78-423) e o aparecimento de forma clara de picos de difração referentes às espécies de Ni⁰. Ao avaliar os catalisadores obtidos a partir da síntese hidrotérmica, pode-se observar um aumento na intensidade dos sinais do níquel metálico referente ao plano (111) na posição $2\theta = 44^\circ$ e ao plano (200) na posição $2\theta = 51^\circ$, em todos os materiais, indicando que ocorreu redução do óxido de níquel nos catalisadores.

Na Figura 37 verifica-se nitidamente que praticamente todo o NiO é reduzido até 350°C (linha verde) nos catalisadores com maior percentual de fase *monoclínica* no suporte. Ao atingir a temperatura de 500°C, a redução do catalisador NiZ0.2H já está quase completa, não sendo possível observar picos de difração referentes ao óxido de níquel (Figuras 36 e 37).

No difratograma do catalisador NiZ0.4H, apresentado na Figura 38 é possível visualizar uma pequena quantidade de NiO remanescente acima de 350°C, o que está de acordo com o perfil apresentado no RTP na Figura 28, sugerindo um maior número de partículas de Ni com interação moderada com o suporte.

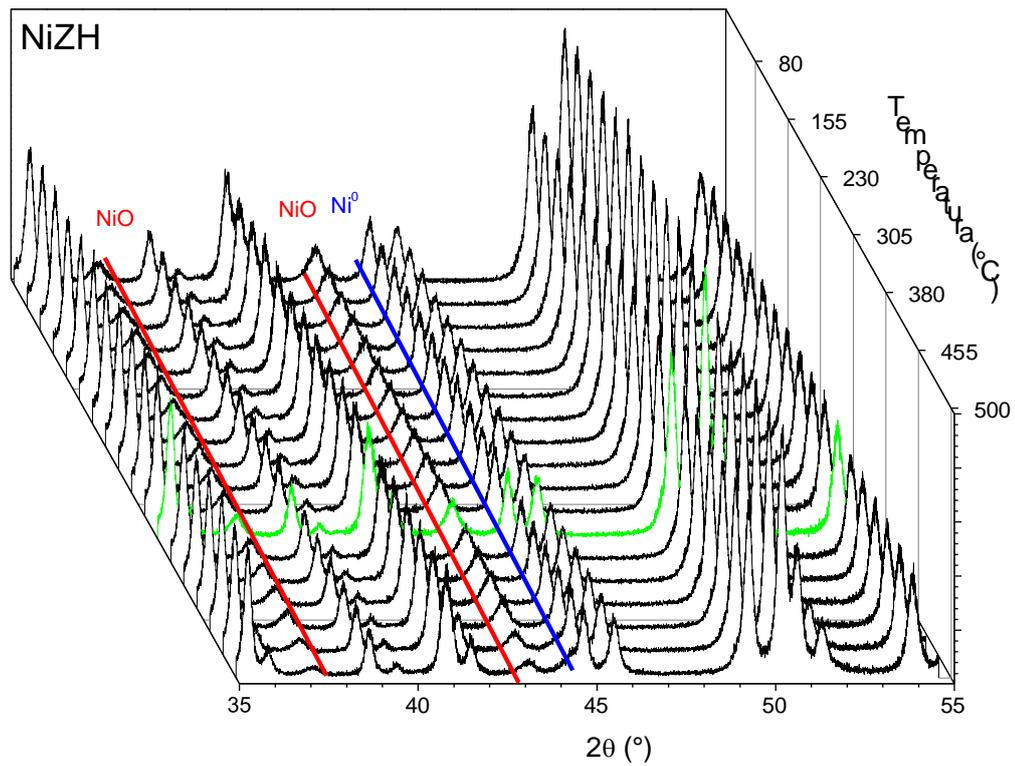
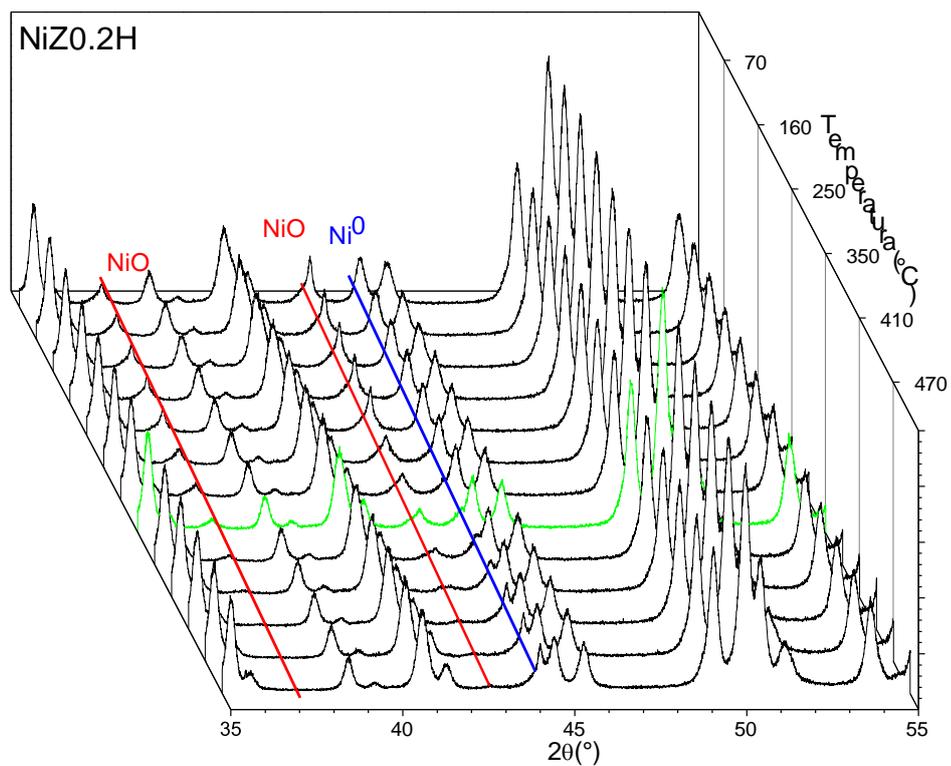
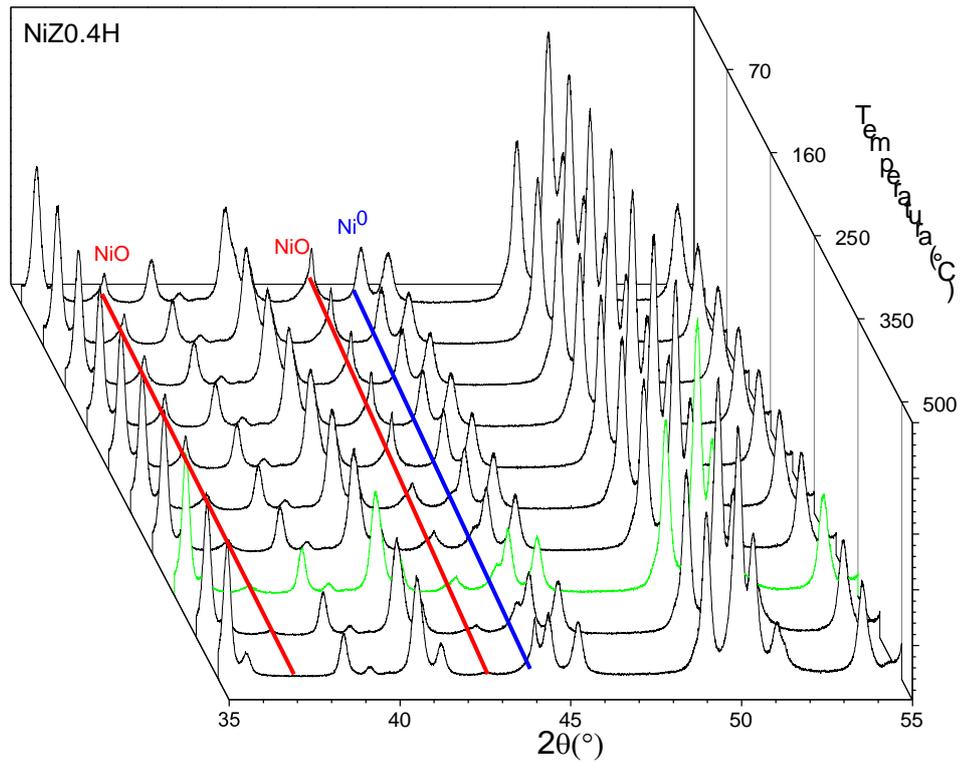
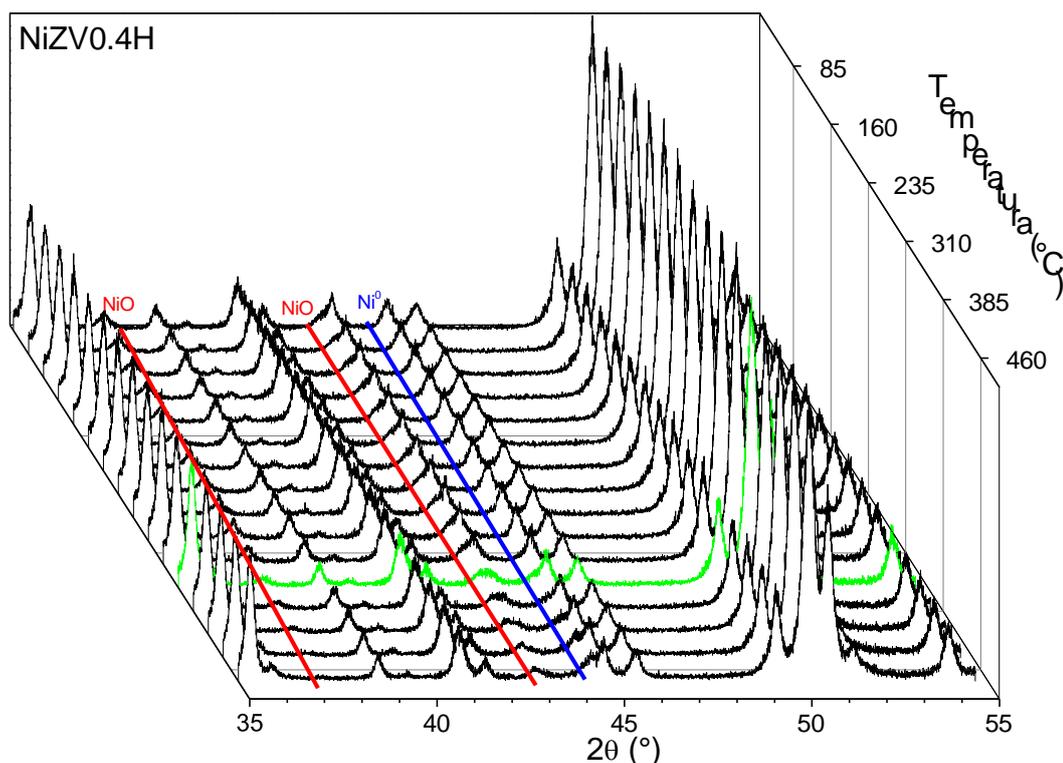
Figura 36 - DRX *in situ* da redução do catalisador NiZH de temperatura ambiente até 500°C.Figura 37 - DRX *in situ* da redução do catalisador NiZ0.2H de temperatura ambiente até 500°C.

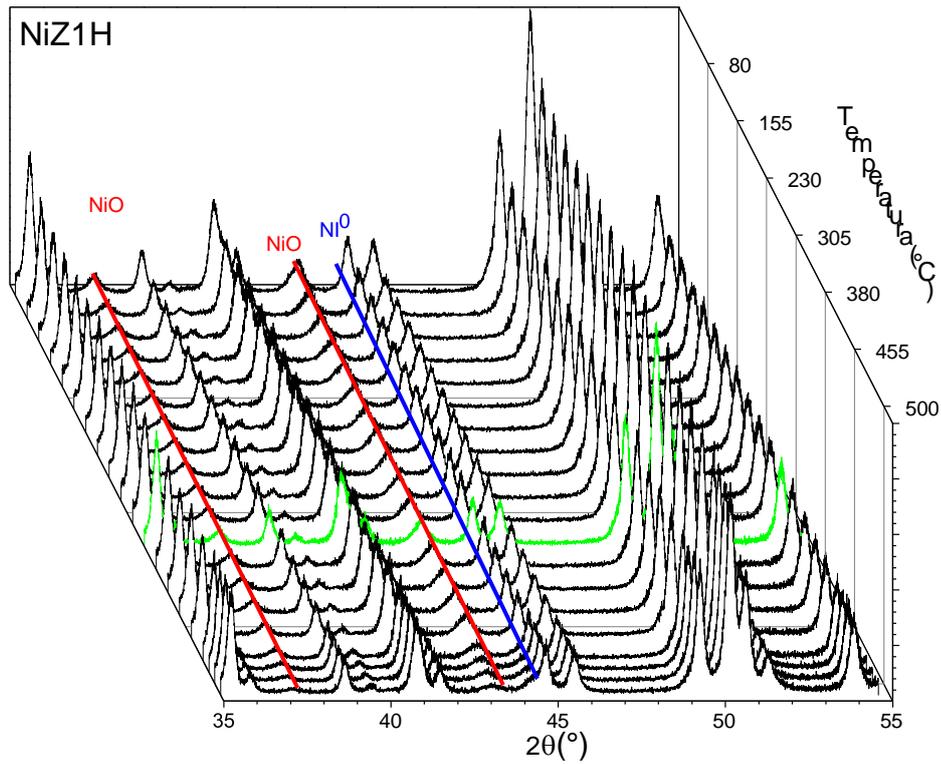
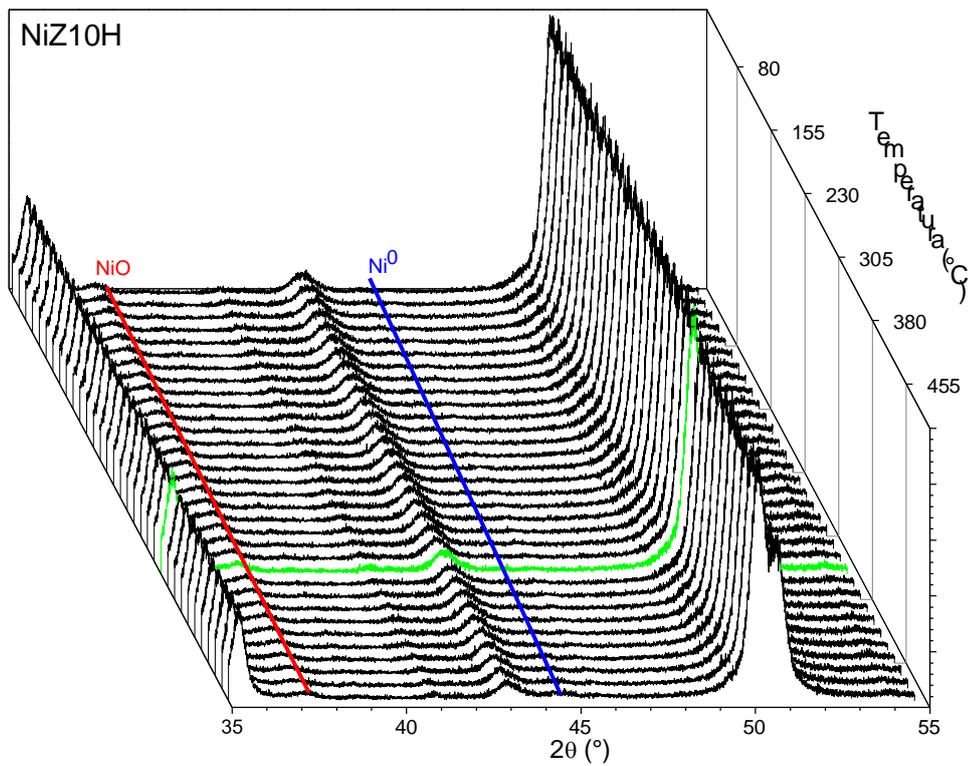
Figura 38 - DRX *in situ* da redução do catalisador NiZ0.4H da temperatura ambiente até 500°C.

Ao comparar o perfil de redução do NiZ0.4H (Figura 38) com o NiZV0.4H, apresentado na Figura 39, verifica-se uma menor intensidade do pico referente ao Ni⁰ para o NiZ0.4H, sugerindo uma melhor dispersão das partículas de Ni sobre o suporte ZV0.4H e menor tamanho de partícula. Pode-se sugerir que há influência da morfologia das partículas na dispersão do níquel, uma vez que o suporte ZV0.4H apresentou uma melhor definição na geometria das partículas quando comparado com o suporte Z0.4H.

Figura 39 - DRX *in situ* da redução do catalisador NiZV0.4H da temperatura ambiente até 500°C.

Os perfis de redução dos catalisadores com maior percentual de fase tetragonal no suporte, o NiZ1H e o NiZ10H, estão apresentados nas Figuras 40 e 41. Na Figura 40 observa-se através do difratograma a primeira faixa de redução do óxido de níquel a partir de 450°C, sugerindo uma melhor dispersão do óxido de níquel sobre a superfície do suporte. Observa-se ainda, o pico de difração do níquel metálico, Ni (111) na posição $2\theta = 44^\circ$ ao atingir a temperatura de 500°C, para o catalisador NiZ1H.

Na figura 41 o perfil de redução do NiZ10H difere-se dos demais catalisadores, pois os picos de difração do NiO praticamente não podem ser observados, sugerindo partículas muito pequenas dispersas na superfície e com forte interação com o suporte, verifica-se o surgimento do pico de Ni⁰ acima de 450°C, reforçando esta afirmação. A validação desta afirmação poderá ser avaliada nos ensaios de RTP-H₂.

Figura 40 - DRX *in situ* da redução do catalisador NiZ1H de temperatura ambiente até 500°C.Figura 41 - DRX *in situ* da redução do catalisador NiZ10H de temperatura ambiente até 500°C.

Para o catalisador obtido a partir da síntese via precipitação convencional NiZP, verifica-se a partir da Figura 42 que o óxido de níquel segregado reduz-se na faixa entre 350°C e 450°C, sendo que ao atingir a temperatura de 500°C não é mais possível verificar picos de difração do NiO, apenas do Ni⁰. Para o catalisador NiZ0.4P, apresentado na Figura 43 ainda é possível verificar picos de difração do NiO a 500°C, evidenciando a melhor dispersão desse catalisador em comparação com o obtido através da síntese convencional.

Figura 42 - DRX *in situ* da redução do catalisador NiZP de temperatura ambiente até 500°C.

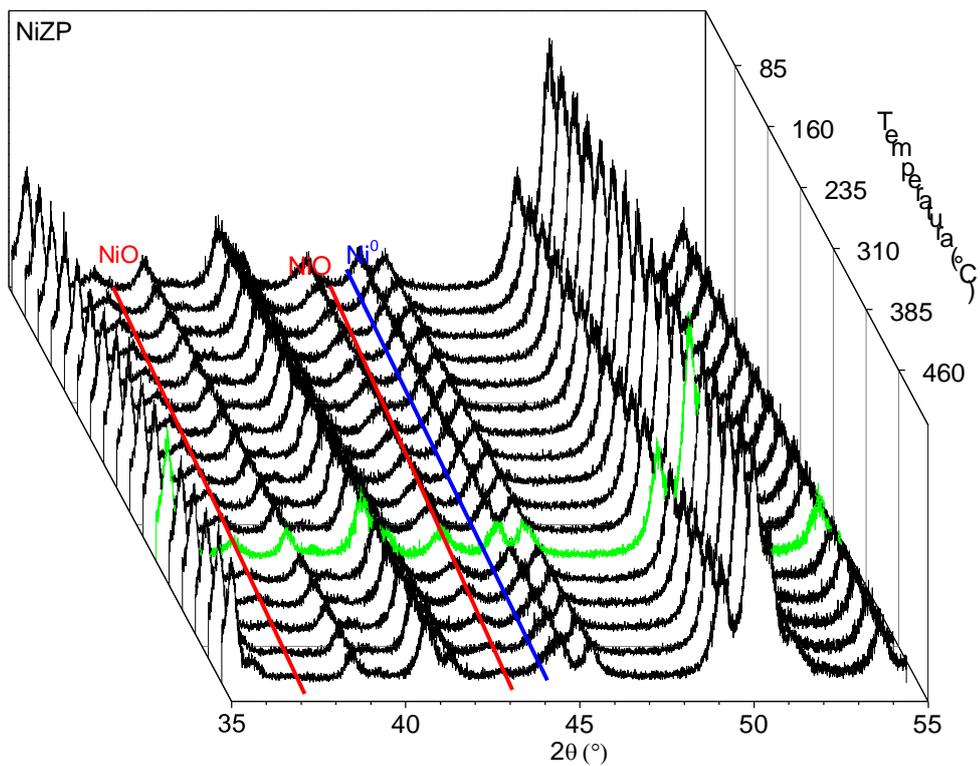
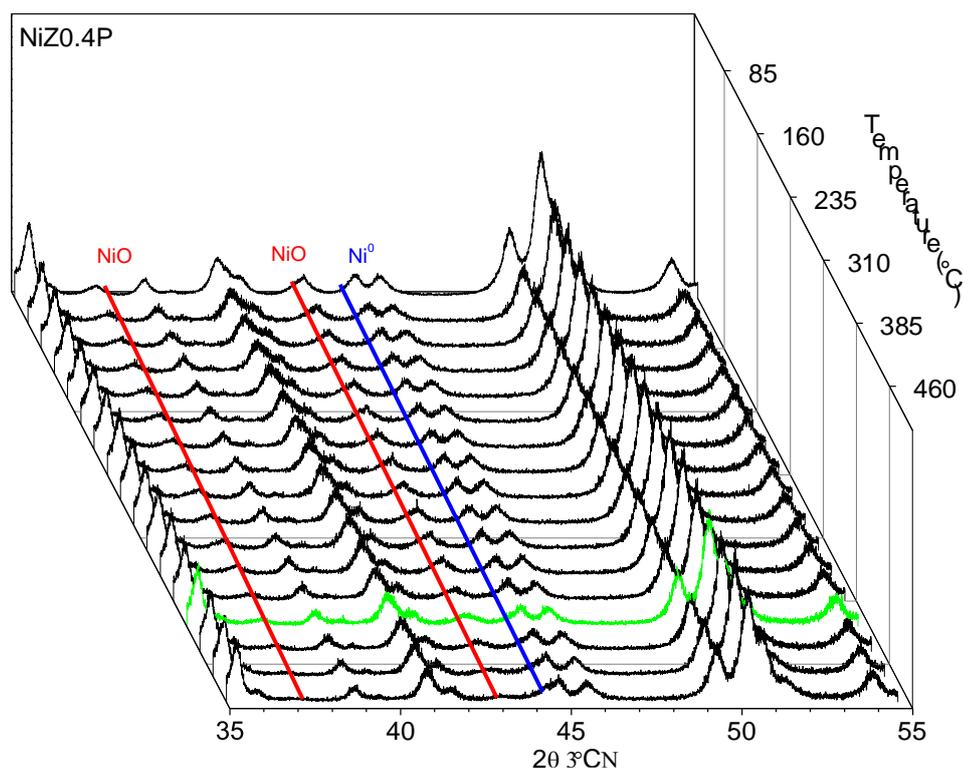


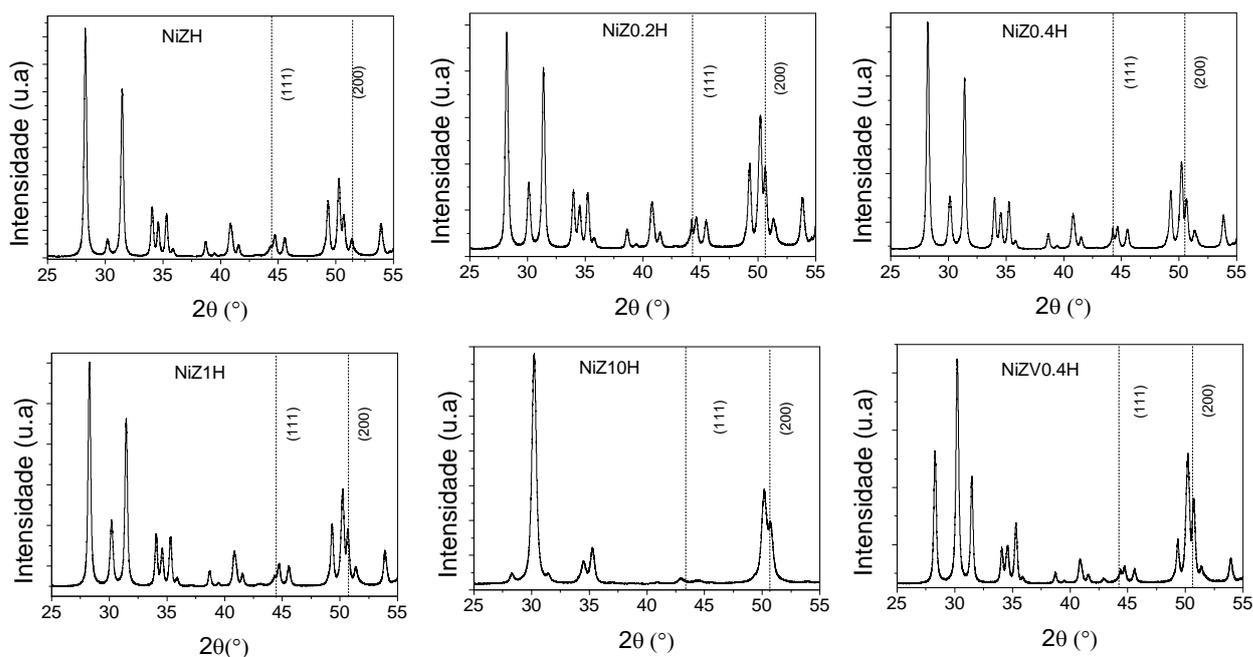
Figura 43 – DRX *in situ* da redução do catalisador NiZ0.4P de temperatura ambiente até 500°C.

Nas Figuras 44, 45 e 46 estão apresentados os perfis de difração após os 30 minutos de redução dos catalisadores. A Figura 44 apresenta os catalisadores obtidos a partir da síntese hidrotérmica. Nota-se que após 30 minutos de redução, o pico referente a fase do NiO na posição $2\theta = 37,3^\circ$ e $2\theta = 43,3^\circ$ (JCPDS 78-423) não pode mais ser observado, todos os catalisadores. Pode-se perceber também a diferença entre as partículas de Ni⁰ formadas na superfície de cada suporte, evidenciados pelos planos (111) e (200) nas posições $2\theta = 44^\circ$ e $2\theta = 51^\circ$.

Ao aumentar a concentração de LI no suporte obtido pela rota hidrotérmica, observou-se uma melhor dispersão das partículas de níquel metálico bem como uma diminuição do tamanho médio de cristalito referente ao Ni metálico com o aumento da fase tetragonal no suporte (Figura 44). Calculou-se o tamanho médio de cristalito de níquel metálico através da equação de Scherrer (9). Resultados similares na literatura, relacionados à diminuição do tamanho das partículas de Ni sobre o suporte foram obtidos a partir da adição de CaO como promotor do catalisador (HOU *et al.*, 2003). A partir da largura à meia altura do pico Ni (111) na posição $2\theta =$

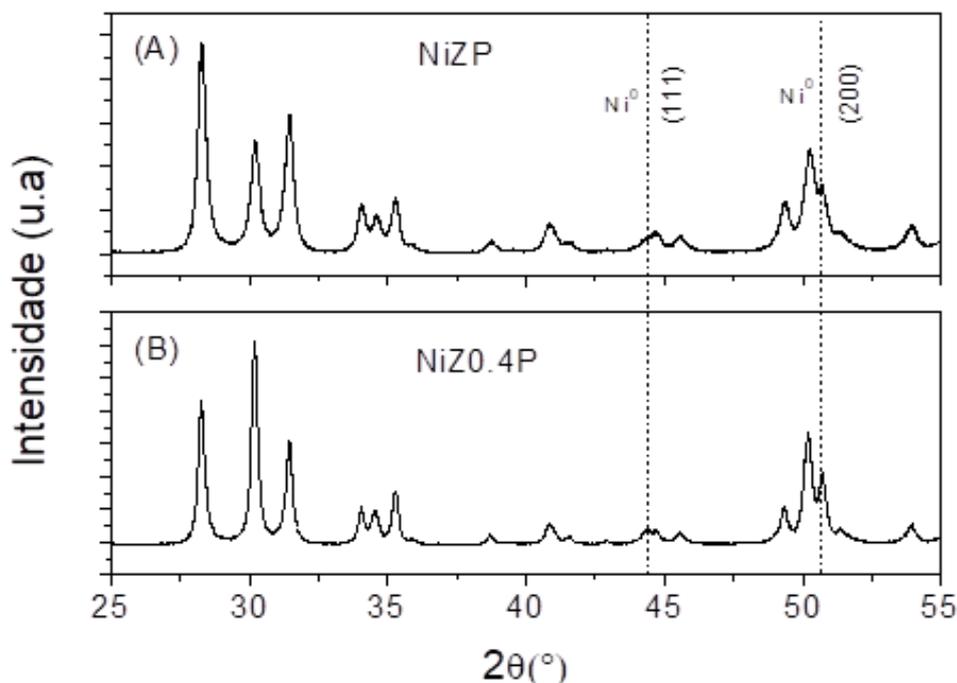
44° obteve-se um tamanho médio das partículas metálicas, sendo de aproximadamente 23 nm para o NiZH, 46 nm para o NiZ0.2H, 53 nm para o NiZ0.4H, 38 nm para o NiZV0.4H, 19 nm para o NiZ1H e 12 nm para o NiZ10H. Os menores tamanhos médio de cristalitos estão associados aos catalisadores que apresentaram maior percentual de fase tetragonal no suporte antes da impregnação

Figura 44 - Perfil de redução obtido a partir dos difratogramas in situ da linha de luz XPD dos catalisadores obtidos via síntese hidrotérmica durante redução a 500°C, sob fluxo de H₂ após 30 minutos de redução.



Ao comparar os catalisadores obtidos via precipitação sem (Figura 45 (A)) e com líquido iônico (Figuras 45 (B)), observa-se diferença apenas com relação a uma maior proporção da fase tetragonal no NiZ0.4P em comparação com o NiZP após a redução, como já tinha sido observado no DRX deste suporte (Tabela 7). Calculou-se o tamanho médio dos cristalitos das partículas metálicas a partir da área de deconvolução do pico Ni (111) na posição $2\theta = 44^\circ$, sendo de aproximadamente 15 nm para o NiZP e de 30 nm para o NiZ0.4P.

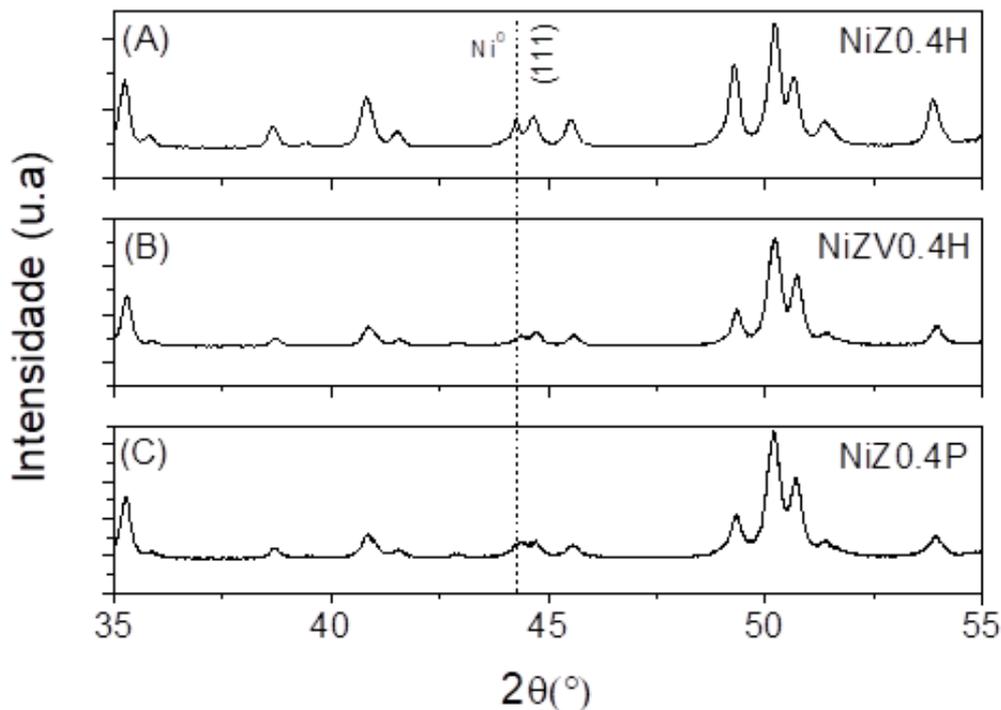
Figura 45 - Perfil de redução obtido a partir dos difratogramas de XPD in situ dos catalisadores obtidos via precipitação durante redução a 500°C, sob fluxo de H_2 após 30 minutos de redução.



Finalmente, ao comparar os catalisadores NiZ0.4H, NiZV0.4H e NiZ0.4P, na Figura 46, fica evidenciado a melhor dispersão do NiZV0.4H, o que pode estar relacionado com a melhor definição na geometria das partículas do suporte ZV0.4H apresentada na Figura 25 (F), pois os três não apresentaram diferenças significativas em relação ao percentual das fases formadas.

De acordo com o perfil de RTP- H_2 , o óxido níquel está melhor disperso sobre a superfície do suporte Z0.4H, o que resultaria em partículas menores de Ni^0 , porém a síntese hidrotérmica com o $[C_{16}MIM][Br^-]$ não aumentou a dispersão do níquel, pois é possível ver nitidamente o pico de difração do níquel metálico Ni (111) na posição $2\theta = 44^\circ$, o que indicaria a existência de partículas grandes deste metal. Com isso, a partir da estimativa do tamanho de Ni^0 obteve-se um valor de 52,87 nm para o NiZ0.4H, 38,35 nm para o NiZV0.4H e 30,04 nm para o NiZ0.4P. (Tabela 14 – Item 4.4.2 a seguir).

Figura 46 - Perfil de redução obtido a partir dos difratogramas de XPD *in situ* dos catalisadores obtidos com razão molar de 1:0,4 de Zr:L durante redução a 500°C, sob fluxo de H₂ após 30 minutos de redução.



Deve-se ressaltar que ocorreram alterações estruturais em quase todos os catalisadores, ou seja, mudanças nos percentuais das fases durante a redução. O catalisador suportado na t-ZrO₂, o NiZ10H, não apresentou alteração estrutural durante a redução.

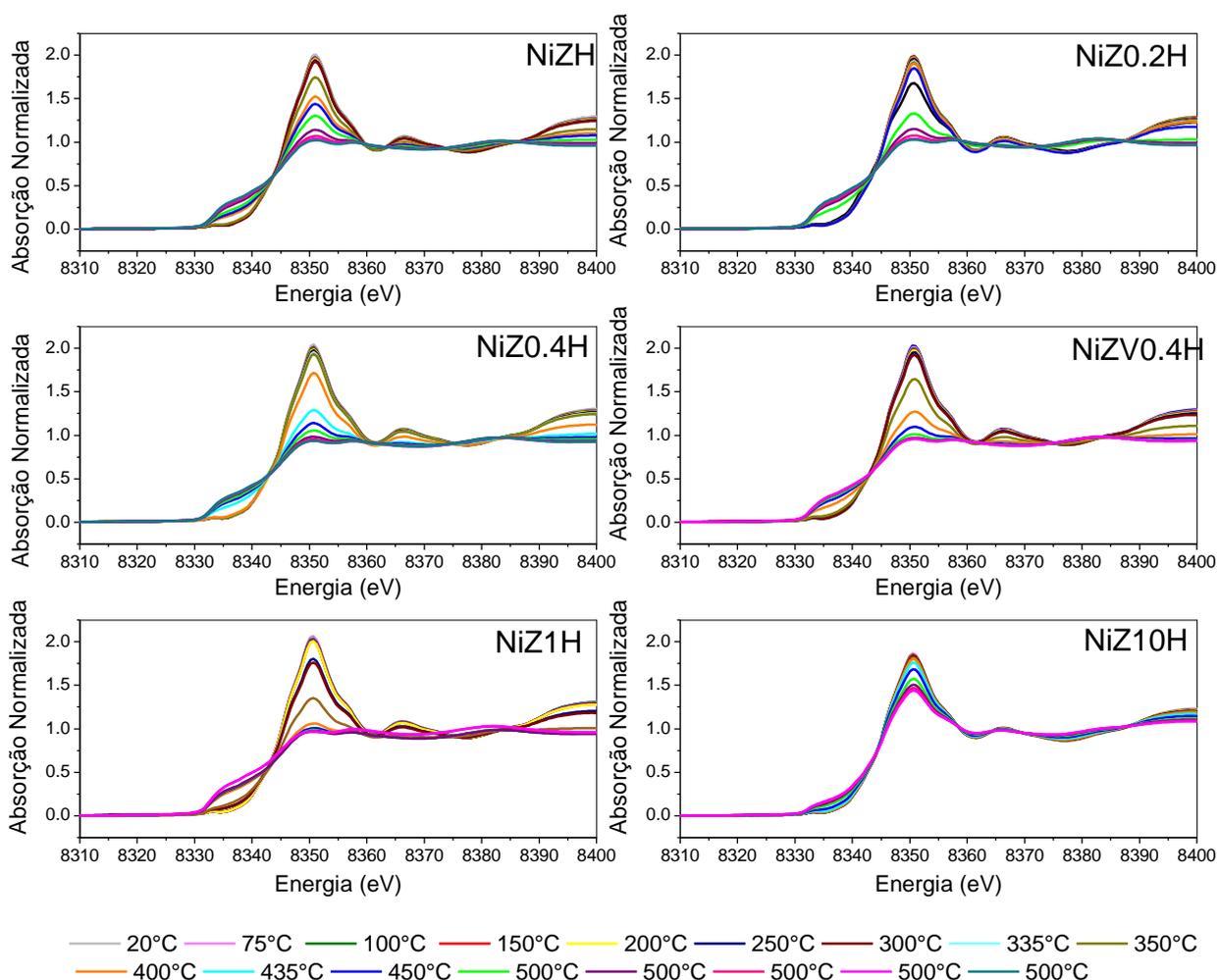
4.4.2 ABSORÇÃO DE RAIOS X NA BORDA K DO NIQUEL

Os espectros de XANES (Figura 47) apresentaram algumas diferenças quando confrontados com os difratogramas dos obtidos através da análise *in situ* na linha XPD, já que a difração de raios X é sensível à cristalinidade da amostra. Os espectros obtidos na temperatura de redução indicam que a transição ocorre de Ni²⁺, na fase oxidada, para Ni⁰ de maneira brusca, em praticamente todos os casos com líquido iônico na síntese do suporte, com exceção da amostra NiZ10H.

No catalisador com proporção molar de 1:10 de Zr: [C16MIM][Br⁻] no suporte, o NiZ10H, observa-se uma alta quantidade de NiO permanece até o final da

redução, oposto aos demais catalisadores. Esse fato pode estar relacionado à melhor dispersão, menor tamanho das partículas e maior interação metal-suporte, levando a redução total em temperaturas mais elevadas.

Figura 47 - Perfil de redução obtido a partir dos espectros de XANES na borda K do Ni para os catalisadores durante 30 minutos de redução a 500°C, sob fluxo de H₂.

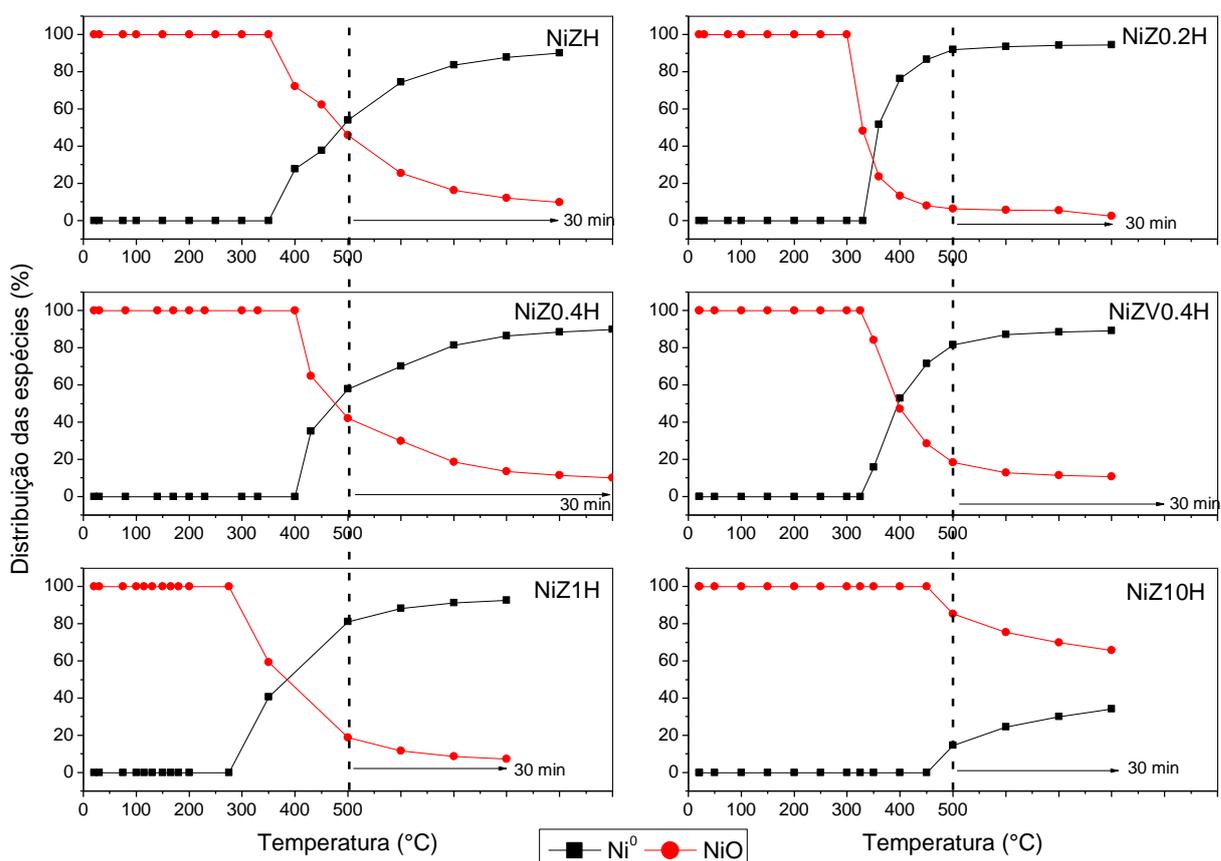


A distribuição das espécies obtidas a partir dos espectros de XANES (Figura 48) nas amostras calcinadas contendo baixo teor metálico (5%*m/m*), mostrou inicialmente somente a espécie NiO. A redução de NiO a Ni⁰ tem início por volta de 300 °C para as amostras com menor teor de [C₁₆MIM][Br] no suporte. Esse fato foi

evidenciado também nos resultados de difração de raios X *in situ* apresentada anteriormente.

As distribuições das espécies de níquel apresentadas na Figura 48 confirmam a dispersão discutida na seção de RTP-H₂. O catalisador NiZ0.4H apresentou uma redução do NiO→Ni⁰ de 57% ao atingir a temperatura 500°C, enquanto que no NiZV0.4H, ao atingir 500°C, 82% das partículas já eram de Ni⁰. Assim, como observado no RTP-H₂, uma maior quantidade de partículas reduz-se após atingir 500°C no catalisador NiZ0.4H.

Figura 48 - Distribuição das espécies durante a redução obtido a partir dos espectros de XANES na borda K do Ni para os catalisadores durante redução a 500°C, sob fluxo de H₂.



XANES é uma técnica específica ao elemento, neste caso o Ni e mais sensível ao estado de oxidação. Com o aumento do teor de líquido iônico no suporte, sugere-se que ocorra uma diminuição do tamanho de partícula, consequentemente, uma maior interação com suporte, o que dificulta a redução do óxido de níquel.

Através dessa técnica foi possível verificar que há a influência do tamanho médio de cristalito da espécie de Ni de acordo com o suporte utilizado, já que para todos os catalisadores a distribuição das espécies estão relacionados com NiO e Ni⁰ (Figura 48). A seguir estão apresentados na Tabela 14 os resultados das análises *in situ*, XRD e XANES, comentados anteriormente.

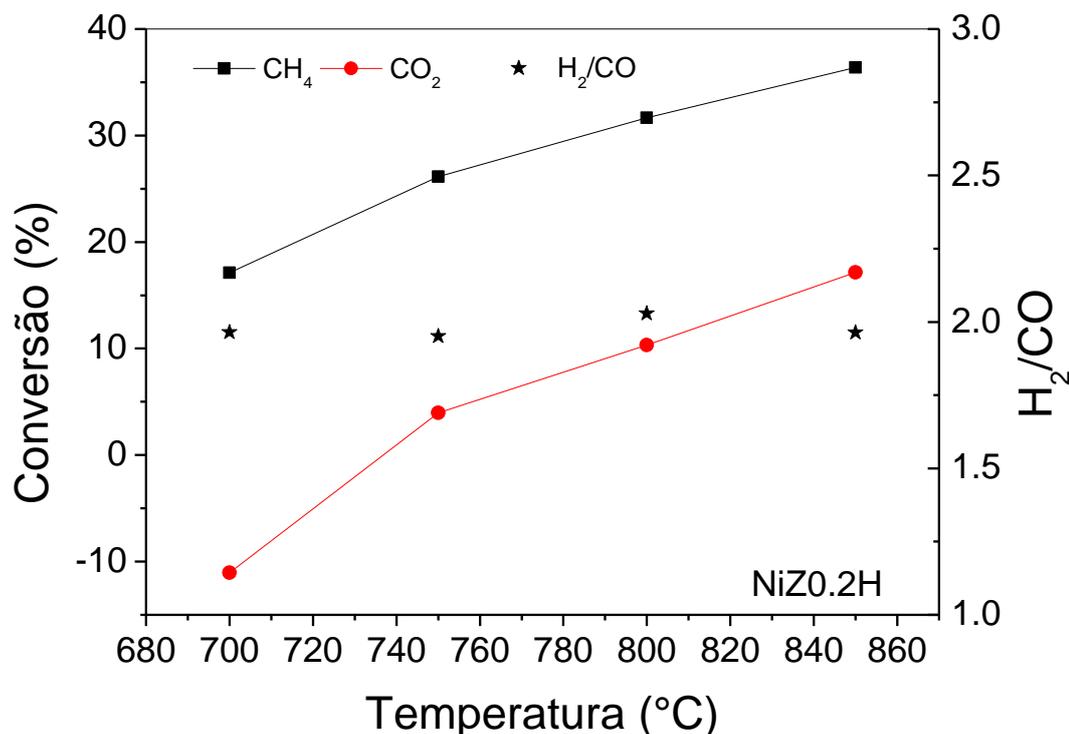
Tabela 14 - Dados obtidos a partir das análises *in situ* após a redução a 500°C.

Materiais	In situ XRD	XANES	
	Tamanho médio de cristalito de Ni ⁰ D _{hkl} (nm)	NiO (%)	Ni ⁰ (%)
NiZH	23	9,82	90,18
NiZ0.2H	46	7,73	92,27
NiZ0.4H	53	10,08	89,92
NiZ1H	19	9,33	90,67
NiZ10H	12	64,04	35,96
NiZP	15	-	-
NiZ0.4P	30	-	-
NiZV0.4H	38	1,59	98,41

4.4. TESTES CATALÍTICOS

Inicialmente os testes catalíticos foram realizados com o intuito de avaliar o impacto da temperatura nas conversões de metano e de CO₂, com alimentação de reagentes na razão molar de CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1:0,33:0,33:0,16. Os resultados estão apresentados na Figura 49.

Figura 49 - Efeito da temperatura na conversão do metano e do CO₂ e razão de H₂/CO. Condições da reação: CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1:0,33:0,33:0,16 e GHSV = 96000 mL/(g.h) com o catalisador NiZrO₂H.



As conversões de CH₄ e CO₂ aumentam com o aumento da temperatura, isso deve-se ao fato das reações de reforma a vapor e reforma a seco serem fortemente endotérmicas como apresentado nas Equações 1 e 6, obtendo-se assim as melhores conversões na maior temperatura. Estes resultados estão de acordo com a literatura (SUN *et al.*, 2012; WEI *et al.*, 2018).

As conversões de metano atingiram 19% a 700°C, 26% a 750°C, 32% a 800°C e 35% a 850°C. A conversão de CO₂ foi “negativa” a 700°C, passando a 4% a 750 °C, 12% a 800°C e 16% a 850°C. Verifica-se que as razões H₂/CO estão bem próximas de 2, acima do que é esperado quando como resultado da tri-reforma com reagentes alimentados na proporção estequiométrica, onde H₂/CO é igual a 1,75, sugerindo que as reações competem pelo mesmo sitio ativo.

Os valores negativos de conversão de CO₂ estão relacionados com as condições favoráveis da WGS (Equação 2). Dados de equilíbrio termodinâmico similares para tri-reforma com uma razão vapor/carbono (V/C) de 0,25 foram obtido por Izquierdo *et al.*, 2017 que observaram, através da reforma a vapor do biogás, que

dependendo das razões V/C o na alimentação, valores distintos de conversões de CO₂ eram obtidos usando catalisadores de Pd-Rh/(CeZrO₂-Al₂O₃). Assim, estes autores atribuíram à WGS os valores negativos de conversão na faixa de 650 a 850°C.

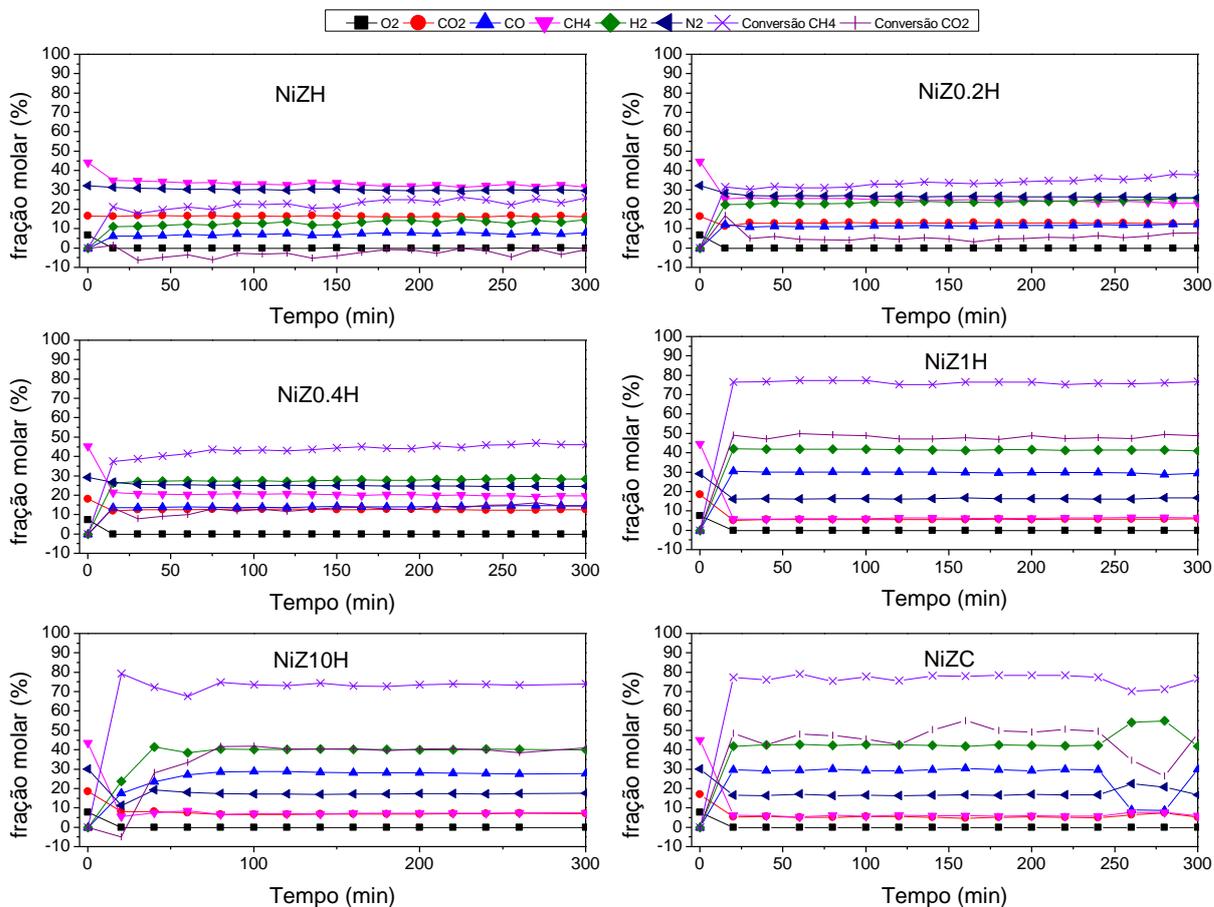
Diferentes suportes ou condições de síntese distintas resultam em dispersões de NiO e tamanho médio de cristalito diferentes, como demonstrado no decorrer das caracterizações deste trabalho, conseqüentemente atividades e produtos diferentes.

Na faixa de temperaturas utilizada, de 700°C a 850°C, a razão molar H₂/CO manteve-se aproximadamente constante durante todos os testes catalíticos, o que corrobora com dados simulados que estão apresentado na literatura (GARCÍA-VARGAS *et al.*, 2015). Para variar a quantidade de gás de síntese é necessário variar a vazão de alimentação ou o suporte utilizado. Garcías-Vargas *et al.* em 2014 realizaram testes de atividade catalítica a 800°C, onde para um fluxo total de 100 Nml/min e composição de 6% de CH₄, 3% de CO₂, 3% de H₂O e 0,6% de O₂ diluídos em N₂ obtiveram gás de síntese com razões molares variando de 1,4 até 2, de acordo com o suporte empregado.

Na Figura 50 estão apresentados os resultados dos ensaios catalíticos na tri-reforma do metano com todos os catalisadores Ni/ZrO₂. Ressalta-se que as reações a seguir foram realizadas a 800°C devido ao favorecimento da reação de tri-reforma nessa temperatura e à menor formação de coque na superfície do catalisador; em temperaturas abaixo de 750°C a WGS é favorecida (WALKER *et al.*, 2012).

Observa-se que os catalisadores atingiram conversões de até 80% de metano e mantiveram-se estáveis por mais de 6 horas de reação, sendo que o NiZ1H e o NiZ10H apresentaram as maiores conversões do metano e tiveram comportamento bem próximo do catalisador obtido a partir do suporte comercial (NiZC). Ao avaliar os mols de H₂ produzidos em função do metano convertido, verifica-se um maior rendimento a CO do que a H₂ para ambos os catalisadores, sugerindo que a reação *reversa da shift* pode estar ocorrendo. Para os catalisadores obtidos via rota hidrotérmica com líquido iônico, à medida que a razão Zr:LI aumenta na síntese do suporte e a fase tetragonal é favorecida, a atividade catalítica aumenta.

Figura 50 - Desempenho dos catalisadores obtidos a partir do suporte sintetizado via rota hidrotérmica nas conversões de metano e CO₂. Condições da reação: CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1:0,33:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h)



Na Figura 50 também estão apresentadas as conversões de CO₂ de todos os catalisadores. Verifica-se que a tendência de atividade dos catalisadores foi mantida. Conversões de até 50% de CO₂ foram obtidas e estas mantiveram-se estáveis por mais de 6 horas, sendo que, assim como para o metano, o NiZ1H e o NiZ10H foram os melhores catalisadores, em termos de conversão.

Walker *et al.* em 2012, utilizaram catalisadores de Ni suportados em Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ na tri-reforma do metano a 800°C. A conversão de metano foi de 99% e para o CO₂ a conversão chegou a 66% com 5 horas de reação, porém utilizaram uma razão V/C de 0,294 um pouco acima da aqui testada (V/C = 0,25). Esses dados não podem ser comparados diretamente, pois as condições reacionais não são exatamente as mesmas.

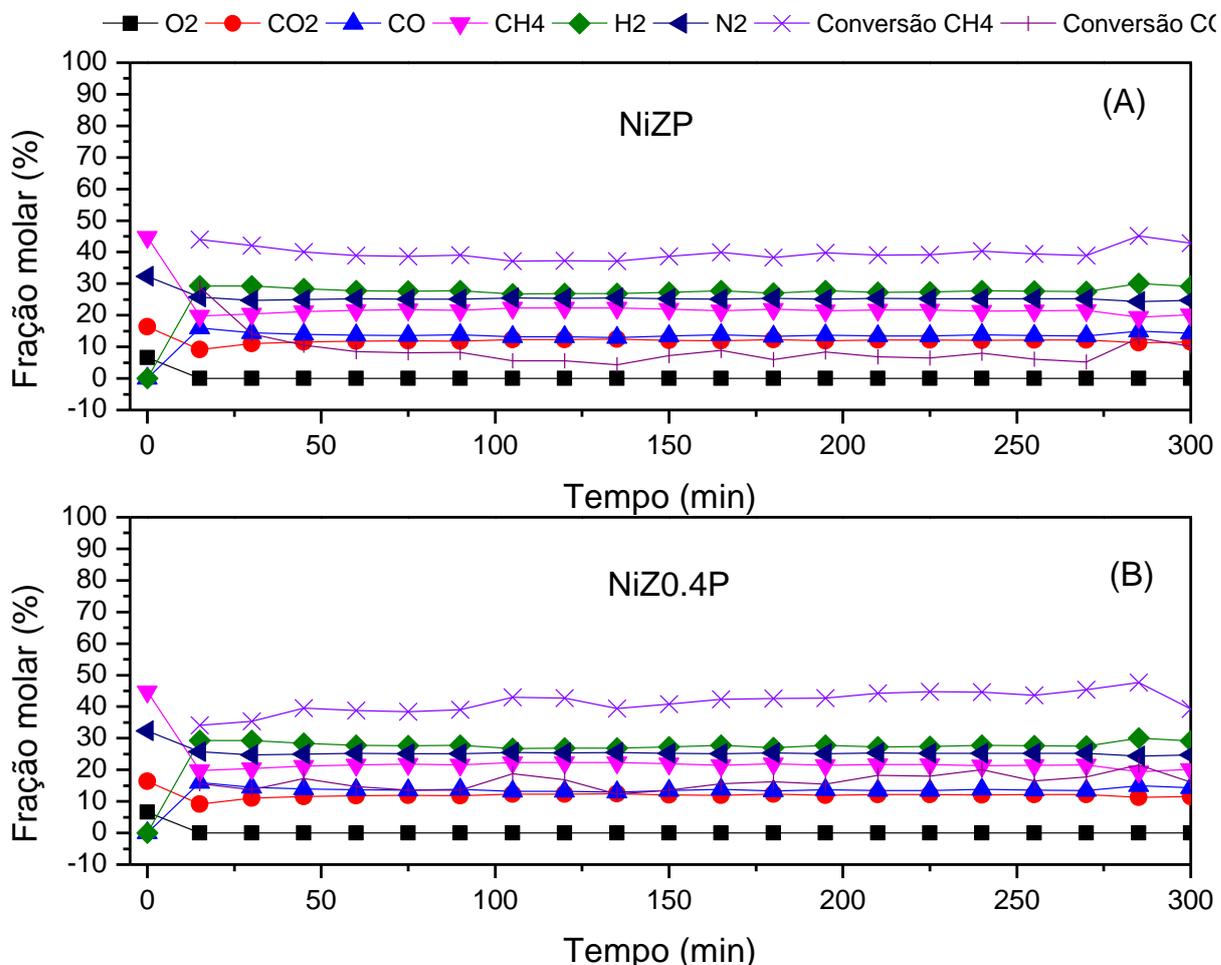
Sabe-se que ocorre uma competição entre a água e o CO₂ pelo mesmo sítio ativo, com isso, pode-se dizer que ocorre um favorecimento da conversão do metano através da reforma a vapor devido à baixa conversão de CO₂, por esse motivo esses catalisadores apresentaram razões de H₂/CO acima de 2. Valores de gás de síntese abaixo de 1,75 podem estar relacionados com a ocorrência da RWGS, onde ocorre um consumo de H₂ e produção de CO.

Para os catalisadores com conversões de metano e CO₂ elevadas, a razão H₂/CO formada foi acima de 1,4, diferente de quando as reações ocorrem na proporção estequiométrica de reagentes. Pode-se dizer que para os catalisadores NiZ1H e NiZ10H as reações de reforma a seco e a vapor foram favorecidas.

A Figura 51 a seguir apresenta os desempenhos catalíticos obtidos com os catalisadores com suportes sintetizados via precipitação. Nesse caso, a adição do líquido iônico resultou em uma melhora significativa nas conversões, com as conversões de CO₂ passando de 7% para 16% em consequência das modificações propiciadas ao suporte pelo líquido iônico em sua síntese.

Já nas conversões de metano houve um pequeno acréscimo, passando de 37% para 43%. Assim como na síntese hidrotérmica, pode-se dizer todos os catalisadores obtidos com líquido iônico apresentaram maior capacidade de converter o metano em gás de síntese quando comparados aos sintetizados pelas rotas convencionais (NiZH e NiZP).

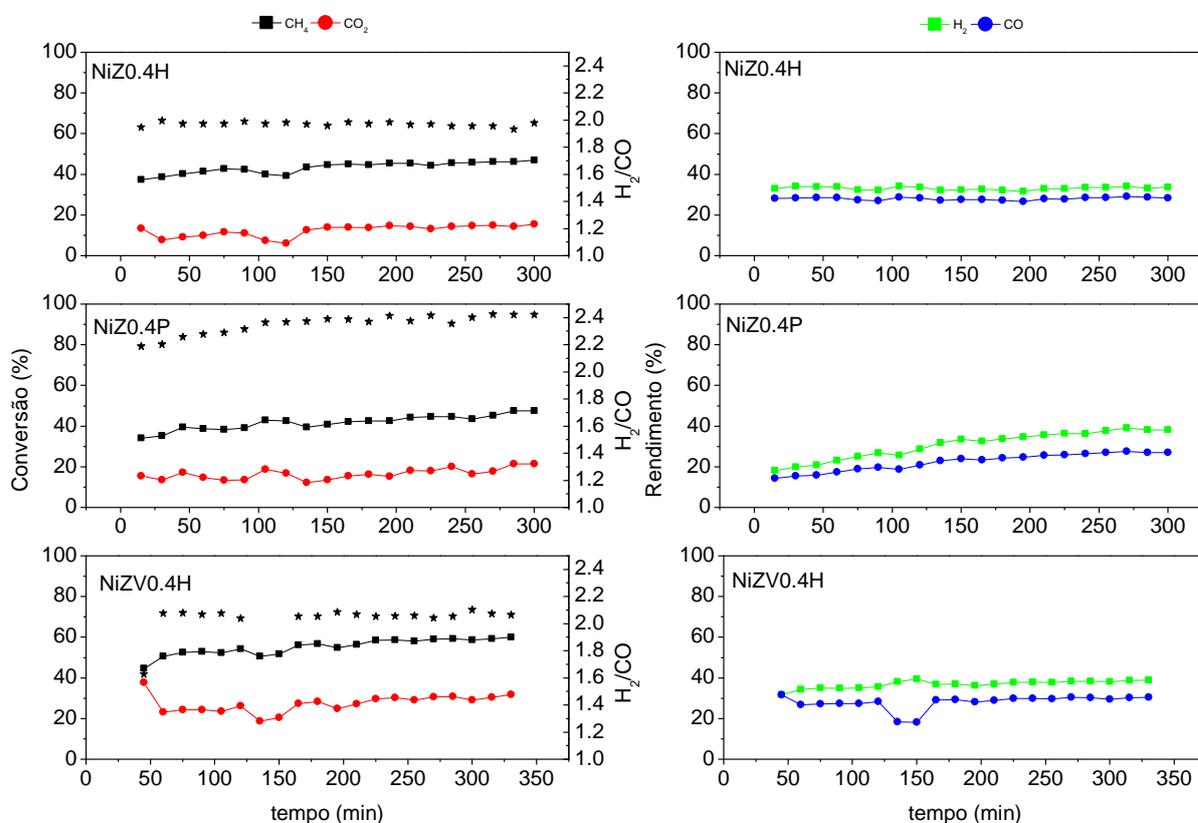
Figura 51 - Desempenho dos catalisadores obtidos a partir do suporte sintetizado via precipitação nas conversões de metano e CO_2 . Condições da reação: $CH_4:CO_2:H_2O:O_2 = 1:0,33:0,33:0,16$ a $800^\circ C$ e $GHSV = 48000 \text{ mL}/(g.h)$



A Figura 52 apresenta a comparação das rotas de sínteses e o efeito da natureza do líquido iônico utilizado na síntese do suporte. Verifica-se uma melhor atividade com o catalisador obtido a partir do líquido iônico $[C_{16}VIM][Br]$. Esse fato pode estar relacionado com a dispersão do níquel sobre a superfície do suporte e com a morfologia do próprio suporte. Verificou-se que as partículas de NiO estão mais dispersas sobre o suporte NiZV0.4H e que as partículas do suporte têm uma geométrica mais definida quando comparadas com as sintetizadas com o $[C_{16}MIM][Br]$. Com relação à influência do método de síntese e do uso do líquido iônico na conversão do CO_2 , verifica-se que, assim como para a conversão do metano, o

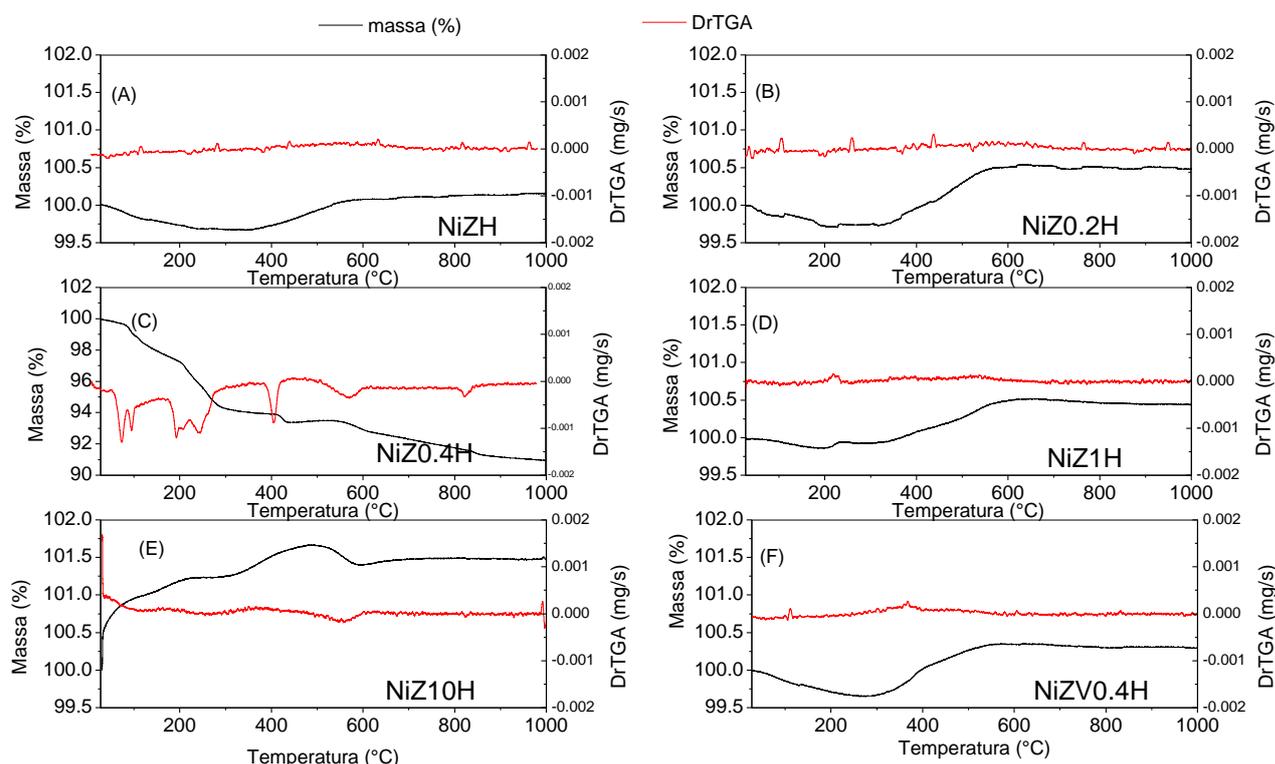
NiZV0.4H foi o catalisador com melhor desempenho, levando em consideração a razão molar Zr:Li de 0.4.

Figura 52 - Desempenho dos catalisadores obtidos na mesma proporção de líquido iônico e suas conversões. Condições da reação: CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1:0,33:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h)



Através da análise de RTP-H₂ estima-se que para o NiZV0.4H, 70% do total de hidrogênio é consumido em temperaturas acima de 450°C, o que sugere maior interação com o suporte. Para o catalisador NiZ0.4H e para o NiZ0.4P, os consumos de hidrogênio foram de 65% e 30%, respectivamente, em temperaturas acima de 450°C. A possibilidade de ter havido formação de depósitos de carbono durante os ensaios catalíticos foi verificada por análise térmica em atmosfera oxidante realizada após a reação, cujos resultados são apresentados na Figura 53.

Figura 53 - Análise termogravimétrica para determinação de carbono pós-reação dos catalisadores (A) NiZH, (B) NiZ0.2H, (C) NiZ0.4H, (D) NiZ1H, (E) NiZ10H e (F) NiZV0.4H. Condições da reação: CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1.0:0.3:0.3:0.16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h)

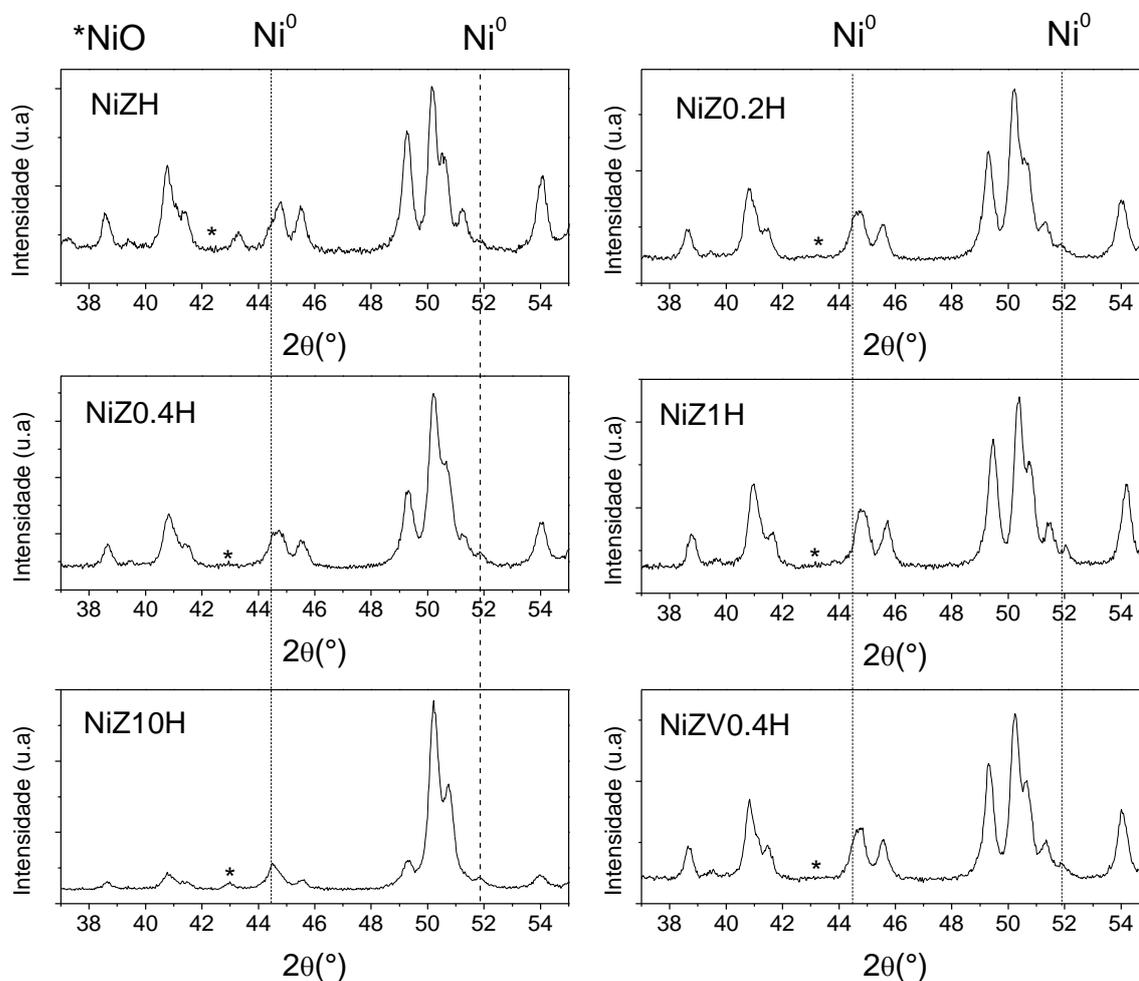


Verifica-se que apenas o catalisador NiZ0.4H apresentou a formação de carbono, mesmo tendo apresentado comportamento estável durante as 5 horas de reação. Esse catalisador exibiu, segundo a análise de difração de raios X *in situ*, um tamanho médio de cristalito de aproximadamente 53 nm, o que sugere a presença de partículas com tamanho elevado, as quais estão susceptíveis à sinterização e acúmulo de carbono em sua superfície, o que se deseja evitar neste sistema.

Pode-se perceber que há um pequeno aumento de massa durante a realização da análise de termogravimétrica em atmosfera oxidante, decorrente da reoxidação de catalisadores que permanecem parcialmente reduzidos ao término do teste catalítico. Quando as partículas são grandes, uma camada de óxido pode ser formada sobre a partícula metálica, permitindo que o interior da partícula permaneça reduzido e, à medida que o catalisador é submetido a uma atmosfera oxidante em alta temperatura por um determinado intervalo de tempo, esta fração de Ni⁰ menos

exposta acaba sendo oxidada. A Figura 54 mostra os difratogramas obtidos após a reação. Verifica-se a presença dos picos de Ni⁰ e os picos de NiO, confirmando que o aumento de massa pode estar relacionado com a oxidação de Ni⁰ → Ni²⁺.

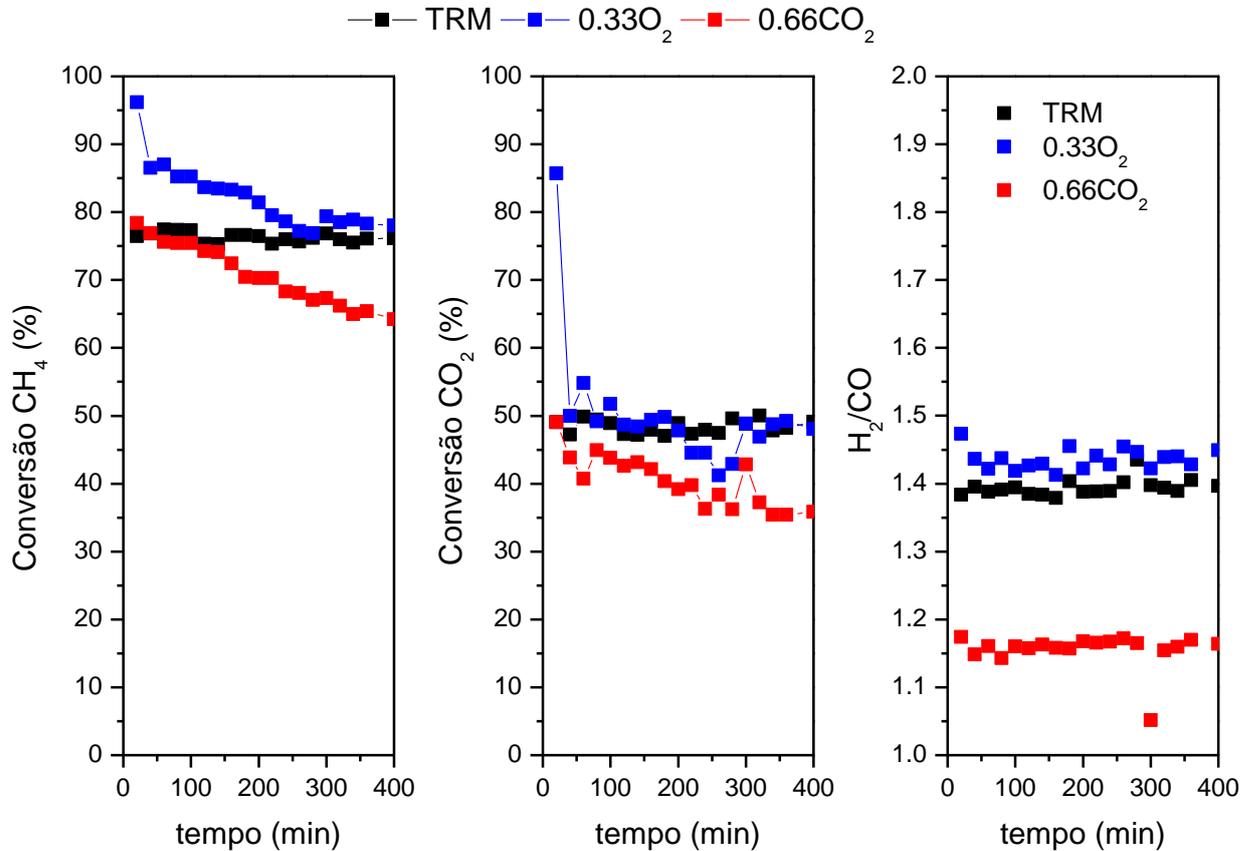
Figura 54 – Difratogramas de raios X obtidos após os ensaios catalíticos de tri-reforma a 800°C



Dados apresentados por outros autores mostram que o tamanho médio das partículas e a estrutura do níquel formado sobre a superfície do material afetam profundamente a formação de carbono sobre a superfície do níquel quando submetido a condições de reforma com CO₂ (KÁROLYI *et al.*, 2018) Essas propriedades são influenciadas basicamente pela interface metal-suporte.

A seguir, na Figura 55 estão apresentados os resultados da tri-reforma avaliando a influência do aumento do CO₂ e do O₂ na alimentação do sistema.

Figura 55 - Performance do NiZ1H na proporção estequiométrica da tri-reforma CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1:0,33:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h) (símbolo preto), CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1:0,66:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 55200 mL/(g.h) (símbolo vermelho) e CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1:0,33:0,33:0,33 a 800°C e GHSV = 64748 mL/(g.h) (símbolo azul).



Observa-se um aumento nas conversões de metano e uma leve alteração na conversão do CO₂ ao aumentar a quantidade de O₂ na alimentação. Esse comportamento já é esperado pois, a reforma a seco juntamente com a oxidação total é favorecida nesta condição. Como foi exemplificado anteriormente, a oxidação total (equação 7) é responsável pela formação de CO₂. Simultaneamente o CO₂ é consumido a partir da reforma a seco do metano e vapor de água é gerado como

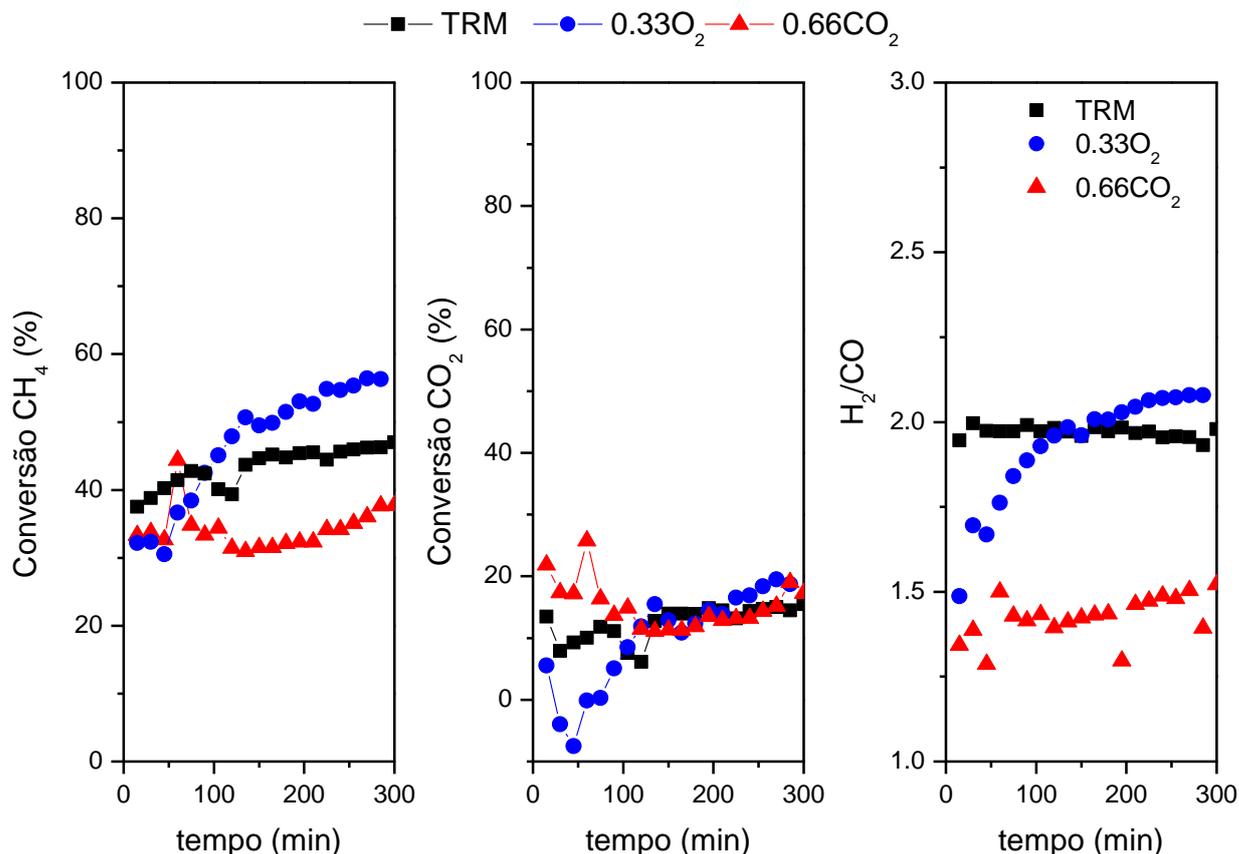
subproduto. Sendo assim, neste sistema teríamos também água em excesso e as razões H₂/CO atingem valores acima de 1,45.

Ao analisar o aumento da quantidade de CO₂ na corrente de alimentação, nota-se que a razão H₂/CO na composição do gás de síntese diminui, o que era esperado, uma vez que a oxidação parcial ocorrendo juntamente com a reforma a seco leva uma maior concentração molar de CO quando comparada com a oxidação total do metano. As conversões de dióxido de carbono para a reação com 0,66 mols de CO₂ foram menores, pois ao iniciarmos a tri-reforma com excesso de CO₂ pode ocorrer a formação de água e conseqüentemente ocorre uma competição, da água e do dióxido de carbono pelo mesmo sítio ativo.

Devido à atmosfera altamente oxidante da tri-reforma, não é possível observar formação de carbono em nenhuma das condições estudadas. Valores diferentes da razão H₂/CO são obtidos ao variar a corrente de alimentação, o que está de acordo com a literatura e já foi comentado no decorrer desta seção.

A seguir, na Figura 56, estão dispostas as mesmas variações de alimentação, agora com o catalisador NiZ0.4H. O NiZ0.4H é o catalisador com maior tamanho médio de cristalito de níquel presente sobre a superfície do suporte e sofre deposição de carbono (Figura 53 (C)) na tri-reforma. O mesmo comportamento observado o catalisador NiZ1H foi também obtido com o NiZ0.4H (Figuras 55 e 56). Maiores conversões de metano e de CO₂ são alcançadas ao dobrar a alimentação de oxigênio. Ao dobrar a alimentação de CO₂ ocorre um decréscimo na conversão de metano comparado com a tri-reforma na proporção estequiométrica e um aumento na conversão do CO₂. Verifica-se que ao aumentar a concentração de O₂ no meio reacional obteve-se maiores rendimento de hidrogênio, tanto para o NiZ0.4H quanto para o NiZ1H.

Figura 56 - Desempenho do $NiZrO_4H$ (A) $CH_4:CO_2:H_2O:O_2 = 1:0,66:0,33:0,16$ a $800^\circ C$ e $GHSV = 55200$ $mL/(g.h)$ e (B) $CH_4:CO_2:H_2O:O_2 = 1:0,33:0,33:0,33$ a $800^\circ C$ e $GHSV = 64748$ $mL/(g.h)$.



Esses resultados diferem dos apresentados na literatura, onde os autores observaram que os maiores rendimentos de hidrogênio para a tri-reforma são obtidos em elevadas razões de V/C (vapor/carbono) e baixas razões O_2/CH_4 , porém a estabilidade dos catalisadores foi afetada nessas condições (IZQUIERDO *et al.*, 2017).

Avaliou-se também as reformas a vapor e a seco na temperatura de $800^\circ C$. A Figura 57 apresenta os dados da reforma do metano. Os dados de conversão de metano na reforma a vapor são semelhantes aos obtidos a partir da tri-reforma, o que pode sugerir que a reforma a vapor foi realmente favorecida nas condições da tri-reforma como afirmado anteriormente. Porém, observa-se que a razão molar H_2/CO da reforma a vapor foi acima da esperada, 3,64 quando o esperado seria 3. Este resultado está relacionado com a formação de CO_2 durante a reação de reforma a vapor que pode ocorrer a partir da reação de deslocamento gás água.

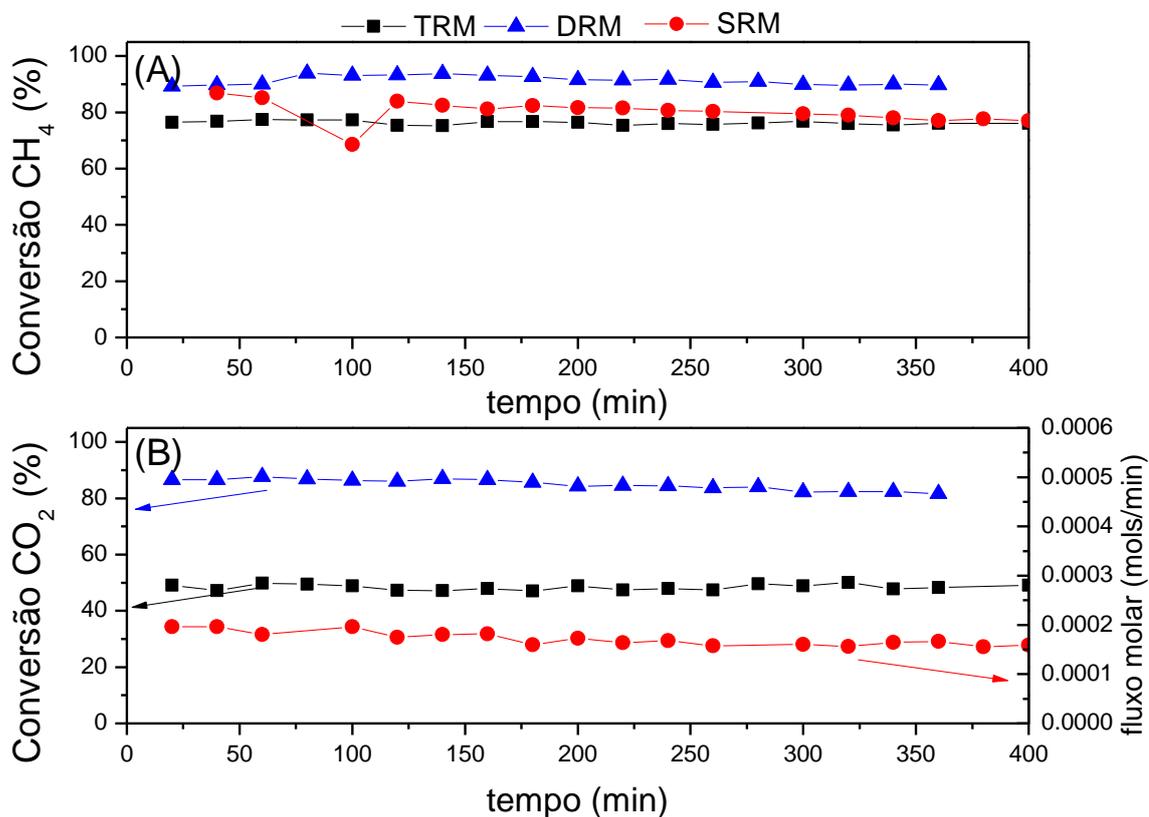
Considerando que durante os ensaios catalíticos da tri-reforma existe o consumo de CO₂, sugere-se que essa reação é uma alternativa à reforma a vapor pois, mesmo que o CO₂ seja produto da reação, ele é convertido juntamente com o metano formando um gás de síntese com concentração molar próxima do que é requerido para a síntese de combustíveis líquidos (MINUTILLO; PERNA, 2009). Porém, caso o produto desejado seja o hidrogênio, a reação de reforma a vapor é a mais adequada (SIRIWARDANE; TIAN; FISHER, 2015).

Ao comparar a reforma a seco (Figura 57) com a tri-reforma, verificam-se conversões mais elevadas de metano e de CO₂ na reforma a seco, porém a razão molar H₂/CO nesta última é próxima de 1 e, dependendo da aplicação do gás de síntese, a obtida via reação de tri-reforma é mais próxima do requerido para aplicação na reação de Fischer-Tropsch.

Observa-se que a conversão do metano foi mais elevada do que a do CO₂ e, mesmo assim, a razão H₂/CO do gás de síntese está abaixo esperado quando comparado com a reação de reforma a vapor. Isso se deve à reversa de shift, que ocorre em temperaturas elevadas e resulta em maior formação de CO.

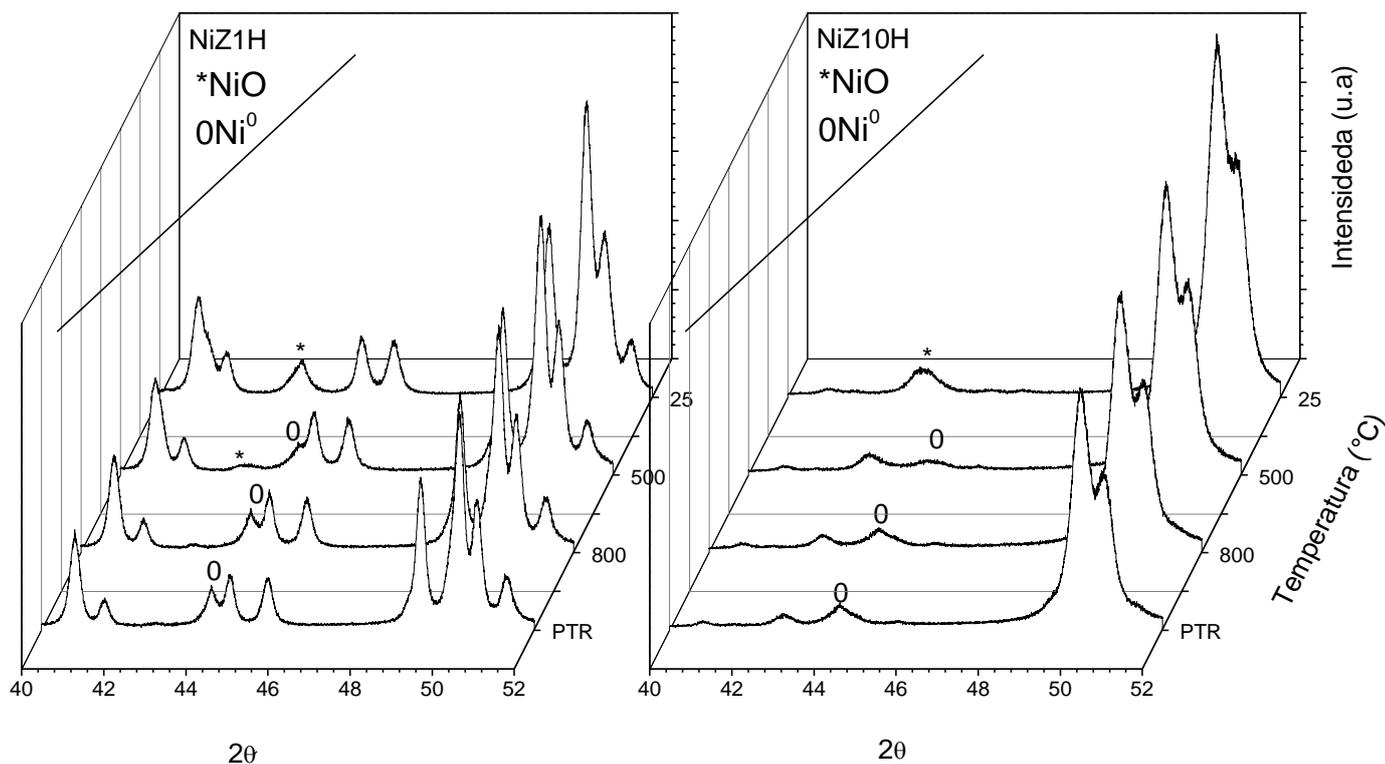
Em resumo, fica evidenciado que a vantagem da tri-reforma frente às demais reformas e que é possível variar a alimentação para favorecer uma das reações e obter um gás de síntese de acordo com as necessidades dos processos ao qual será aplicado. Os resultados obtidos sugerem que mudanças no tamanho de partícula da fase ativa (Ni) aparentemente exercem um papel fundamental no desempenho catalítico dos materiais.

Figura 57 - Desempenho do NiZ1H na reforma a vapor do metano (A) conversão de metano e (B) do CO_2 e fluxo de CO_2 durante a reforma a seco. Condições da reação: sem (símbolo vermelho) - $CH_4:H_2O = 1:1$, DRM (símbolo azul) - $CH_4:CO_2 = 1:1$ e TRM (símbolo preto) - $CH_4:CO_2:H_2O:O_2 = 1:0,33:0,33:0,16$ a $800^\circ C$ e GHSV = 48000 mL/(g.h)



Com os catalisadores com melhor atividade catalítica foi realizada a análise de difração de raios X *in situ* para acompanhar as fases após a redução e no início e no final da reação de tri-reforma do metano. Os resultados referentes aos catalisadores NiZ1H e NiZ10H são apresentados na Figura 58.

Figura 58 – Difratograma *in situ* obtido a temperatura ambiente 25°C, após a redução a 500°C, no início da reação a 800°C e após a reação de tri-reforma (PTR).



Observa-se que em ambos os casos há um aumento no tamanho médio do cristalito de níquel metálico, pois ocorre um aumento na intensidade do sinal do níquel metálico Ni⁰ (111) na posição $2\theta = 44^\circ$. Além disso, tanto no início quanto no final da reação não foi possível observar pico de difração referente ao NiO na posição 2θ igual a $43,3^\circ$. Isso indica que os catalisadores se mantêm reduzidos durante a reação, essa hipótese será melhor discutida com os ensaios de XANES (Figura 59).

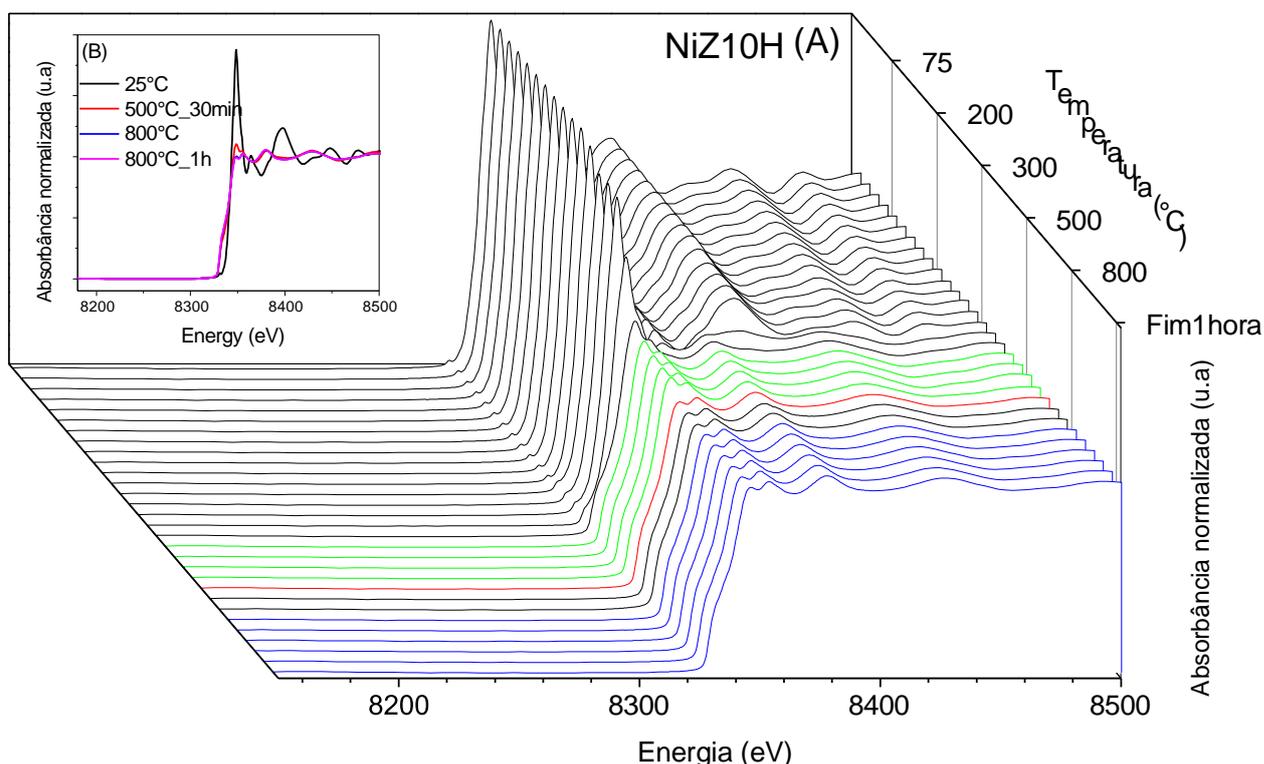
O aumento na intensidade do sinal do Ni⁰ deve-se ao fato de que sua temperatura de redução estar bem abaixo da temperatura de reação e indica que provavelmente a atmosfera redutora proporcionada pelo H₂ remanescente e o aumento na temperatura podem ter contribuído para o aumento do tamanho médio do cristalito.

O tamanho médio de cristalitos de Ni⁰ foi estimada a partir da equação de Scherrer (Equação 9). Após a redução em atmosfera de H₂ o tamanho médio de cristalito era de 19 nm para o NiZ1H e de 12 nm para o NiZ10H e após uma hora de reação, este passou para 30 nm e 18 nm, respectivamente. Como o catalisador NiZ1H

apresentou melhor atividade em termos de conversão do metano, foi realizada a análise de XANES *in situ* para acompanhar os estados de oxidação durante a reação.

Na Figura 59, verifica-se que houve redução completa do catalisador durante a etapa de aquecimento até atingir a temperatura de reação e além disso, pode-se verificar que não houve influência da fase oxidada durante a reação (linha azul) para o NiZ10H. Assim, o aumento do tamanho médio de cristalito de Ni⁰ observado a partir da análise de difração de raios X *in situ*, pode estar relacionado a completa redução do catalisador.

Figura 59 –XANES *in situ* na borda K do Ni do catalisador NiZ10H durante a etapa de ativação do catalisador com H₂, após redução e durante uma hora em condições de tri-reforma a 800°C.

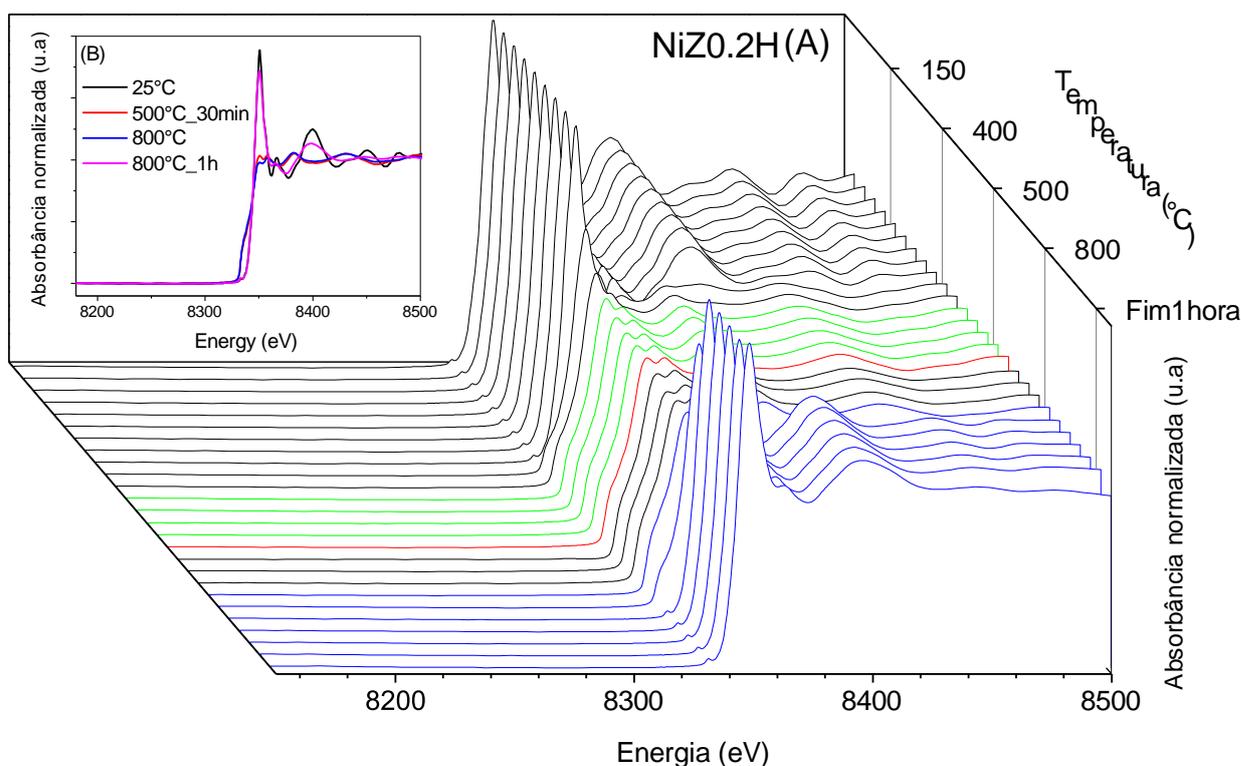


Os dados referentes à etapa de redução, representados pela linha verde, já foram mencionados na seção de avaliação da redutibilidade *in situ* dos catalisadores. Também o catalisador NiZ10H, mesmo não apresentando um perfil de redutibilidade completo a partir dos dados de XANES, manteve-se ativo e estável no decorrer da reação.

Observa-se, ao analisar os perfis de XANES na temperatura ambiente e após a reação (Figura 60), que o desempenho catalítico inferior do NiZ0.2H pode ser

devido à uma maior oxidação das espécies de Ni durante a reação (linha azul). Após uma hora de reação, o perfil está muito próximo ao do catalisador na temperatura ambiente antes da redução, isso pode ser devido à atmosfera altamente oxidante da reação e a uma menor estabilidade do catalisador com tamanho médio de cristalito de Ni maior.

Figura 60 - XANES in situ na borda K do Ni do catalisador $NiZ0.2H$ durante a etapa de ativação do catalisador com H_2 , após redução e durante uma hora em condições de tri-reforma a $800^\circ C$.



Quando se compara com o perfil do $NiZ1H$ apresentado na Figura 60, observa-se que o catalisador se manteve reduzido no mesmo intervalo de tempo testado, demonstrando ser estável e justificando as conversões mais elevadas de metano, uma vez que a espécie metálica é a responsável pela conversão deste reagente.

A Figura 60 (B) mostra o espectro de XANES do catalisador $NiZ0.2H$ a temperatura ambiente (linha preta), após 30 min de redução com H_2 (linha vermelha), ao atingir a temperatura de $800^\circ C$ (linha azul) e após 1 hora da reação tri-reforma do metano (linha magenta). Verifica-se que o perfil característico da amostra reduzida

(vermelha) não existe mais e comprova-se a semelhança de perfil após 1 hora de reação com a amostra a temperatura ambiente.

Os perfis de XANES mostram que há mudanças nos estados de oxidação do Ni de acordo com o tamanho de partícula e ainda que existe uma diferença de interação entre o Ni e cada suporte durante a redução e a reação de tri-reforma. O líquido iônico adicionado na síntese da zircônia muda as propriedades do suporte, o que conseqüentemente resulta em perfis diferentes de redução devido às diferentes interações metal-suporte. Os ensaios durante a tri-reforma do metano confirmam que o estado de oxidação do catalisador sofre alterações devido ao potencial altamente oxidante dos gases envolvidos, CO₂/H₂O/O₂, de acordo com afinidade e interação do Ni com o suporte, conforme apresentado nas diferentes atmosferas.

O aumento da intensidade da linha branca sugere uma banda *d* mais desocupada. Os catalisadores de Ni suportados na zircônia com maior concentração de líquido iônico na síntese, NiZ1H, ou seja, maior concentração da fase tetragonal, apresentou uma menor intensidade da linha branca após a reação sugerindo um maior preenchimento dos orbitais da banda *d* do Ni. Este fato pode estar relacionado com a doação de elétrons da fase tetragonal da zircônia, enquanto o Ni possui os orbitais *d* parcialmente ocupados. Pode ser observado um decréscimo na intensidade da linha branca após a ativação dos catalisadores com H₂ na temperatura de 500°C, pois as espécies Ni²⁺ transformam-se em Ni⁰ em todas as amostras, como mostrado 4.3.2. Da mesma forma que quando a reação ocorre há um aumento na intensidade da linha branca para o catalisador NiZ0.2H, quando as espécies de Ni⁰ transformam-se em Ni²⁺.

Os espectros de XANES após uma hora de reação com o catalisador NiZ1H mostrou uma maior quantidade de espécies de Ni⁰, o que está de acordo com a análise de TPR (seção 4.2.6) e a discussão apresentada. Pode-se sugerir que as alterações na estrutura da zircônia promovem uma alteração eletrônica, com transferência de elétrons do suporte para as partículas de Ni, deixando o catalisador menos susceptível a oxidação.

4.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados mostraram que mudanças nas propriedades da zircônia tem influência na conversão do metano e CO₂. Os perfis de XANES pós reação auxiliam o entendimento do comportamento dos catalisadores Ni/ZrO₂ nas condições de tri-reforma. As alterações estruturais dos catalisadores especialmente em atmosfera de hidrogênio, CO₂ e O₂ puderam ser observadas e mostraram diferentes estabilidade conforme o suporte empregado.

Foi possível obter catalisadores ativos nas condições estudadas. Verificou-se que existe influência do tamanho médio de cristalito de níquel metálico na atividade catalítica do material, sendo esta mais relevante do que a natureza do suporte. Verificou-se ainda que é possível utilizar líquido iônico como direcionador de estrutura da zircônia para fase tetragonal e assim facilitar a dispersão das partículas metálicas, levando a um melhor desempenho catalítico em relação a conversões de metano e CO₂. Levando em consideração as reações estudadas, a comparação da tri-reforma com os processos convencionais sugere que é possível variar a composição do gás de síntese modificando as condições de alimentação. Sendo assim, efluentes de plantas industriais com elevada carga de CO₂, bem como o gás natural, são promissores para aplicação na tri-reforma, podendo-se produzir gás de síntese com proporções requeridas para síntese de combustíveis líquidos.

CAPÍTULO V
CeO₂ e Ni/CeO₂

A céria faz parte da família dos óxidos de terras raras que possuem uma vasta aplicação. CeO₂ vem sendo amplamente utilizado como suporte catalítico devido ao seu caráter redox, capacidade de estocagem e liberação de oxigênio. Além disso vem sendo empregado em células a combustível, na área da nano-medicina e também em processos nano-biológicos. A aplicação mais conhecida da céria está relacionada com o tratamento de emissões de gases provenientes da combustão interna de motores (LI, P. *et al.*, 2018). A capacidade de estocagem e liberação de oxigênio ocorre devido à alteração dos estados de oxidação Ce³⁺ ou Ce⁴⁺ de acordo com a atmosfera empregada, seja esta redutora ou oxidante. A quantidade relacionada ao efeito redox é chamada capacidade de estocagem de oxigênio. Essa capacidade de estocagem de oxigênio faz com que a CeO₂ se torne um suporte ou um catalisador atrativo nas reações de processos catalíticos heterogêneos (ANG *et al.*, 2015a; DAN *et al.*, 2015b; FENG *et al.*, 2018a).

Nas últimas décadas, os experimentos utilizando CeO₂ vem passando por um crescimento, o uso inclui CeO₂ como catalisador, suporte ou simplesmente como aditivo. Diferentes morfologias expõem diferentes planos cristalinos e arranjos atômicos (WANG, N. *et al.*, 2016; ZHAO, P. *et al.*, 2018). As superfícies podem ser controladas a fim de modificar os arranjos atômicos para obter diferentes reatividades dos íons Ce⁴⁺ e Ce³⁺. Essas modificações superficiais influenciam nas vacâncias de oxigênio e conseqüentemente nas performances catalíticas (FENG *et al.*, 2018b).

Com isso, o processo de síntese de CeO₂ torna-se muito importante no desempenho catalítico do material. Diversas técnicas vêm sendo empregadas, como sínteses por rota hidrotérmica, via precipitação, sol-gel, micro-emulsão e combustão. Sínteses utilizando líquidos iônicos ainda são pouco estudadas. Dependendo das condições empregadas, como o tipo de líquido iônico utilizado, o método de aquecimento e do agente precipitador, a céria exibe diferentes morfologias, podendo ser formado nanoesferas, nanobastões e nanoflores (ALAMMAR *et al.*, 2015).

Tendo em vista que este trabalho está voltado ao desenvolvimento de catalisadores para a reação de tri-reforma do metano, este capítulo tem como principal objetivo avaliar a influência do líquido iônico nas propriedades físicas e morfológicas do óxido de cério e em seu desempenho catalítico.

5.1. OBJETIVOS

Desenvolver procedimentos de síntese de céria não usuais com o objetivo de obter diferentes morfologias com diferentes arranjos atômicos, proporcionando diferentes concentrações de vacâncias de oxigênio. A partir disso, avaliar a influência dos diferentes suportes de CeO₂ na dispersão do níquel e na obtenção de catalisadores Ni/CeO₂ com maior estabilidade térmica e que não sofram sinterização. Por fim, avaliar a atividade catalítica na tri-reforma do metano.

5.2. RESULTADOS

4.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X - DRX

As fases cristalinas dos suportes foram analisadas a partir da difração de raios X. Os difratogramas dos suportes e dos catalisadores estão dispostos nas Figuras 61 e 62, respectivamente. Pode verificar a estrutura fluorita cubica de CeO₂ (JCPDS 43-1002) em todas as amostras. Os picos de difração nas posições 28.6°, 33.1°, 47.5°, 56.3°, 59.1°, 69.4°, 76.7° e 79.1° podem ser atribuídos aos planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) e (422) característicos de estruturas cubicas de face centrada.

A Figura 61 apresenta os picos de difração dos catalisadores, ou seja, dos materiais obtidos após a impregnação por via úmida das partículas NiO. Picos de difração pouco intensos referentes à fase cristalina cubica do NiO (JCPDS 01-1239) podem ser observados. Os picos de difração nas posições 37,6°, 43,4° e 62,9° referem-se aos planos de difração (111), (200) e (220) do NiO, o que sugere a formação de tamanho médio de cristalitos grandes. Os valores estimados a partir da equação de Scherrer para os cristalitos da CeO₂ e do NiO estão dispostos na Tabela 15.

Figura 61 - Difratomogramas dos suportes sintetizados por diferentes rotas e calcinados a 600°C.

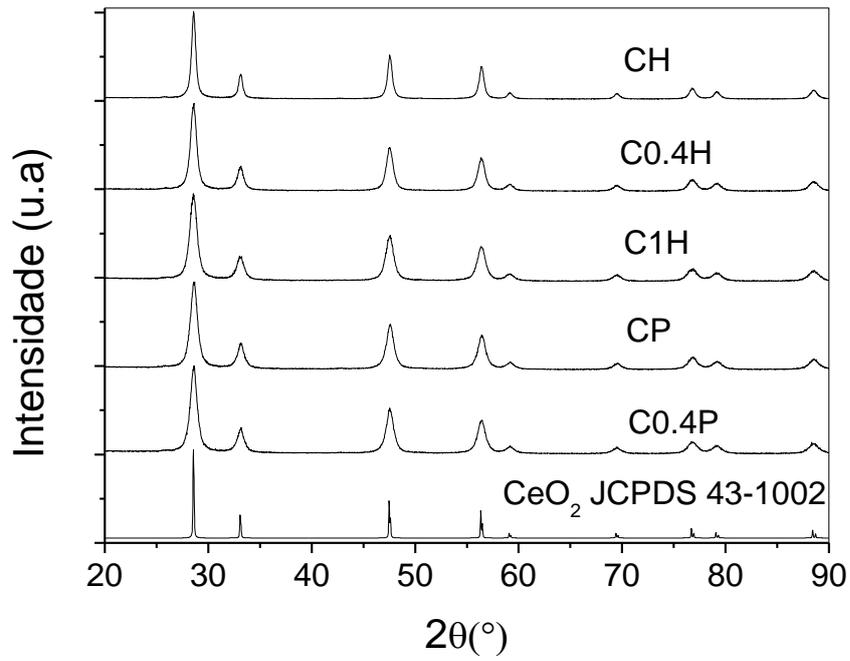
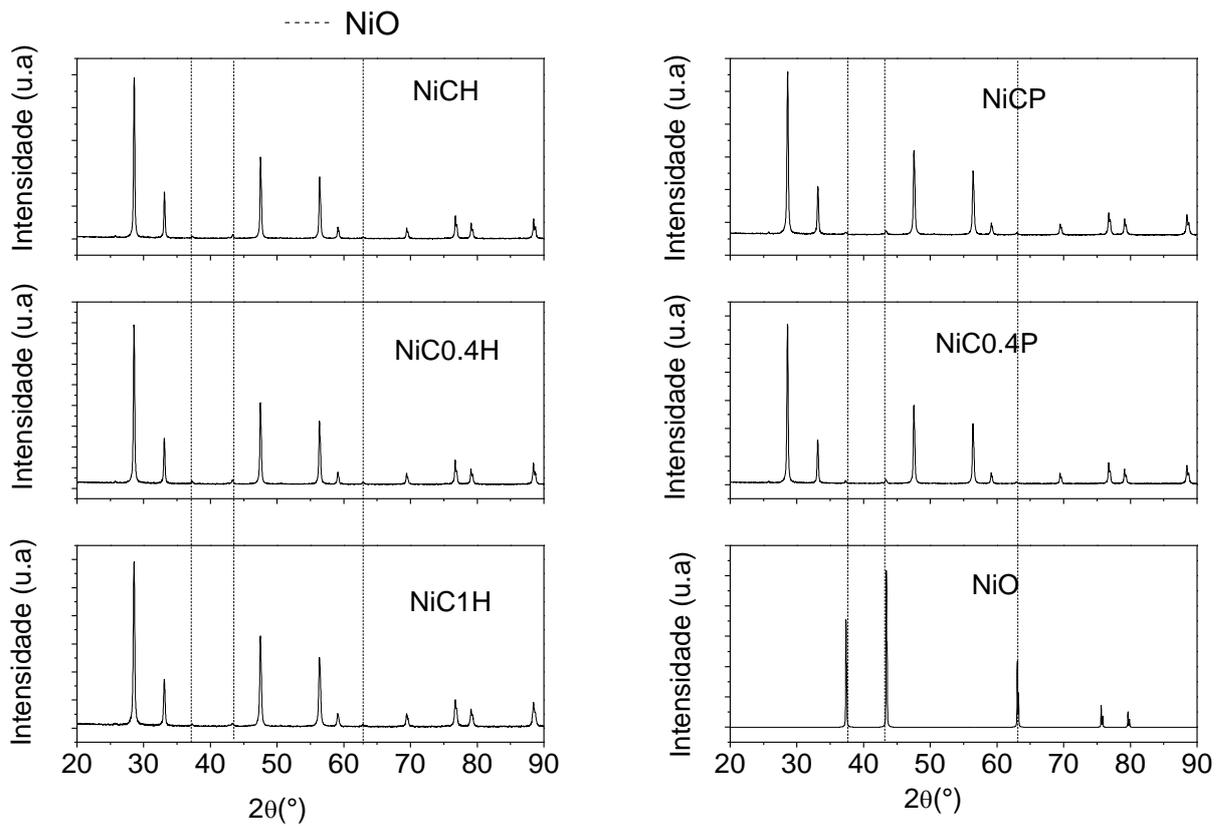


Figura 62 - Difratomogramas dos catalisadores sintetizados por diferentes rotas calcinados a 900°C.



Observa-se na Tabela 15 que existe influência do líquido iônico no tamanho médio de cristalitos. Destaca-se que para a maior proporção molar de LI no meio reacional ocorre a formação de cristalitos menores. Após a incorporação da fase ativa, observa-se um crescimento nos cristalitos de CeO₂. Este fato ocorre devido ao aumento de temperatura de calcinação que na síntese dos suportes foi de 600°C e na obtenção dos catalisadores foi de 900°C.

Tabela 15 – Propriedades físicas dos suportes e dos catalisadores de Ni obtidas a partir do DRX.

Materiais		Tamanho médio de cristalito	
		D _{hkl} (nm)	
		CeO ₂ (111)	NiO (200)
Suportes	CH	16	-
	C0.4H	11	-
	C1H	9	-
	CP	12	-
	C0.4P	9	-
Catalisadores	NiCH	40	33
	NiC0.4H	37	39
	NiC1H	32	24
	NiCP	35	30
	NiC0.4P	38	40

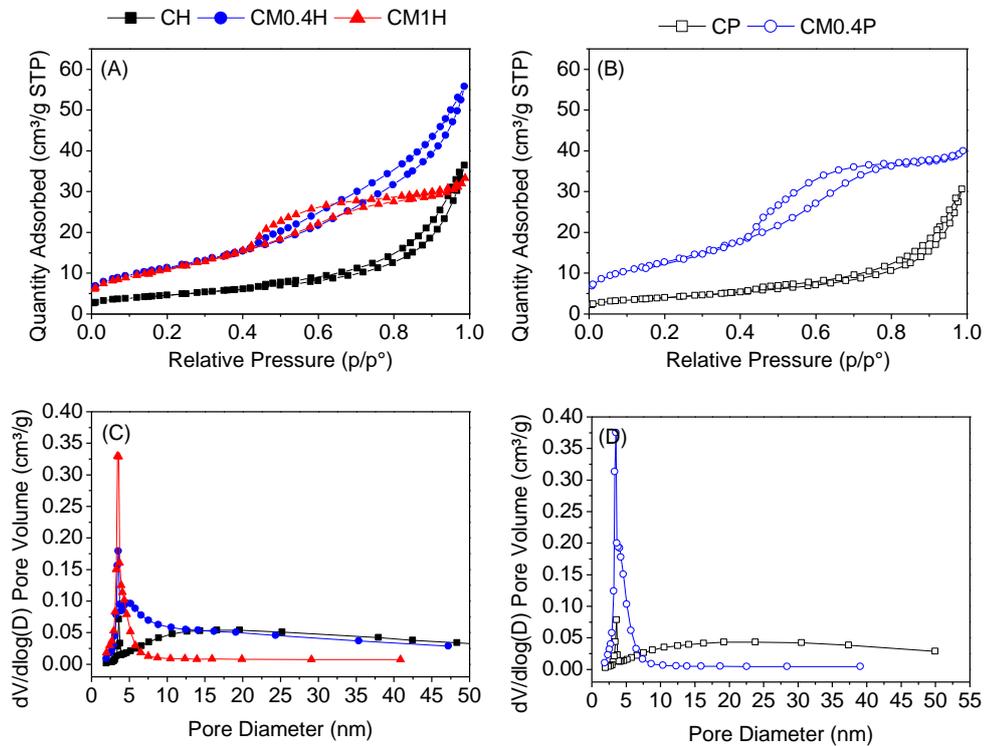
Quando se comparam os suportes com mesma quantidade molar de líquido iônico na síntese, nenhuma diferença significativa entre os tamanhos médios de cristalito foi verificada. Verifica-se também que o tamanho médio estimado de cristalito do NiO foi o mesmo, indiferente do método de síntese empregado.

4.5.2 FISSORÇÃO DE N₂

A Figura 63 mostra as isotermas de adsorção e dessorção dos suportes sintetizados. Estas são do tipo IV, característico de materiais mesoporosos. Os suportes obtidos sem líquido iônico na síntese apresentaram um loop de histerese do tipo H3, o que pode ser resultante de uma aglomeração de partículas em formato de placas com poros do tipo fenda. Já nas curvas dos suportes C1H e C0.4P o loop de histerese é do tipo H2, que é característico de materiais porosos sem definição no formato dos poros. Os loops de histereses em pressões relativas $0,5 < P/P_0 < 0,9$

podem ser devidos a um efeito de capilaridade que ocasiona uma condensação nos mesoporos. Os mesoporos podem ser confirmados a partir da distribuição do tamanho médio de poros (Figura 63 (C) e (D)). Em todos os casos, poros menores do que 5 nm foram obtidos.

Figura 63 - Isotermas de adsorção dos suportes (A) e distribuição dos poros dos suportes (B).



A Tabela 16 a seguir mostra os valores estimados de área superficial, diâmetro de poros e volume de poros dos materiais. Verifica-se um aumento na área superficial ao adicionar o líquido iônico. Este aumento pode ser justificado pela formação de poros no material, pois ocorre uma alteração na distribuição dos poros bem como um aumento no volume. O aumento da área superficial pode estar também relacionado com a diminuição no tamanho das partículas (seção 4.4.3).

Tabela 16 - Propriedades físicas dos suportes e dos catalisadores de Ni obtidas a partir do DRX.

	Materiais	área superficial (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Diâmetro do poro (nm)
Suportes	CH	17	0,05	11
	C0.4H	42	0,08	7
	C1H	41	0,05	4
	CP	15	0,04	10
	C0.4P	47	0,06	4
Catalisadores	NiCH	4	0,02	22
	NiC0.4H	2	0,01	19
	NiC1H	2	0,01	12
	NiCP	4	0,03	20
	NiC0.4P	1	0,002	14

4.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROMETRIA DE RAIOS X DE ENERGIA DISPERSIVA - MEV/EDS

A seguir nas Figuras 64 e 65 estão dispostas as imagens obtidas a partir da MEV dos suportes de CeO₂ obtidos via rota hidrotérmica e por precipitação, respectivamente.

Observa-se que existe uma diferença na morfologia das partículas de acordo com a metodologia empregada. Partículas mais rugosas e com maior porosidade são obtidas ao adicionar o líquido iônico durante a síntese, confirmando o que havia sido discutido a partir da análise de fisissorção. Além disso, pode-se observar poros em escala de macro e mesoporos.

Figura 64 - MEV dos suportes de CeO_2 obtidos pela rota hidrotérmica calcinados a 600°C do (A) e (B) CH, do (C) e (D) do C0.4H, do (E) e (F) do C1H.

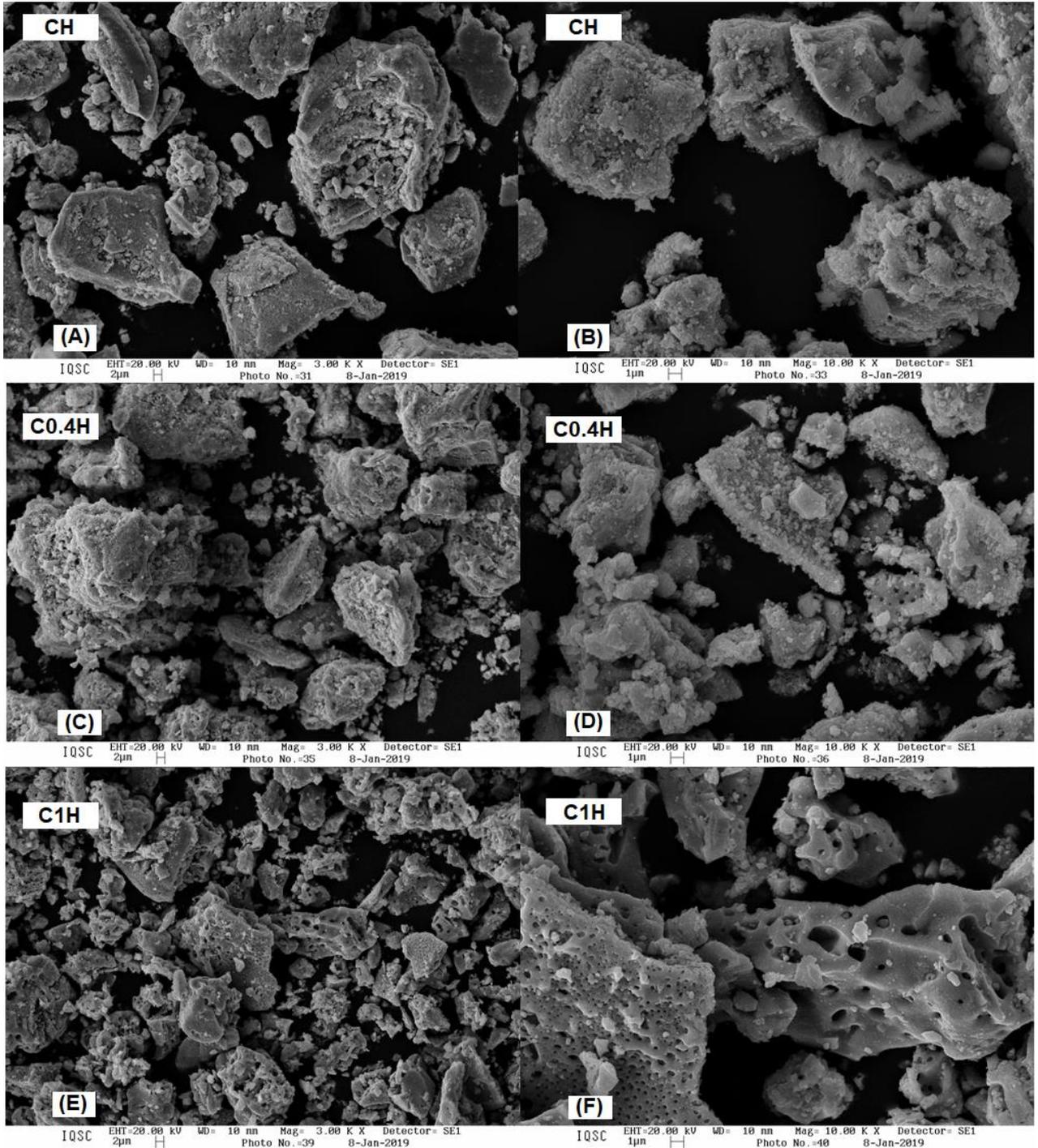
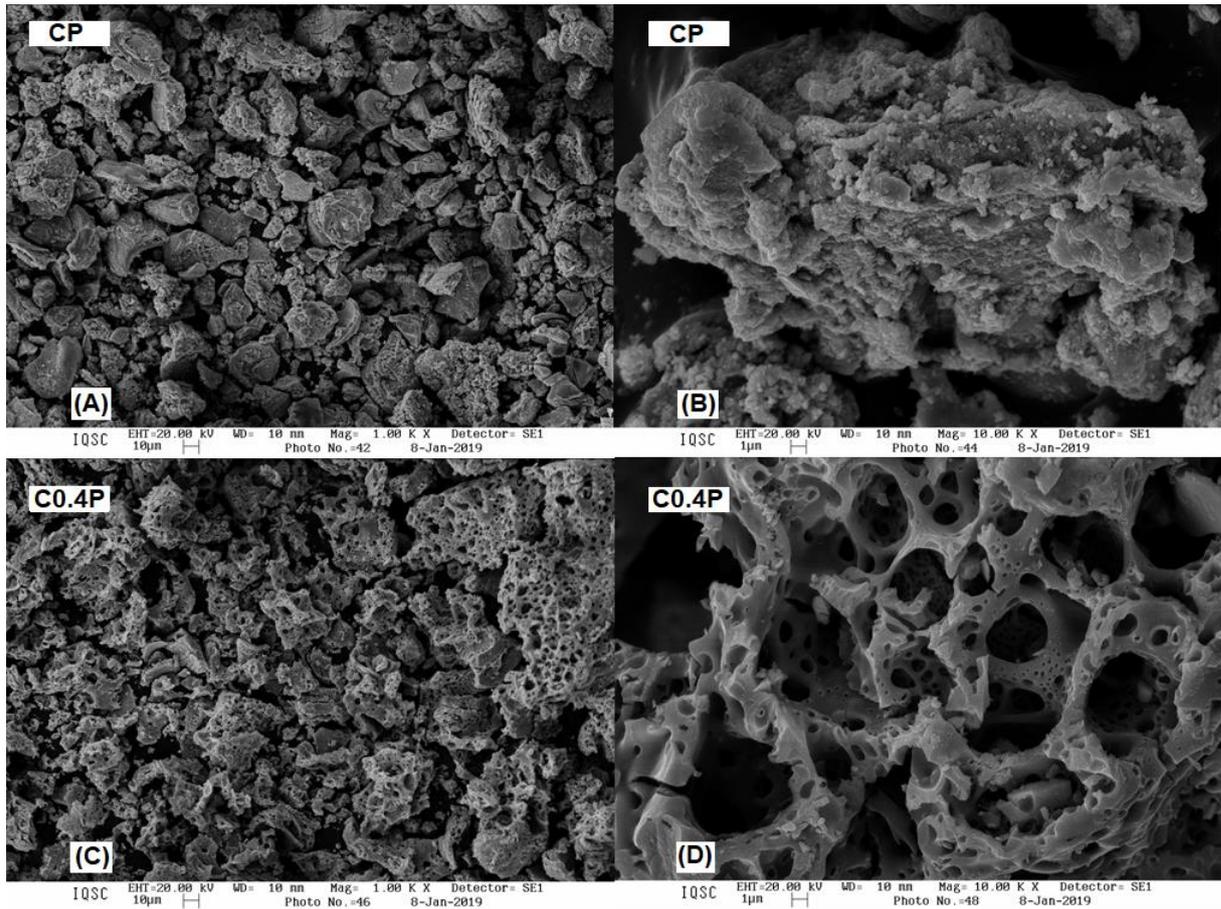
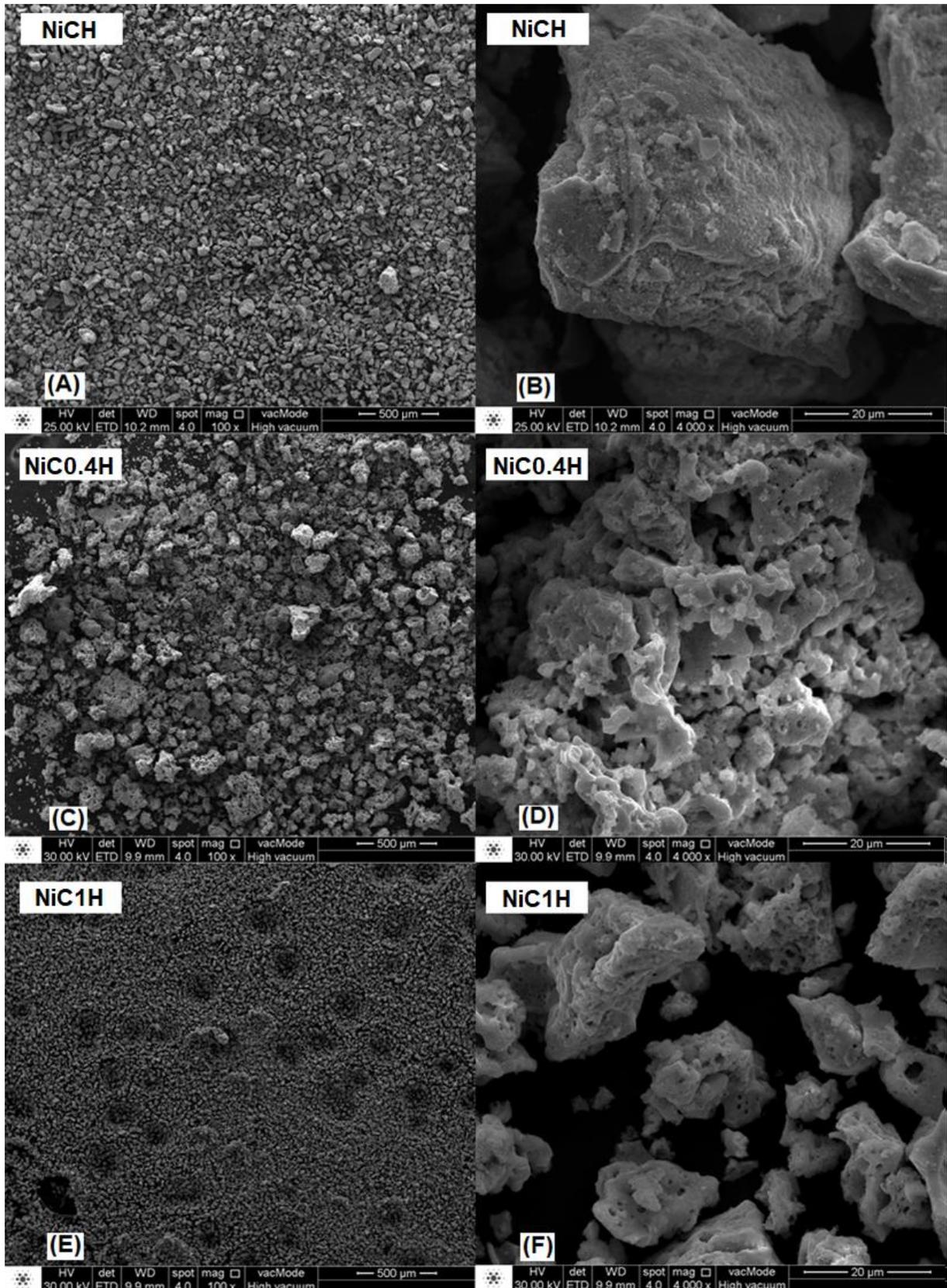


Figura 65 - MEV dos suportes de CeO_2 obtidos via precipitação calcinados a 600°C do (A) e (B) CP, do (C) e (D) do C0.4P



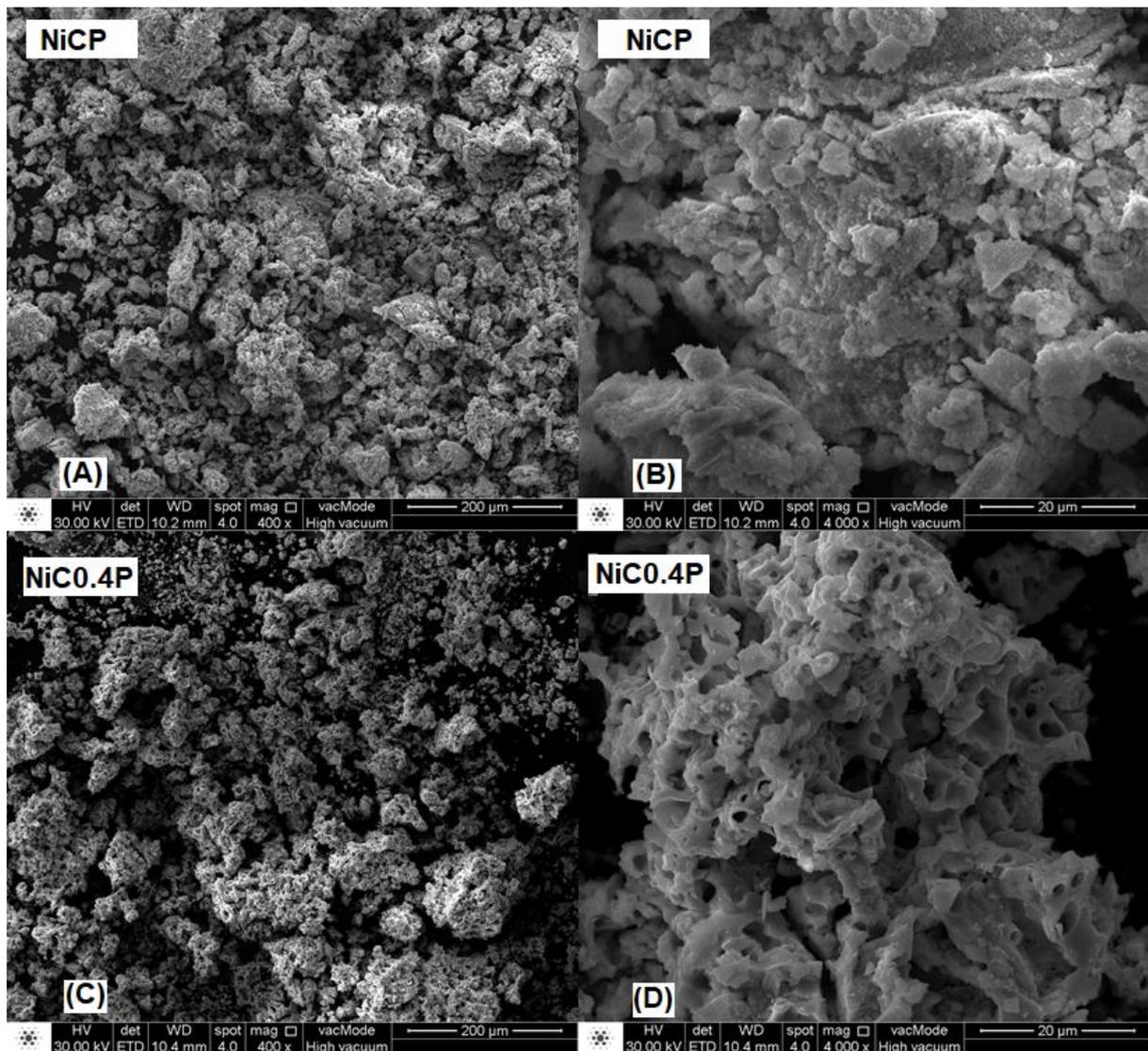
Na Figura 66 estão apresentados os catalisadores obtidos através dos suportes sintetizados pela rota hidrotérmica. Na Figura 66 (A) e (B) observa-se partículas grandes e sem morfologia definida. Já na Figura 66 (C) e (D) e na Figura 66 (E) e (F) pode-se observar que as partículas têm morfologia similar à de um coral, mostrando-se mais porosas do que as partículas sem líquido iônico. Mesmo após a inserção da fase ativa ainda é possível observar poros na superfície dos materiais

Figura 66 - MEV dos catalisadores Ni/CeO_2 obtidos a partir do suporte sintetizado via rota hidrotérmica calcinados a 900°C do (A) e (B) NiCH , do (C) e (D) do NiC0.4H e (E) e (F) NiC1H



A Figura 67 mostra os catalisadores obtidos via precipitação. Assim como no método hidrotérmico, pode-se observar a mesma tendência de formação de partículas com morfologia similar a um coral, sendo porosa nos suportes obtido com líquido iônico, enquanto que este efeito não pode ser observado nas amostras sem a adição do orgânico na síntese.

Figura 67 - MEV dos catalisadores Ni/CeO₂ obtidos a partir do suporte sintetizado via precipitação calcinados a 900°C do (A) e (B) NiCP, do (C) e (D) do NiO_{0.4}P.



Os dados obtidos a partir do mapeamento elementar da superfície do catalisador através da espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) estão dispostos na Tabela 17. Pode-se verificar que o aumento na rugosidade e porosidade das partículas com a adição do LI favorece uma melhor dispersão do óxido de níquel.

A análise elementar dos catalisadores obtidos a partir de suportes com LI na síntese mostram um desvio padrão menor em comparação com o suporte sem líquido iônico.

Tabela 17 - Composição química obtida através do EDS

Materiais	EDS
	Ni (%) $\pm \sigma$
NiCH	6,7 \pm 0,5
NiC0.4H	8,1 \pm 0,4
NiC1H	7,3 \pm 0,1
NiCP	8,0 \pm 0,7
NiC0.4P	7,2 \pm 0,3

4.5.4 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA - TPR-H₂

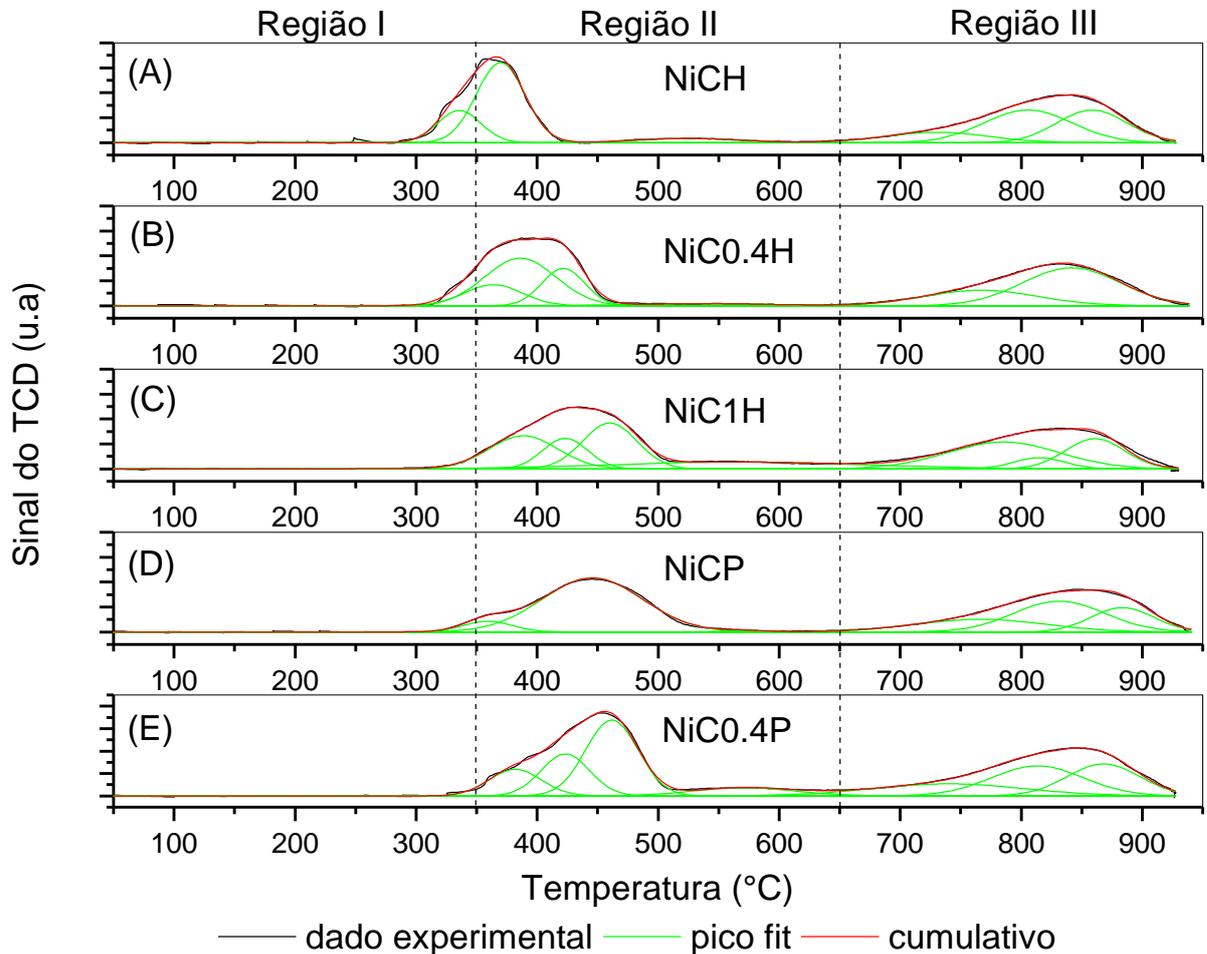
Ao confrontar os resultados de MEV/EDS com os de redução a temperatura programada com H₂, confirma-se o que já havia sido sugerido a respeito da dispersão do óxido de níquel. Constatou-se que existem diferentes picos de redução de acordo com cada suporte. Na Figura 68, são apresentados os perfis dos catalisadores obtidos com e sem líquidos iônicos, sintetizados pela rota hidrotérmica e por impregnação e suas deconvoluções. Três regiões são apresentadas na Figura 68.

A região I, da temperatura ambiente até 360°C, refere-se à redução do oxigênio proveniente de vacâncias formadas pela interação do cátion Ni²⁺ com o cátion Ce⁴⁺ (ITALIANO *et al.*, 2015; PEYMANI; ALAVI; REZAEI, 2016a). Além disso, as espécies de oxigênio adsorvidas nas vacâncias do CeO₂ podem ser reduzidas pelo hidrogênio em baixas temperaturas.

A região II refere-se à redução do óxido de níquel a Ni⁰; diferentes tipos de interação com o suporte são sugeridas nesta região e estão relacionadas com a temperatura de redução (PINO *et al.*, 2011). Os sinais de redução referentes ao NiO livre e ao NiO com fracas interações com o suporte estão na região de 400°C e ainda prováveis reduções na superfície da CeO₂ a Ce₂O₃ podem ocorrer nesta faixa de temperaturas (VITA *et al.*, 2014). Observa-se um deslocamento do pico principal de redução na região II para os catalisadores NiC04H e NiC1H em comparação com

NiCH , ou seja, diferentes suportes levam a diferentes tipos de interação. Verifica-se que o suporte sintetizado com líquido iônico favorece uma maior interação do NiO com o suporte, confirmando o que já havia sido discutido; uma melhor dispersão pode estar relacionada aos suportes contendo LI. A terceira, acima de 700°C , está relacionada a redução da céria bulk (GARCÍA-VARGAS *et al.*, 2014).

Figura 68 - RTP de H_2 dos catalisadores obtidos através do tratamento hidrotérmico.

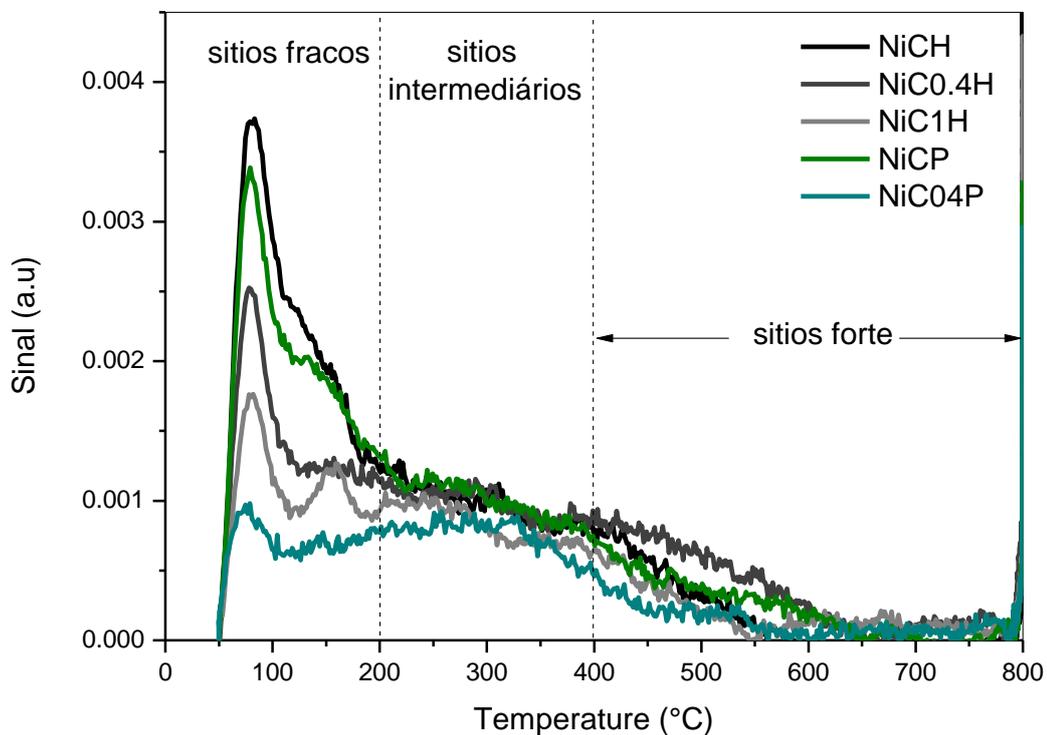


Observa-se as mesmas regiões de redução para os catalisadores obtidos a partir do suporte sintetizado via precipitação; a diferença está em um leve deslocamento referente à maior interação das partículas de NiO com o suporte. Um pico estreito e alongado para o catalisador NiC0.4P sugere que partículas com tamanhos mais uniformes são formadas na superfície em comparação com o NiCP . Como nenhum pico foi identificado em temperaturas abaixo de 250°C , pode-se dizer que não há formação de solução sólida do Ni com o Ce .

4.5.5 DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA - TPD-CO₂

Um suporte com forte basicidade superficial favorece a adsorção de CO₂ devido ao seu caráter ácido (MO *et al.*, 2015). Materiais com características básicas podem ser vantajosas, tendo em vista que durante a reação de tri-reforma utiliza-se CO₂ na alimentação, visando a obtenção de gás de síntese. A basicidade dos catalisadores Ni/CeO₂ e a capacidade de adsorção de CO₂, foi investigada através da análise de dessorção de CO₂ a temperatura programada. Conforme apresentado na Figura 69, os picos de dessorção localizam-se nas faixas de temperaturas de 50°C a 200°C, de 200°C até 400°C e de 400°C até 600°C e ainda acima de 600°C. Estes intervalos de temperatura estão associados à presença de sítios básicos fracos, intermediários, fortes e muito fortes, respectivamente (BARTHOS *et al.*, 2001).

Figura 69 – Perfil de dessorção a temperatura programada de CO₂ dos catalisadores Ni/CeO₂



Todos os catalisadores apresentaram perfis similares, indicando a presença de uma região de dessorção de CO₂ na faixa de 100°C, caracterizando os sítios básicos fracos, outra região localizada entre 200°C e 400°C caracterizando os sítios básicos intermediários e ainda uma região com pico de menor intensidade acima de 400°C, caracterizando os sítios básicos fortes. Pode-se dizer que é desejada uma

certa quantidade de sítios básicos para facilitar a sorção do CO₂ durante o processo reacional, a fim de minimizar a formação de coque (MUSTU *et al.*, 2015).

Verifica-se que os suportes sintetizados pela rota convencional apresentam maior basicidade em comparação com os catalisadores obtidos a partir dos suportes com proporção molar de [Ce]:[Li]=0,4. Porém, para o catalisador NiC1H, com a maior concentração de líquido iônico no suporte, foi obtida a maior basicidade entre os catalisadores testados, como mostra a Tabela 18. Pode-se dizer que a basicidade total está relacionada com o tipo de suporte empregado.

Tabela 18 – Sítios básicos obtidos a partir da dessorção a temperatura programada de CO₂ dos materiais sintetizados.

Materiais	Massa de catalisador utilizada (mg)	Sítios básicos (mmol/g)
NiCH	100	1,84 E-02
NiC0.4H	100	0,80 E-02
NiC1H	100	2,90 E-02
NiCP	100	1,47 E-02
NiC0.4P	100	0,31 E-02

4.5.6 ATIVAÇÃO DOS CATALISADORES CARACTERIZADOS POR MÉTODOS *IN SITU*

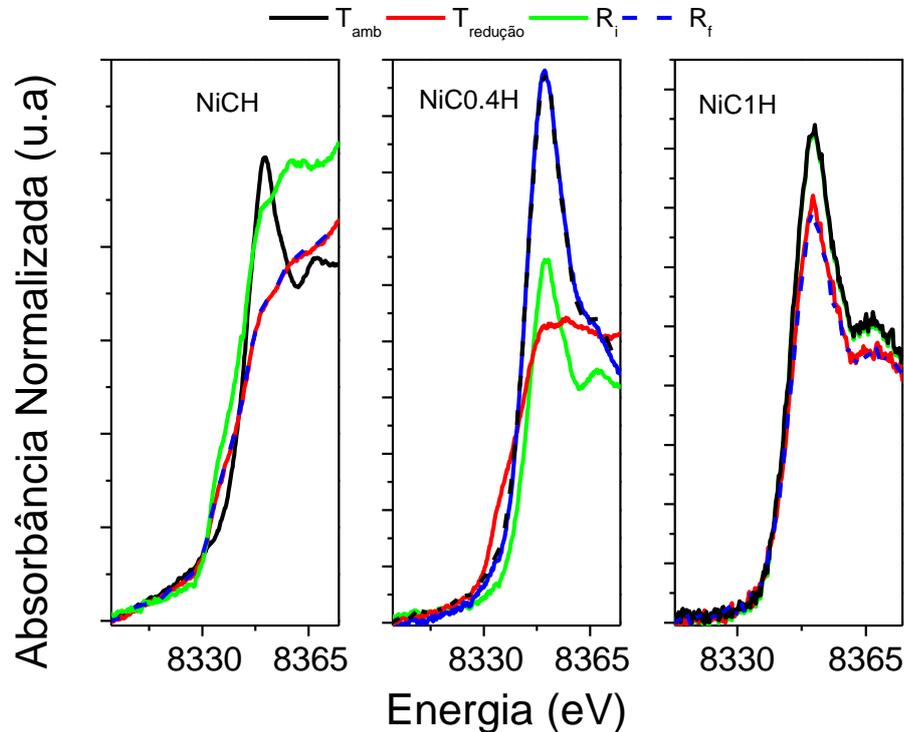
4.5.6.1 ABSORÇÃO DE RAIOS X PRÓXIMO A BORDA - XANES

Os resultados de obtidos a partir da análise de XANES forneceram informações importantes para a identificação dos estados de oxidação e perfis de redução das amostras, bem como do comportamento das mesmas em meio reacional. A Figura 70 apresenta os diferentes perfis dos catalisadores.

Os diferentes suportes de óxido de cério influenciam no comportamento e estados de oxidação do Ni. Como os perfis de redução obtidos a partir do ensaio de RTP apresentaram picos de redução das espécies de Ni até 500°C, na primeira etapa dos ensaios de XANES fez-se a redução dos catalisadores por 30 minutos a 500°C. Observa-se que os diferentes suportes levam a diferentes interações, confirmando o que havia sido sugerido anteriormente. O líquido iônico influencia consideravelmente

na morfologia do CeO₂, levando a interações diferentes do Ni com o suporte, resultando em amostras com redução em diferentes temperaturas.

Figura 70 - XANES in situ da borda K do Ni dos catalisadores Ni/CeO₂, na temperatura ambiente, após a redução e no início e após 1 hora na tri-reforma



Observa-se que as espécies de Ni sobre o suporte sem líquido iônico são facilmente reduzidas e mantêm-se reduzidas mesmo após a reação de tri-reforma. Já o Ni sobre o suporte C0.4H é completamente reduzido pelo H₂ após 30 minutos. No início da reação utilizando o catalisador Ni/C0.4H o Ni é oxidado devido ao caráter oxidante do CO₂, H₂O e O₂, porém, devido ao potencial redutor dos gases formados na reação ao fim de 1 hora de reação, o catalisador encontra-se parcialmente reduzido. O catalisador com a maior proporção de líquido iônico na síntese do suporte, NiC1H, apresenta um perfil distinto dos demais catalisadores, pois não é totalmente reduzido; mesmo sofrendo algumas mudanças durante a reação, o perfil de XANES após 1 hora de reação foi o mesmo observado após a redução.

Essas alterações nos estados de oxidação dos catalisadores fazem com que diferentes desempenhos catalíticos sejam obtidos, ou seja, levam a diferentes conversões de metano e dióxido de carbono. A partir da análise de XANES, pode-se observar o comportamento dos catalisadores Ni/CeO₂ nas condições de tri-reforma do

metano. As mudanças mais significativas ocorreram durante o processo de redução em atmosfera de H₂. As alterações na intensidade da linha branca estão relacionadas com o preenchimento da banda d.

Quanto mais intensa a linha branca, menos ocupada está a banda d. Os catalisadores de Ni suportados em céria, NiCH e NiC1H mantiveram a mesma intensidade observada durante a redução após uma hora de reação, isso significa que a ocupação do orbital d se manteve a mesma. Já o catalisador NiC0.4H apresenta uma menor ocupação do orbital d do Ni já que este material apresentou um aumento na intensidade da linha branca após o ensaio catalítico.

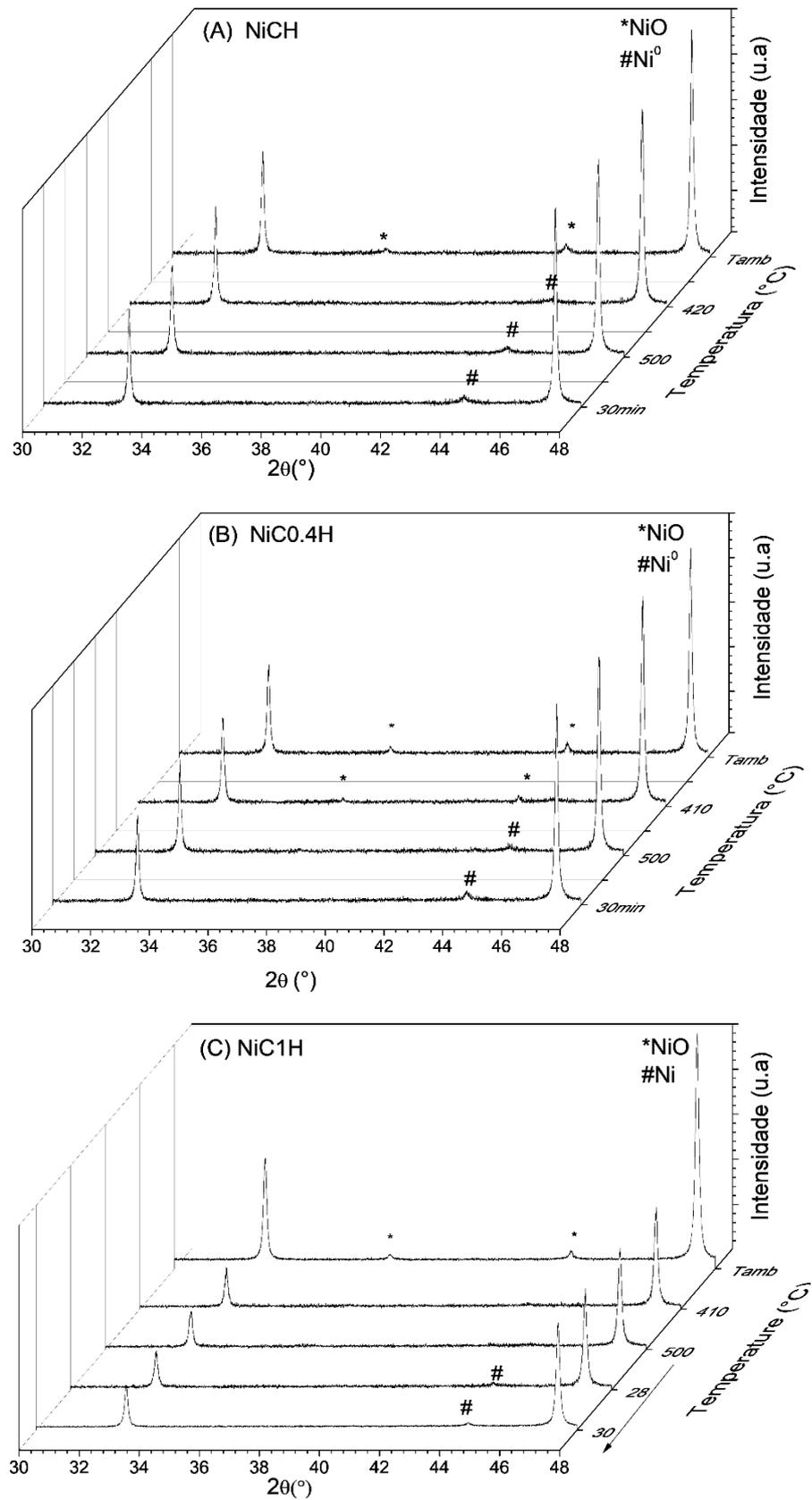
Todos os materiais apresentaram um decréscimo na intensidade da linha branca após o tratamento com H₂ a 500°C, devido às transformações sofridas de Ni²⁺ para Ni⁰ e apresentaram redução parcial. Pode-se também afirmar que todos os catalisadores sofrem oxidação no início da reação devido ao aumento na intensidade da linha branca após a redução.

4.5.6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X *IN SITU*

Realizou-se a análise de difração de raios X *in situ* dos catalisadores sintetizados pelas rotas convencional e hidrotérmica com líquido iônico [C₁₆MIM]Br⁻, para avaliar a redução dos catalisadores durante aquecimento sob fluxo constante de H₂/He.

Confirma-se a partir da Figura 71 que diferentes interações das partículas de NiO com o suporte foram obtidas. Destaca-se que para o catalisador NiCH, uma menor interação das partículas pode ser sugerida, assim como nos ensaios de RTR. Durante a redução, ao atingir a temperatura de 410°C, é possível verificar picos de difração referente ao Ni⁰. Isso não ocorre para os catalisadores de Ni sobre os suportes obtidos a partir da rota ionotérmica.

Figura 71 - Perfil de redução obtido a partir dos difratogramas de XPD in situ dos catalisadores obtidos via síntese hidrotérmica durante redução a 500°C, sob fluxo de H₂ após 30 minutos de redução.



Além disso, pode-se sugerir que ocorre uma maior interação das partículas de Ni com o suporte C0.4H, uma vez que é possível observar a fase cristalina cúbica do NiO (JCPDS 01-1239) nas posições 37,6° e 43,4°. Sendo assim, infere-se que o NiO não foi reduzido totalmente ao atingir a temperatura de 410°C, como ocorre com o catalisador NiC1H.

A seguir na Figura 72 estão apresentados os dados de difração de raios X *in situ* dos catalisadores sintetizados a partir dos suportes obtidos via precipitação. Assim como nos catalisadores obtidos via rota hidrotérmica, é possível verificar a diminuição da intensidade dos picos referentes ao óxido de níquel de estrutura cúbica nas posições $2\theta = 37,3^\circ$ e $2\theta = 43,3^\circ$ (JCPDS 78-423) e o surgimento do pico de difração do Ni⁰ referente ao plano (111) na posição $2\theta = 44^\circ$ em ambos os catalisadores.

Calculou-se o tamanho médio de cristalitos a partir da largura a meia altura do pico Ni (111) na posição $2\theta = 44^\circ$ e obteve-se um tamanho médio aparente de Ni⁰, sendo de aproximadamente 35 nm para o NiCH, 44 nm para o NiC04H e 50 nm para o NiC1H (Figura 73 (A)). Para os catalisadores obtidos a partir do suporte sintetizado via precipitação estimou-se um tamanho médio dos cristalitos metálicos do mesmo modo que para os demais catalisadores (Figura 73 (B)), sendo de aproximadamente 37 nm para o NiCP e 52 nm para o NiC04P.

Figura 72 - Perfil de redução obtido a partir dos difratogramas de XPD in situ dos catalisadores obtidos via precipitação durante redução a 500°C, sob fluxo de H₂ após 30 minutos de redução.

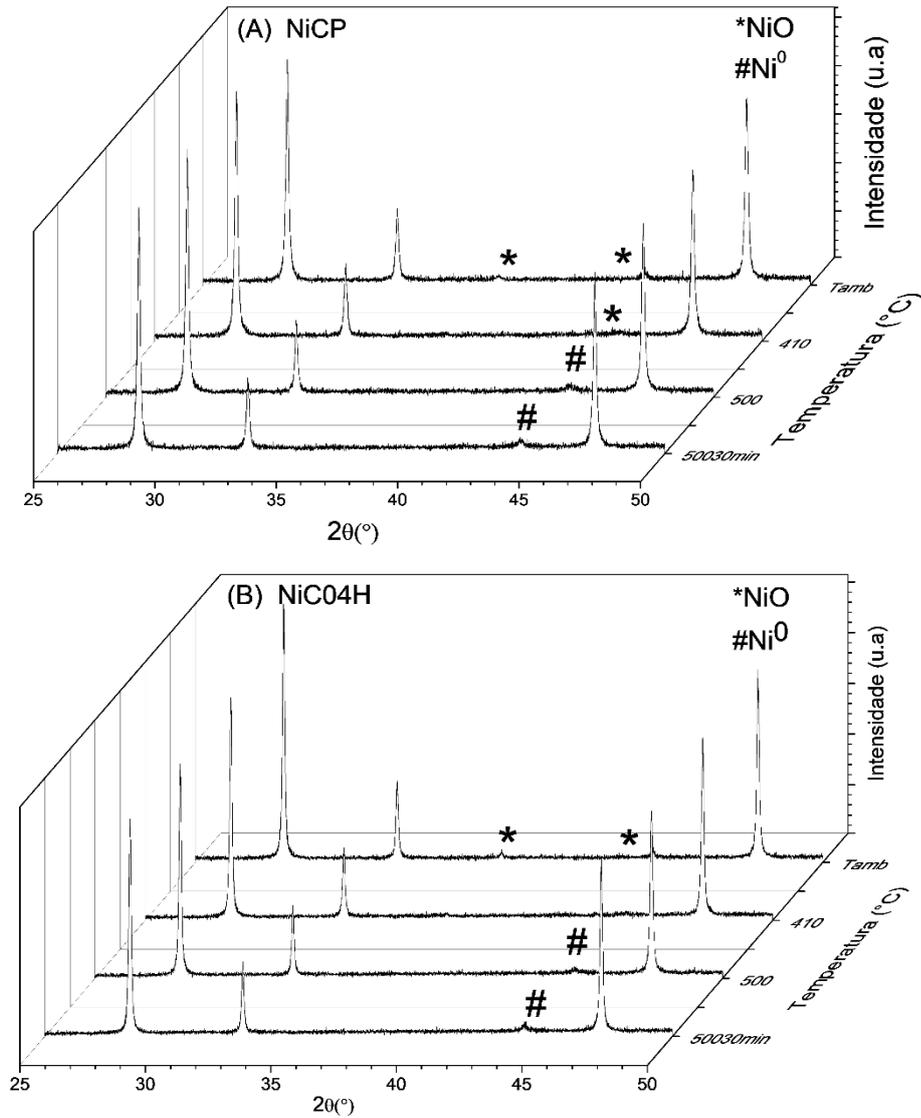
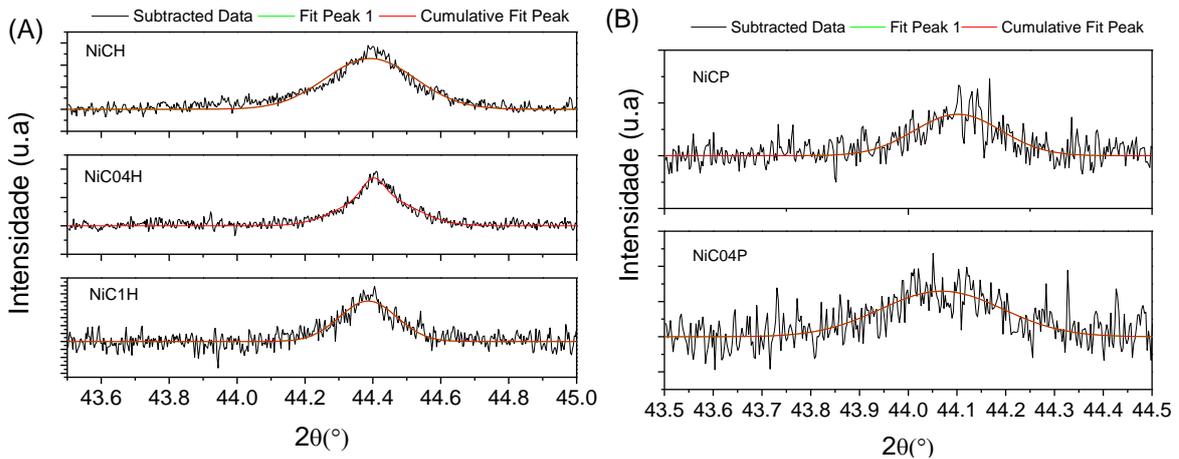


Figura 73 – Estimação do tamanho médio de cristalito de Ni⁰



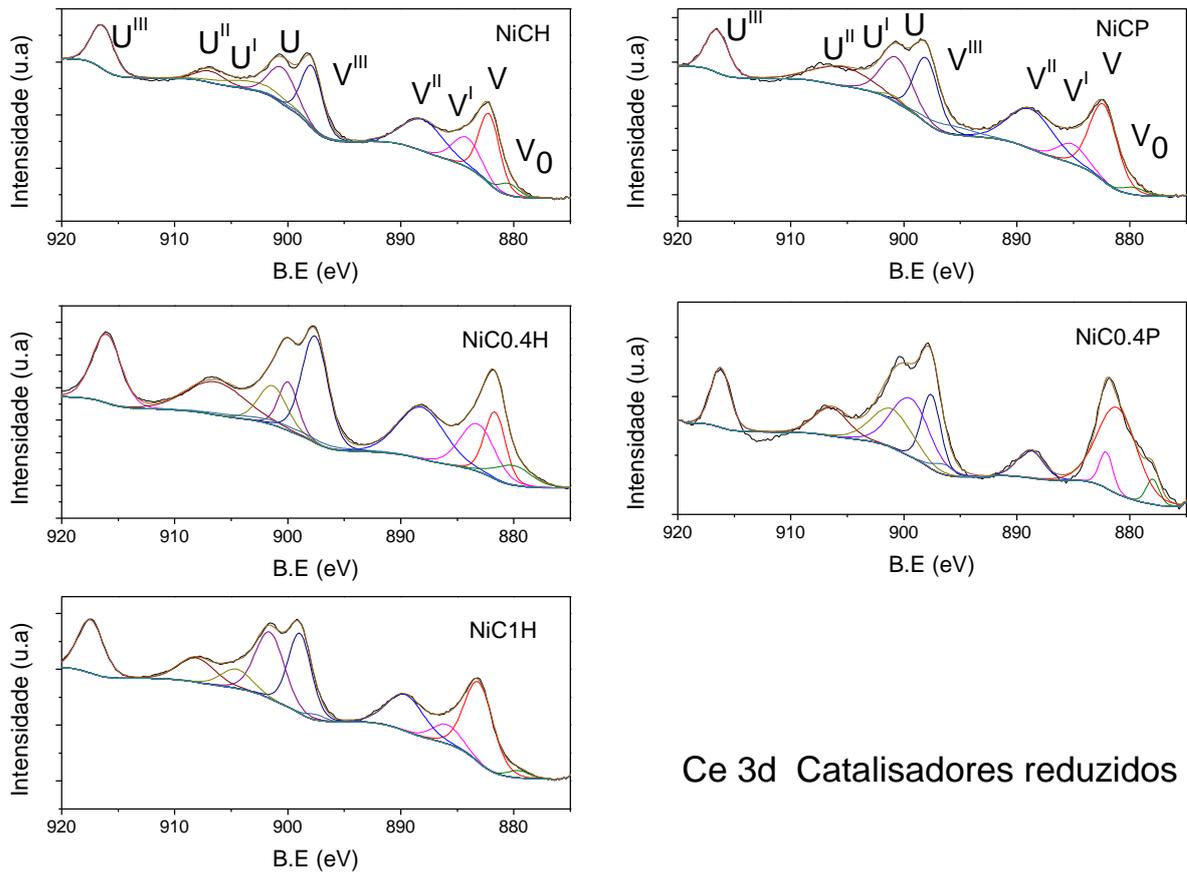
4.5.6.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO DE RAIOS X - XPS

A análise de XPS foi realizada a fim de identificar os estados de valência dos elementos. Os espectros Ce3d, O1s e Ni2p para os catalisadores calcinados e reduzidos de Ni/CeO₂ estão apresentados nas Figuras 74, 75 e 76. A Figura 74 mostra os estados Ce³⁺ 3d nomeados como V₀ V^I e U^I, picos referentes a Ce 3d_{3/2} nomeados V, V^{II} e V^{III} e ainda picos referentes a Ce 3d_{5/2} nomeados de U, U^{II} e U^{III}, estes dois últimos característicos do Ce⁴⁺ (ANG *et al.*, 2015a; ZHAO, P. *et al.*, 2018).

A concentração relativa de Ce³⁺ foi calculada a partir da razão entre as áreas dos picos Ce³⁺/(Ce⁴⁺ + Ce³⁺). Os dados apresentados na Tabela 19 correspondem às contribuições relativas a Ce³⁺ e Ce⁴⁺, calculados a partir do ajuste dos picos utilizando as áreas correspondentes. Pode-se considerar que as diferenças morfológicas observadas a partir da análise de MEV não contribuem para as vacâncias de oxigênio, uma vez que a razão Ce³⁺/(Ce⁴⁺ + Ce³⁺) foi praticamente a mesma em todos os suportes.

O que pode-se perceber também é que a adição de Ni aos suportes obtidos via precipitação contribui para o aumento das espécies Ce³⁺, sugerindo um aumento nas vacâncias de oxigênio (ZOU, W. *et al.*, 2015), porém o mesmo fenômeno não ocorre para os catalisadores obtidos a partir dos suportes sintetizados pela rota hidrotérmica. O conteúdo de Ce³⁺ nos catalisadores de Ni/CeO₂ decresce na seguinte sequência: NiCP>NiC1H>NiC04P>NiCH>NiC04H.

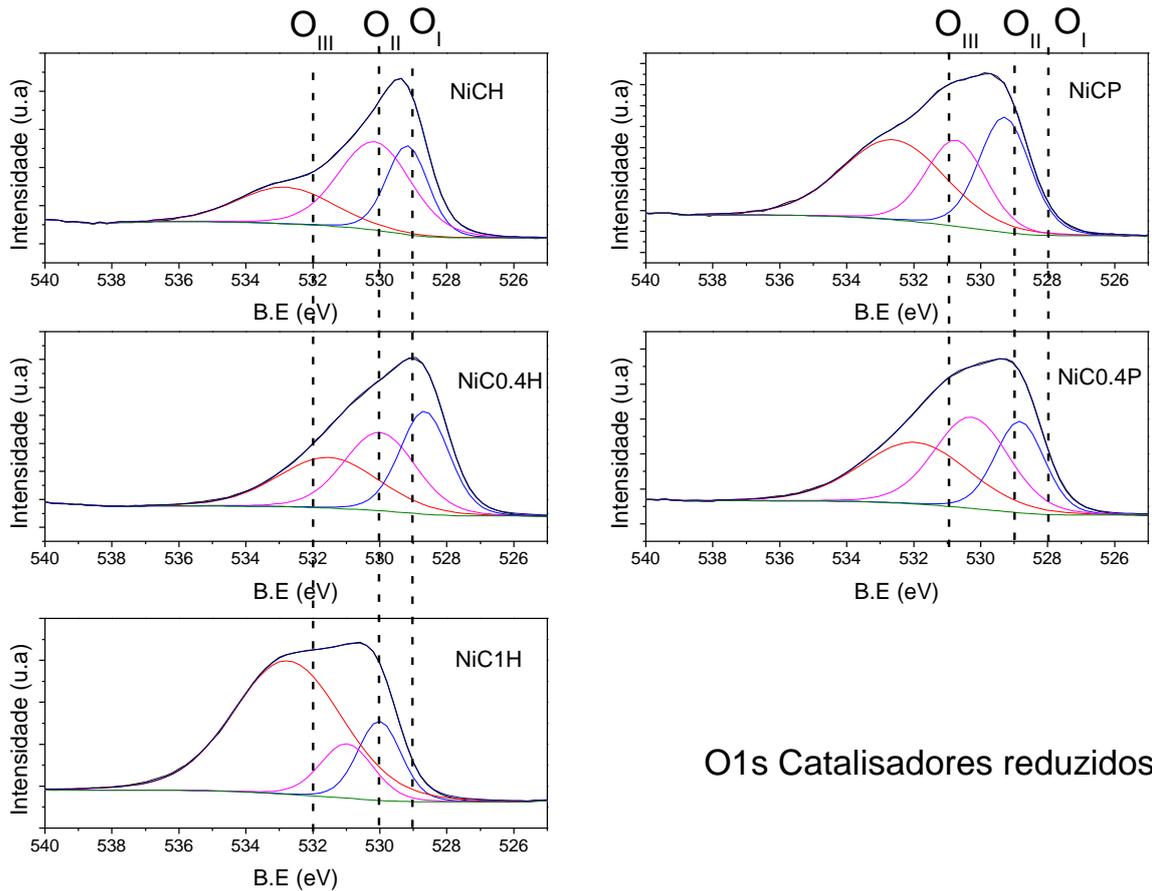
Figura 74 - Espectros de XPS dos catalisadores reduzidos nas regiões do Ce3d.



Ce 3d Catalisadores reduzidos

Os espectros do O1s foram ajustados a partir de três gaussianas, e estão mostrados na Figura 75. O primeiro pico O_I está na região de 529 eV, que está relacionado ao oxigênio (O²⁻) da rede ligados a Ce³⁺, o segundo pico O_{II} está na região de 530 eV que pode estar relacionado as espécies (O²⁻) da rede ligados a Ce⁴⁺ e o terceiro pico O_{III} na região de 532 eV e pode ter sido induzido pelas vacâncias de oxigênio (LIAO *et al.*, 2014). Deficiências do íon O⁻, em camadas superficiais devido a formação de soluções sólidas, podem ocorrer em materiais como Ni/CeO₂, nestes casos ocorre o surgimento de picos em energias mais altas, referente a espécies Ce_{1-x}Ni_xO_{2-y} (SONG, CAIXIA *et al.*, 2017).

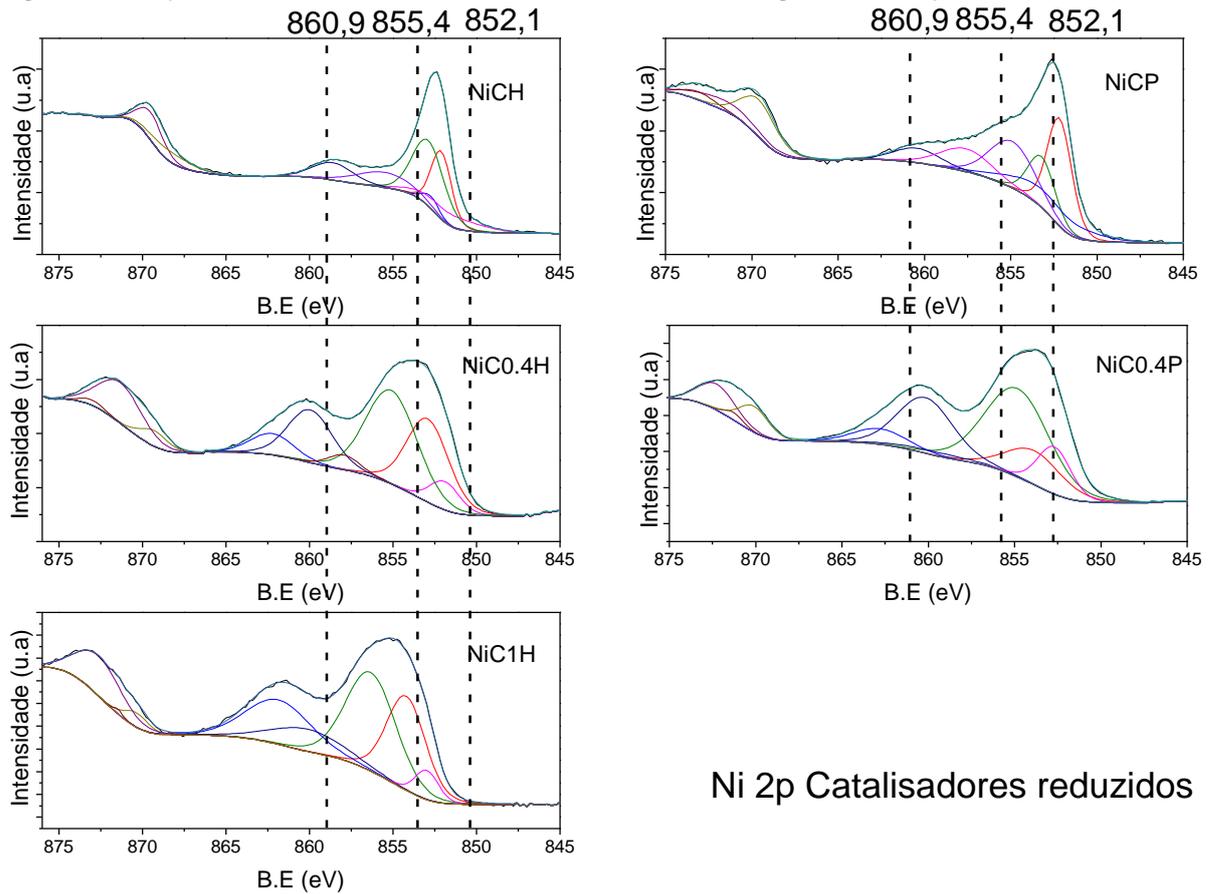
Figura 75 - Espectros de XPS dos catalisadores reduzidos nas regiões do O1s.



O1s Catalisadores reduzidos

Pode ser observado na Tabela 19 que o catalisador NiCH apresentou uma abundância de oxigênios na superfície (O_I) em comparação com os demais catalisadores e que mudanças na valência de Ce⁴⁺ na CeO₂ para Ce³⁺ em CeO_{2-x} leva à formação de vacâncias de oxigênio (ANG *et al.*, 2015a). Obviamente, após a adição de níquel aos suportes a quantidade de oxigênio superficial aumentou, contribuindo com a literatura, que relata que, ao adicionar níquel, mais vacâncias de oxigênio são criadas (ANG *et al.*, 2015b; DU *et al.*, 2012a; KONG; ZHU; ERNST, 2016; ZHAO, P. *et al.*, 2018; ZOU, W. *et al.*, 2015).

Figura 76 - Espectros de XPS dos catalisadores reduzidos nas regiões do Ni 2p.



Ni 2p Catalisadores reduzidos

As energias de ligação (do inglês binding energy B.E) do Ni metálico e de seu pico satélite são de aproximadamente 852,1 eV e 856,3 eV, respectivamente. As energias de ligação de Ni²⁺ no óxido de níquel e seus picos satélites são de 855,4, 853,7 e 860,9 eV, respectivamente (Figura 76). Pode-se perceber em algumas amostras um shift de energia, esse shift em Ni2p para energia de ligação mais alta vem sendo reportado em alguns casos como um aumento na quantidade de espécies NiO. Estes dados estão de acordo com os perfis de XANES e também de TPR, uma vez que mais espécies com forte interação com o suporte podem ser descritas para os suportes obtidos com líquido iônico, resultando em uma maior dificuldade de redução das partículas. A energia de ligação das espécies Ni²⁺ (pico em 855,4 eV) dos catalisadores obtidos com suporte sintetizado via precipitação foram mais altas do que os demais, o que pode estar relacionado com a transferência de elétrons do Ni²⁺ para o Ce⁴⁺. Posteriormente, pode ocorrer um aumento nas espécies Ce³⁺ e oxigênio adsorvido, o que pode levar a uma melhor atividade catalítica, pois durante

a tri-reforma do metano a água poderá ser ativada (LI, D.; LI; GONG, 2016; ZOU, W. *et al.*, 2015).

Tabela 19 – Análise de XPS dos suporte e catalisadores.

		Concentração de Oxigênio (%)				Concentração de Cério (%)		
		O _I	O _{II}	O _{III}	O _{II} / (O _{II} + O _I)	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺ / (Ce ⁴⁺ +Ce ³⁺)
Suporte	CH	3	47	50	0,94	17	82	0,17
Catalisador	NiCH	31	66	3	0,68	21	79	0,21
Reduzido	NiCH	27	47	26	0,51	14	86	0,14
Suporte	C04H	77	12	10	0,13	14	86	0,14
Catalisador	NiC04H	30	11	59	0,97	31	69	0,31
Reduzido	NiC04H	31	27	43	0,54	7	93	0,07
Suporte	C1H	81	7	12	0,92	15	85	0,15
Catalisador	NiC1H	22	55	23	0,71	34	66	0,34
Reduzido	NiC1H	32	35	33	0,45	33	67	0,33
Suporte	CP	3	42	55	0,93	16	84	0,16
Catalisador	NiCP	25	72	3	0,74	23	77	0,23
Reduzido	NiCP	25	38	37	0,40	9	91	0,09
Suporte	C04P	47	20	33	0,29	25	75	0,25
Catalisador	NiC04P	15	61	24	0,80	33	67	0,33
Reduzido	NiC04P	17	14	69	0,47	10	90	0,10

5.3. TESTES CATALÍTICOS

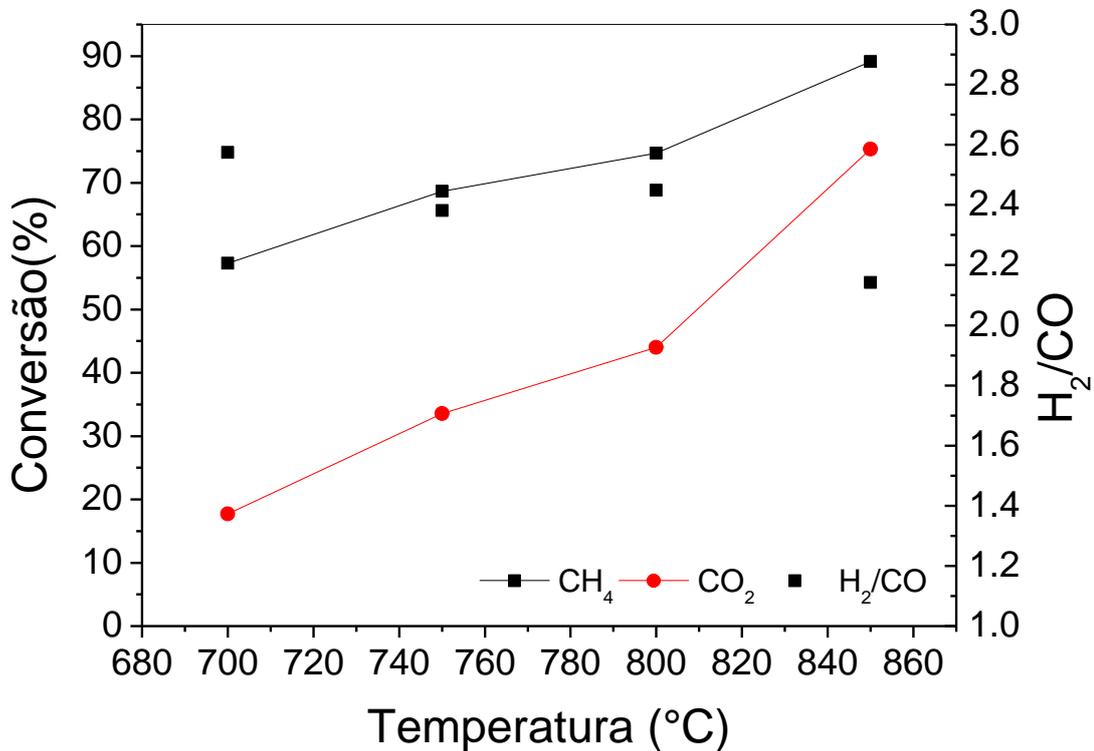
Primeiramente os testes catalíticos foram realizados com o intuito de avaliar o impacto da temperatura nas conversões de metano e de CO₂, com alimentação de reagentes na razão molar de CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1:0,33:0,33:0,16. Os resultados estão apresentados na Figura 77.

As conversões de CH₄ e CO₂ aumentam com o aumento da temperatura, pois as reações de reforma a vapor a seco são fortemente endotérmicas como apresentado nas Equações 1 e 6, obtendo-se assim as melhores conversões na maior temperatura. Estes resultados estão de acordo com a literatura (SUN *et al.*, 2012; WEI *et al.*, 2018), bem como estão de acordo com os dados apresentados no capítulo anterior.

As conversões de metano atingiram 57% a 700°C, 68% a 750°C, 74% a 800°C e 90% a 850°C. A conversão de CO₂ foi 18% a 700°C, 33% a 750 °C, 43% a 800°C e 75% a 850°C. Verifica-se que as razões H₂/CO estão bem próximas de 2, acima do que é esperado quando se tem a tri-reforma na proporção estequiométrica,

onde H₂/CO é igual a 1,75, sugerindo que as reações competem pelo mesmo sítio ativo.

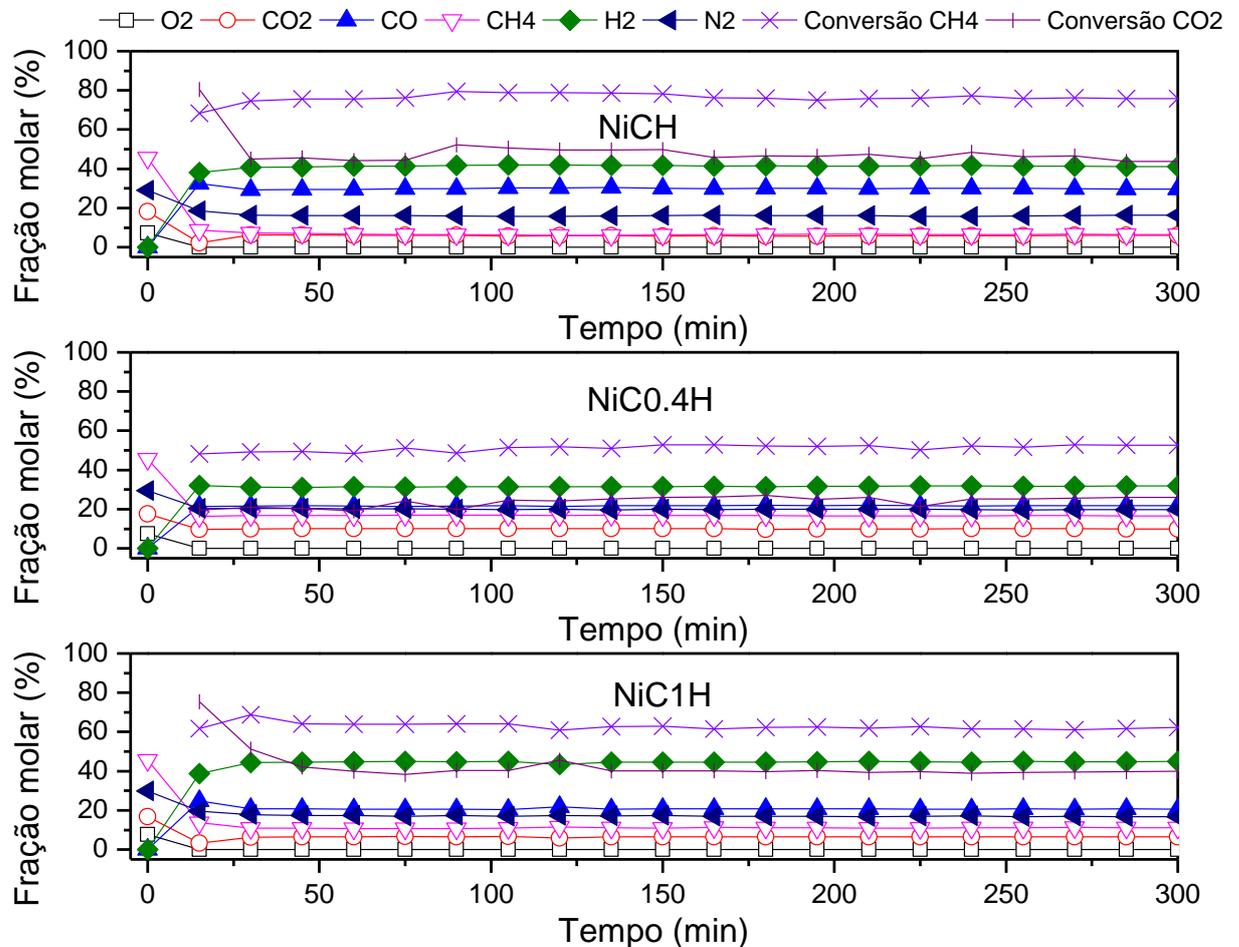
Figura 77 - Efeito da temperatura na conversão do metano e do CO₂ e razão de H₂/CO. Condições da reação: CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1:0,33:0,33:0,16 e GHSV = 96000 mL/(g.h).



Ressalta-se que as reações a seguir foram realizadas a 800°C devido ao favorecimento da reação de tri-reforma nessa temperatura e à menor formação de coque na superfície do catalisador; em temperaturas abaixo de 750°C a WGS é favorecida (WALKER *et al.*, 2012) e por esta razão as conversões de CO₂ são baixas, uma vez que os produtos da WGS são CO₂ e H₂.

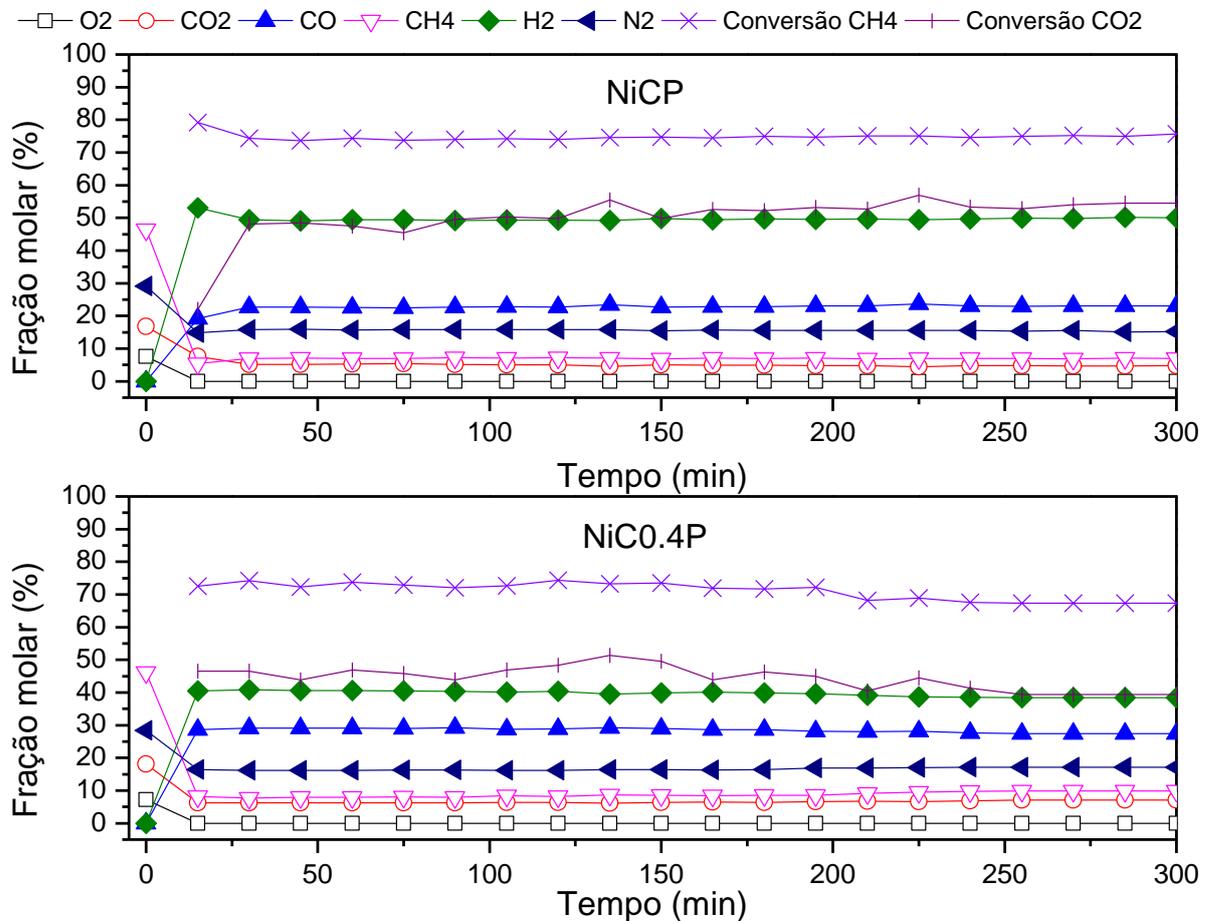
Nas Figuras 78 e 79 estão apresentados os resultados dos ensaios catalíticos na tri-reforma do metano com todos os catalisadores Ni/CeO₂. Observa-se que os catalisadores atingiram conversões de até 75% de metano e mantiveram-se estáveis por mais de 5 horas de reação, sendo que o NiCH e o NiCP apresentaram as maiores conversões do metano; este fato pode estar relacionado ao menor tamanho médio dos cristalitos de Ni⁰. Ao avaliar os mols de H₂ produzidos em função do metano convertido, verifica-se um maior rendimento a H₂ para ambos os catalisadores, porém com o catalisador NiCH o rendimento a CO foi superior, sugerindo que a reação reversa da *shift* pode estar ocorrendo.

Figura 78 - Desempenho dos catalisadores obtidos a partir do suporte sintetizado via rota hidrotérmica nas conversões de metano e CO₂, rendimento de H₂ e CO e gás de síntese formado. Condições da reação: CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1:0,33:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h)



Em todos os casos, as conversões de metano foram mais elevadas do que as de CO₂. Além disso, pode-se perceber um perfil oscilatório nas conversões de CO₂, fato este relacionado aos diferentes estados de oxidação durante a reação de tri-reforma, como foi mostrado nos perfis de XANES dos materiais, onde o Ni⁰ pode ser oxidado a NiO e vice e versa durante o processo reacional. Essas oscilações que ocorrem na tri-reforma são devidas aos ciclos de oxi-redução e nessas condições a shift pode ocorrer (GARCÍA-VARGAS *et al.*, 2012).

Figura 79 - Desempenho dos catalisadores obtidos a partir do suporte sintetizado via precipitação nas conversões de metano e CO₂, rendimento de H₂ e CO e gás de síntese formado. Condições da reação: CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1:0,33:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h)



O catalisador NiC1H foi o que demonstrou o pior desempenho catalítico, ou seja, as menores conversões de metano e CO₂. Estas baixas conversões podem estar relacionadas ao maior tamanho médio dos cristalitos de Ni⁰, cerca de 55 nm. Porém, o mesmo apresentou um rendimento mais elevado a H₂, sendo que a proporção molar H₂produzido/CH₄consumido foi de 2,45, valor acima da proporção estequiométrica da tri-reforma que é de 2,33. O catalisador NiCP também apresentou um comportamento similar, apresentando proporção molar H₂produzido/CH₄consumido de 2,40.

Duas hipóteses devem ser consideradas: a reação shift estar ocorrendo (ZHAO, X. *et al.*, 2018) ou decomposição do metano. Sabe-se que a shift é favorecida durante a reforma do metano, porém, isso ocorre em temperaturas mais baixas devido

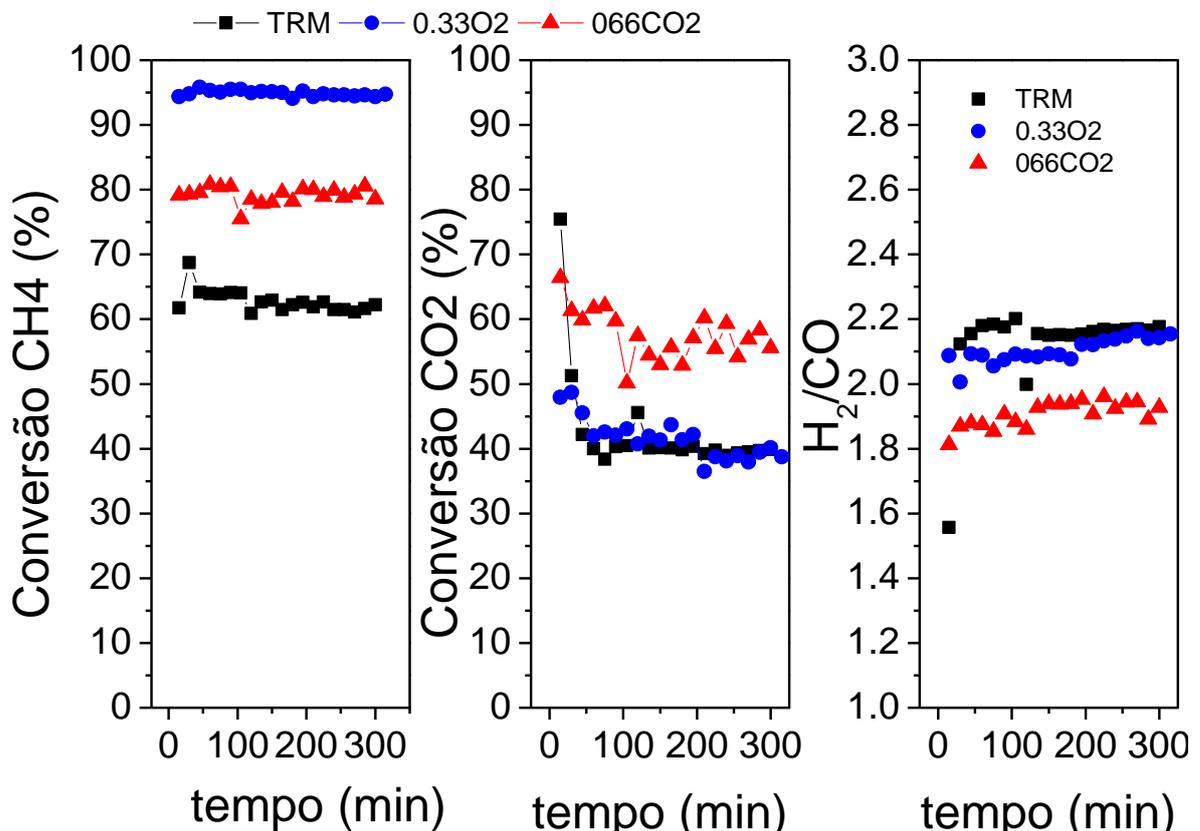
ao caráter exotérmico da reação. Com isso pode-se sugerir que a decomposição do metano é a reação com maior possibilidade de estar ocorrendo (SCHMAL; TONIOLO; KOZONOE, 2018).

As razões H₂/CO formadas dependem basicamente das conversões de CO₂ e H₂O. Como estes compostos competem pelo mesmo sitio ativo, elevadas conversões de CO₂ levam conseqüentemente a uma menor conversão de H₂O. Por outro lado, quanto mais água for possível converter, razões mais altas serão obtidas (WALKER *et al.*, 2012). Valores de H₂/CO abaixo de 1,5 para os catalisadores NiCO.4H, NiCO.4P e NiCH podem estar relacionadas à reação reversa da shift, onde o CO₂ e o H₂ são consumidos e, como produto dessa reação, CO e H₂O são formados, aumentando o rendimento de CO.

Considerando estas afirmações, avaliou-se o efeito da concentração de CO₂ e de O₂ na alimentação utilizando o catalisador com pior desempenho catalítico relacionado à conversão de metano na tri-reforma. A seguir, na Figura 80, estão dispostas as variações na alimentação, com o catalisador NiC1H.

Observa-se um aumento nas conversões de metano e uma leve alteração na conversão do CO₂ ao aumentar a quantidade de O₂ na alimentação. Esse comportamento já era esperado, pois a reforma a seco juntamente com a oxidação total são favorecidas nestas condições. Como foi exemplificado anteriormente, a oxidação total (equação 7) é responsável pela formação de CO₂. O valor da conversão de CO₂ estimada envolve o CO₂ consumido na reforma a seco e a formação de CO₂ por reações paralelas. Nas reações reversíveis, as concentrações dos compostos no meio reacional podem deslocar o equilíbrio.

Figura 80 - Performance do NiC1H na proporção estequiométrica da tri-reforma CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1:0,33:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 48000 mL/(g.h) (símbolo preto), CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1:0,66:0,33:0,16 a 800°C e GHSV = 55200 mL/(g.h) (símbolo vermelho) e CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1:0,33:0,33:0,33 a 800°C e GHSV = 64748 mL/(g.h) (símbolo azul).



Ao analisar o efeito do acréscimo de CO₂ na corrente de alimentação, nota-se que a razão H₂/CO diminui, o que era esperado, uma vez que a oxidação parcial ocorrendo juntamente com a reforma a seco leva uma maior concentração molar de CO na saída do reator quando comparada com a oxidação total do metano. As conversões de dióxido de carbono para a reação com 0,66 mols de CO₂ foram maiores em comparação com as condições normais de tri-reforma ou quando tem-se o dobro de oxigênio na alimentação. Pode-se sugerir que isso ocorre pois ao iniciarmos a tri-reforma com excesso de CO₂ a reforma a vapor do metano ocorre em menor proporção, favorecendo as demais reações envolvidas na faixa de temperatura estudada. Em todas as condições testadas não foi possível detectar desativação dos catalisadores no intervalo de tempo testado.

5.4.1 CARACTERIZAÇÃO APÓS A REAÇÃO DE TRI-REFORMA

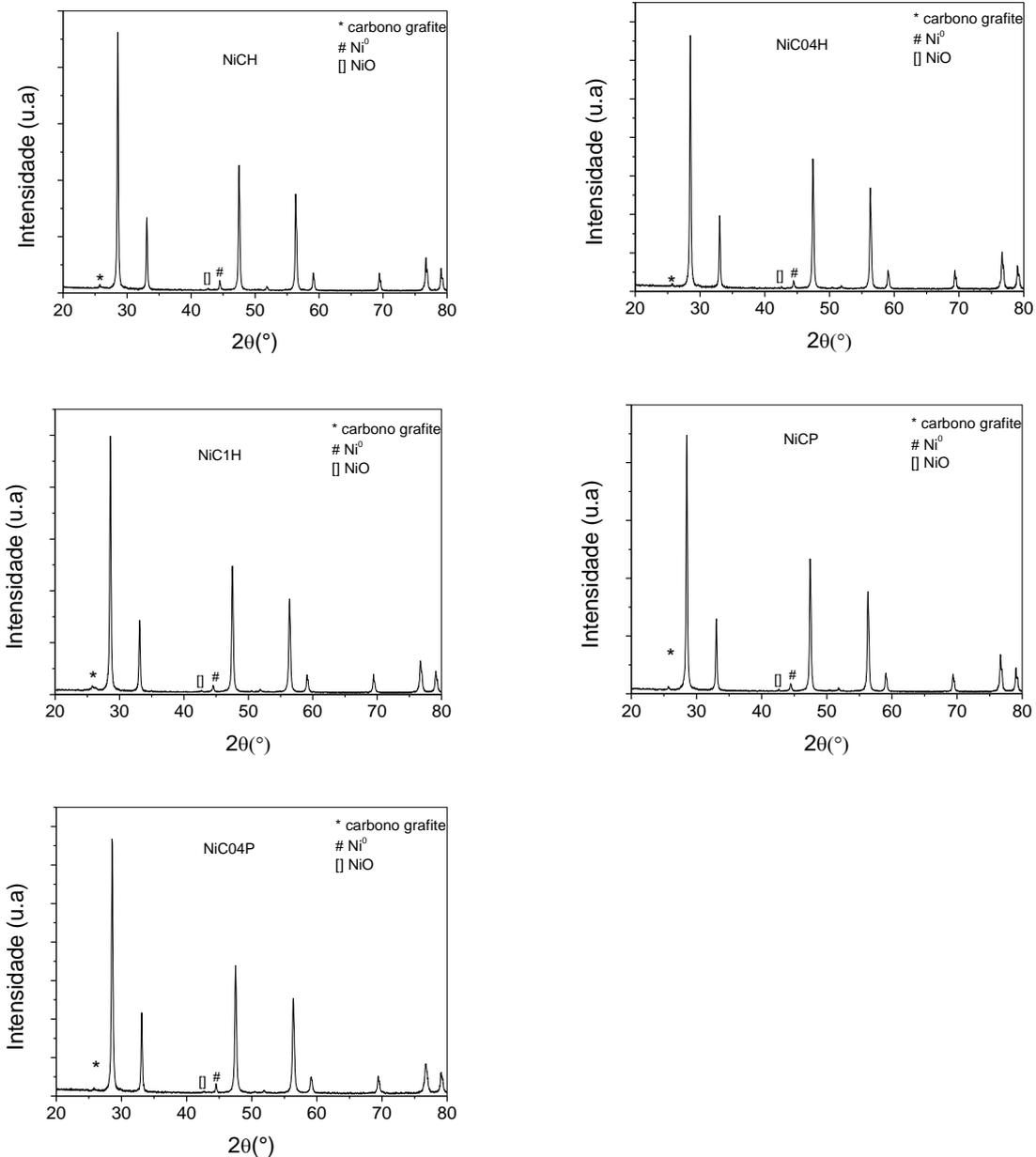
A formação de depósitos de carbono e a sinterização do Ni geralmente são os principais motivos de desativação dos catalisadores durante as reações de reforma do metano. Os catalisadores de Ni/CeO₂ foram submetidos após o uso a uma série de caracterizações como difração de raios X, análise termogravimétrica e análise elementar de carbono.

Os resultados obtidos a partir da difração de raios X estão apresentados na Figura 81. Pode-se verificar um pico de difração referente à fase do carbono grafite na posição $2\theta = 26^\circ$, indicando que há uma grande quantidade de carbono depositada na superfície dos materiais, o que é muito comum em reações com reforma a seco envolvida (DU *et al.*, 2012b; WANG, N. *et al.*, 2016). O pico na posição $2\theta = 44,5^\circ$ que se refere ao Ni⁰, está mais nítido e estreito, sugerindo um aumento no tamanho das partículas em todos os catalisadores, com exceção do NiC1H. Estimou-se o tamanho médio dos cristalitos de Ni⁰ após a reação e obteve-se os seguintes valores: 65 nm para o NiCH, 50 nm para o NiC04H, 46 nm para o NiCP e 62 nm para o NiC04P.

O catalisador NiC1H não apresentou aumento no tamanho médio de cristalito das partículas mesmo com a formação de carbono na superfície. Este comportamento pode estar relacionado com a maior estabilidade das partículas, como indicaram os resultados do ensaio de TPR-H₂. Esse fato pode também estar relacionado a uma quantidade moderada de vacâncias de oxigênio presente neste material e à maior basicidade em comparação com os demais catalisadores.

Ainda de acordo com a Figura 81, é possível verificar picos de difração na posição $2\theta = 43,4^\circ$ referente ao plano de difração (200) do NiO em todos os catalisadores devido as alterações nos estados de oxidação do catalisador, o que está de acordo com os dados de XANES da reação *in situ* apresentados anteriormente.

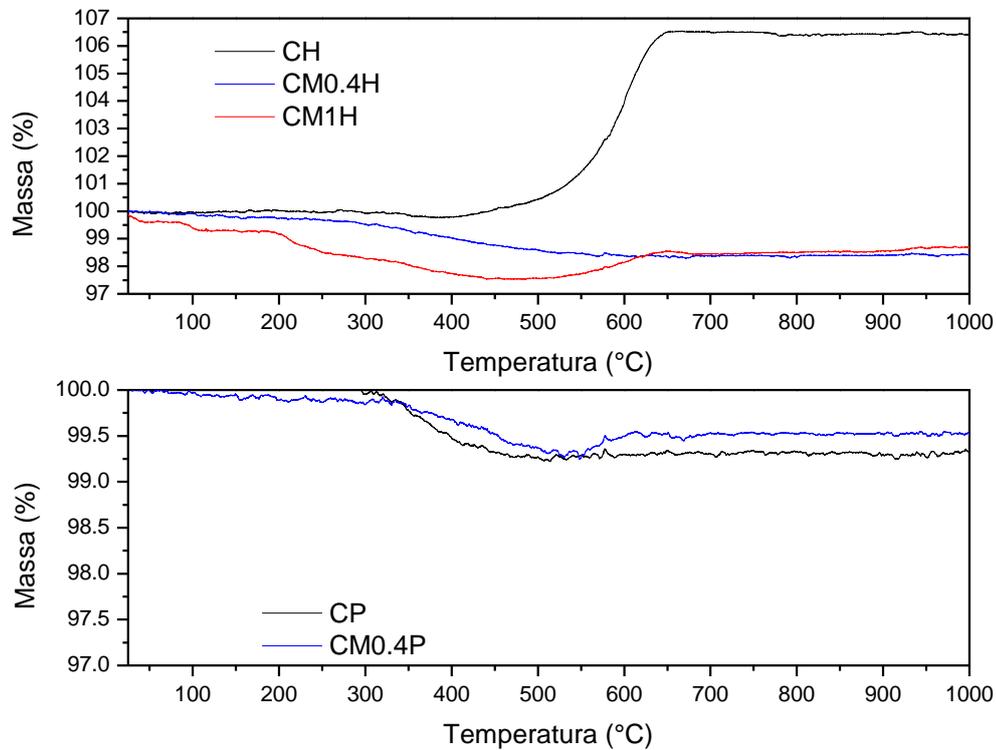
Figura 81 – Difração de raios X dos catalisadores utilizados nas reações de tri-reforma nas proporções estequiométrica dos reagentes.



Na Figura 82 estão apresentados os dados obtidos a partir da análise termogravimétrica em atmosfera oxidante. Os dados relativos às perdas de massa dos catalisadores utilizados na reação mostram um ganho de massa em temperaturas acima de 400°C. Esse fato pode estar relacionado às espécies metálicas ainda presentes na superfície dos catalisadores, confirmados pela presença dos picos de Ni^0 na Figura 81. Assim, o aumento de massa pode estar relacionado com a oxidação

de Ni⁰ → Ni²⁺. Com o aumento da temperatura e a saturação da superfície com oxigênio, as partículas vão sendo oxidadas. O perfil de ganho de massa acentuado do catalisador NiCH pode estar relacionado ao maior tamanho médio de cristalito de Ni⁰.

Figura 82 – Oxidação a temperatura programada dos catalisadores utilizados na reação de tri-reforma.



Como não foi possível mensurar a quantidade de carbono presente nas amostras, realizou-se a análise elementar a fim de quantificar o carbono formado durante a reação. Os dados obtidos estão dispostos na Tabela 20.

Tabela 20 – Dados de conversão de metano, CO₂, razão H₂/CO e coque formado durante a tri-reforma.

Catalisador		CH ₄	CO ₂	H ₂ /CO	Coke (g _{coke} /g _{cat.h})
NiCH	30min	74,64	44,89	1.39	
	300min	75,74	43,83	1.38	1,96 E-03
NiC04H	30min	49,24	21,04	1.46	
	300min	52,59	26,11	1.46	0,10 E-03
NiC1H	30min	63,97	39,98	2.18	
	300min	62,25	39,86	2.18	3,34 E-03
NiCP	30min	73,61	48,43	2.19	
	300min	72,36	61,43	2.01	0,20 E-03
NiC04P	30min	72,24	43,91	1.40	
	300min	67,35	39,41	1.40	0,39 E-03

Pode-se observar a partir da Tabela 20 que mesmo com a deposição de carbono não houve queda na conversão de metano e CO₂ ao comparar-se a primeira meia hora de reação com a conversão após 300 minutos. As razões H₂/CO também se mantiveram estáveis. O catalisador NiCP apresentou um dos menores percentuais de formação de carbono.

5.4. CONSIDERAÇÃO FINAIS

Foi possível obter catalisadores ativos nas condições estudadas. Verificou-se que existe influência do tamanho médio de cristalito de níquel na atividade do catalisador, sendo esta mais relevante do que as vacâncias de oxigênio existentes na superfície dos materiais. Verificou-se ainda que é possível utilizar líquido iônico para alterar a morfologia das partículas de CeO₂ e assim obter diferentes tipos de interação com o suporte, de dispersão das partículas metálicas e auxiliar na sinterização do níquel. O suporte CeO₂ sintetizado com maior concentração de líquido iônico não sofreu alteração no tamanho médio de cristalito no intervalo de tempo testado. É possível variar a composição do gás de síntese modificando as condições de alimentação na tri-reforma utilizando catalisadores Ni/CeO₂. Sendo assim, estes catalisadores podem ser utilizados para reformar efluentes de plantas industriais com elevada carga de CO₂, bem como o gás natural, porém aprimoramentos em catalisadores quanto as formações de coque devem ser estudados.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Os catalisadores de Ni são amplamente utilizados em diferentes aplicações industriais. Estes devem ser resistentes à sinterização, ter estabilidade térmica, resistência à formação de coque e possuírem sítios ativos capazes de converter CO_2 e metano de forma eficiente, na presença de vapor de água e oxigênio. Os catalisadores de Ni apresentam como vantagem frente aos demais o seu baixo custo, o que faz com que eles sejam promissores para os processos e reações envolvidas na tri-reforma, porém são susceptíveis a formação de coque.

Esta tese teve como objetivo o estudo de condições de síntese e na aplicação de métodos de síntese não usuais, empregando diferentes suportes, com o intuito de obter catalisadores de Ni que suportem as condições de oxi-redução do ambiente reacional e apresentem resistência à deposição de carbono. Para inibir a formação de coque, foram utilizadas diferentes fases da ZrO_2 como suporte e focou-se no estudo da estabilização da fase tetragonal deste composto. Além disso, suportes de CeO_2 com concentração de vacâncias de oxigênio e de sítios básicos distintos foram estudados.

Propriedades estruturais foram modificadas a partir do uso de líquido iônico como direcionador de estrutura, aprimorou-se a interação metal-suporte e obteve-se diferentes tamanhos médio de cristalito e, com isso, diferentes valores de atividade e seletividade foram alcançados.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- ✓ Os catalisadores Ni/ZrO_2 apresentaram maior resistência à deposição de carbono. Este fato pode estar relacionado à diminuição da acidez da fase tetragonal estabilizada através do uso do $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{Br}^-]$ e ao menor tamanho médio do cristalito de Ni.
- ✓ Verificou-se que as vacâncias de oxigênio formadas nos catalisadores Ni/CeO_2 foram menos relevantes que o tamanho médio dos cristalitos de Ni durante a tri-reforma com o reator alimentado com reagentes em proporções estequiométricas.
- ✓ Os catalisadores Ni/CeO_2 apresentaram deposição de carbono durante os testes de tri-reforma. Verificou-se um efeito positivo do uso de $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{Br}^-]$ no suporte CeO_2 , uma vez que este proporcionou uma maior interação metal-

suporte, sendo que o catalisador Ni/C1H não sofreu sinterização no intervalo de tempo testado.

- ✓ Estudou-se a influência da alimentação, variando as razões molares O_2/CH_4 e CH_4/CO_2 na temperatura de $800^\circ C$. Neste caso, observou-se uma influência dos suportes, ZrO_2 ou CeO_2 , utilizados. Os catalisadores Ni/ CeO_2 apresentaram melhor desempenho reacional e maior estabilidade em comparação com Ni/ ZrO_2 .
- ✓ Devido às vacâncias de oxigênio presentes nos catalisadores Ni/C1H, as conversões de metano foram de 80% e de CO_2 de 60% enquanto que para o Ni/Z1H foram de 64% de metano e 35% de CO_2 na proporção molar $CH_4:CO_2:H_2O:O_2 = 1:0,66:0,33:0,16$.
- ✓ No ensaio reacional na proporção molar de $CH_4:CO_2:H_2O:O_2 = 1:0,33:0,33:0,33$, com o catalisador Ni/ CeO_2 , a conversão de metano chegou a 95% e a de CO_2 foi de 40% enquanto que para o catalisador Ni/ ZrO_2 foi de 80% para o metano e 50% CO_2 , indicando que quando a reação ocorre em excesso de oxigênio, o catalisador Ni/ ZrO_2 leva a maiores conversões de CO_2 . Isso ocorre pois nos catalisadores Ni/ CeO_2 a oxidação total e/ou parcial são favorecidas.
- ✓ Verificou-se a partir deste estudo que o tamanho médio de cristalitos metálicos e a interação metal-suporte têm maior influência em comparação com a concentração de vacâncias de oxigênio e basicidade dos suportes nas conversões de metano e de dióxido de carbono, bem como na razão H_2/CO em condições estequiométricas de tri-reforma.
- ✓ O suporte utilizado tem grande relevância em sistemas com excesso de CO_2 ou de O_2 , as vacâncias de oxigênio são de extrema relevância para uma maior conversão de CO_2 e favorecem uma maior conversão de metano quando a oxidação do metano é favorecida.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este projeto abordou importantes aspectos relacionados à reação de tri-reforma do metano e também à síntese de catalisadores de Ni com diferentes suportes. Todas as caracterizações, estudos *in-situ*, e testes reacionais nos levam a crer que os catalisadores de Ni podem ser promissores para uma aplicação industrial. Entretanto, um avanço científico sobre o sistema ainda precisa ser alcançado. Observamos uma maior estabilidade em reação, do ponto de vista da diminuição no acúmulo de carbono quando utilizamos catalisadores de Ni suportados em ZrO₂. A estabilidade da fase tetragonal da ZrO₂ ainda precisa ser estudada em maiores detalhes. Com relação aos catalisadores Ni/CeO₂, são necessários aprimoramentos para reduzir a formação de carbono. Assim, os seguintes estudos podem ser desenvolvidos com relação ao melhoramento dos catalisadores para a tri-reforma:

Catalisadores de Ni requerem estudos da estrutura dos suportes, baseado em técnicas de raios X (absorção e difração), uma vez que os dados de XANES mostraram que a relação metal/óxido muda conforme as reações ocorrem, segundo o suporte utilizado. É necessário um entendimento mais profundo da estrutura do material nestas mesmas condições, principalmente da estrutura de superfície da CeO₂ em condições reacionais. Para isso seria importante observar o espalhamento metal-óxido (EXAFS) em condições de reação. Isso requer um trabalho experimental em linhas de absorção de raios X, a fim de se obter uma melhor relação sinal/ruído em altas temperaturas.

Novas abordagens para a variação do tamanho de partícula metálica, controlando o crescimento dos cristais, a fim de avaliar a dispersão e interação em cada suporte e os desempenhos catalíticos, são de extrema relevância e auxiliarão no entendimento da contribuição de cada um dos suportes, ZrO₂ e CeO₂, durante a tri-reforma do metano.

A partir da síntese de catalisadores com partículas de Ni com tamanho controlado, pode-se estudar a fundo a influência de cada suporte em condições reacionais fora da estequiometria da tri-reforma, sendo que para isso é necessário que as partículas metálicas tenham mesmo tamanho, para que facilite o entendimento das reações envolvidas e das propriedades de cada suporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAH, B.; ABD GHANI, N. A.; VO, D. V. N. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. *Journal of Cleaner Production*, v. 162, p. 170–185, 2017.
- ALAMMAR, T. *et al.* Ionic liquid-assisted sonochemical preparation of CeO₂ nanoparticles for CO oxidation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 3, n. 1, p. 42–54, 2015.
- ANDREOLI, C.; LINARDI, M. Convergência de Agricultura e Energia: I. Produção de Biomassa Celulósica para Biocombustíveis e Eletricidade. *Economia e Energia*, p. 1–13, 2008.
- ANG, M. L. *et al.* High-temperature water-gas shift reaction over Ni/xK/CeO₂ catalysts: Suppression of methanation via formation of bridging carbonyls. *Journal of Catalysis*, v. 329, p. 130–143, 2015a.
- ANG, M. L. *et al.* High-temperature water – gas shift reaction over Ni / x K / CeO₂ catalysts: Suppression of methanation via formation of bridging carbonyls. v. 329, p. 130–143, 2015b.
- ANGEL FIRE. Temperature-Dependent Phase Transitions of ZrO₂. *Materials Design - Application Note*, p. 1–4, 2009.
- ANGELI, S. D. *et al.* Catalyst development for steam reforming of methane and model biogas at low temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 181, p. 34–46, 2016.
- ANGELI, S. D. *et al.* State-of-the-art catalysts for CH₄ steam reforming at low temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 5, p. 1979–1997, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.001>>.
- ANGELI, S. D.; PILITSIS, F. G.; LEMONIDOU, A. A. Methane steam reforming at low temperature: Effect of light alkanes' presence on coke formation. *Catalysis Today*, v. 242, p. 119–128, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.043>>.
- ARAMOUNI, N. A. K. *et al.* Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, n. June, p. 2570–2585, fev. 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032117313278>>.
- AXENOV, K. V.; LASCHAT, S. Thermotropic Ionic Liquid Crystals. *Materials*, v. 4, n. 12, p. 206–259, 2011. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1944/4/1/206/>>.
- BANG, Y. *et al.* Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous Ni/Al₂O₃ catalyst prepared by an EDTA-assisted impregnation method. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, p. 179–188, 2016.
- BARTHOS, R. *et al.* An NH₃-TPD and -FR study on the acidity of sulfated zirconia. *Solid State Ionics*, v. 141–142, p. 253–258, 2001.
- BAUDOIN, D. *et al.* Particle size effect in the low temperature reforming of methane by carbon dioxide on silica-supported Ni nanoparticles. *Journal of Catalysis*, v. 297, p. 27–34, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.09.011>>.
- BEIER, M. J. *et al.* Ionic liquid-supported Pt nanoparticles as catalysts for enantioselective hydrogenation. *ACS Catalysis*, v. 2, n. 3, p. 337–340, 2012.
- BINNEMANS, K. Ionic liquid crystals. *Chemical Reviews*, v. 105, n. 11, p. 4148–4204, 2005.
- CHE, H. *et al.* Ordered mesoporous tin oxide with crystalline pore walls: Preparation and thermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 130, n. 1–3, p. 1–6, maio 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.08.017>>.
- CHEIN, R.-Y.; WANG, C.-Y.; YU, C.-T. Parametric study on catalytic tri-reforming of methane for syngas production. *Energy*, v. 118, p. 1–17, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544216318047>>.
- CHEN, M. *et al.* CO₂ selective hydrogenation to synthetic natural gas (SNG) over four nano-sized Ni/ZrO₂ samples: ZrO₂ crystalline phase & treatment impact. *Journal of Energy Chemistry*, v. 25, n. 6, p. 1070–1077, 2016. Disponível em:

- <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S209549561630314X>>.
- CHRASKA, T.; KING, A. H.; BERNDT, C. C. On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia. *Materials Science and Engineering*, v. 286, p. 169–178, 2000.
- DAN, M. *et al.* Hydrogen production by ethanol steam reforming on nickel catalysts : Effect of support modification by CeO₂ and La₂O₃. v. 147, p. 260–268, 2015a.
- DAN, M. *et al.* Hydrogen production by ethanol steam reforming on nickel catalysts: Effect of support modification by CeO₂ and La₂O₃. *Fuel*, v. 147, p. 260–268, 2015b.
- DESHMANE, V. G.; ADEWUYI, Y. G. Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO₂): Effects of different process parameters. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 148, n. 1, p. 88–100, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.012>>.
- DÍEZ-RAMÍREZ, J. *et al.* Kinetic, energetic and exergetic approach to the methane tri-reforming process. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 42, p. 19339–19348, nov. 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915319339>>.
- DINCER, I.; ACAR, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 34, p. 11094–11111, 2015.
- DJINOVIĆ, P.; ČRNIVEC, I. G. O.; PINTAR, A. Biogas to syngas conversion without carbonaceous deposits via the dry reforming reaction using transition metal catalysts. *Catalysis Today*, v. 253, p. 155–162, set. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586115000954>>.
- DONG, W. S. *et al.* Synthesis of ZrO₂ nanowires by ionic-liquid route. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 333, n. 2, p. 734–740, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.025>>.
- DU, X. *et al.* Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO₂ nanostructures for carbon dioxide reforming of methane. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 18, p. 10009–10016, 2012a.
- DU, X. *et al.* Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni / CeO₂ Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane. p. 2–9, 2012b.
- ELSAIED, N. H. *et al.* Low temperature dry reforming of methane over Pt–Ni–Mg/ceria–zirconia catalysts. *Applied Catalysis B, Environmental*, NULL, v. 179, p. 213–219, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.013>>.
- ERLANGUNG, Z. Mesophase Formation of Imidazolium Based Ionic Liquids. *Dissertação - January 2010 to October 2013 in the Laboratory of Inorganic Chemistry III, Ruhr University Bochum, Germany, under the supervision of Prof. Dr. Anja-Verena Mudring*, 2013.
- FARNIAEI, M. *et al.* Syngas production in a novel methane dry reformer by utilizing of tri-reforming process for energy supplying: Modeling and simulation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 20, p. 132–146, set. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1875510014001607>>.
- FARSHCHI, F. *et al.* Thermodynamic analysis of steam reforming of methane with statistical approaches. v. 103, p. 1065–1077, 2015.
- FENG, Z. *et al.* Effect of CeO₂ morphologies on toluene catalytic combustion. *Catalysis Today*, n. May, 2018a.
- FENG, Z. *et al.* Effect of CeO₂ morphologies on toluene catalytic combustion. *Catalysis Today*, n. May, 2018b.
- FERNANDEZ, A. A.; KOUWER, P. H. J. Key Developments in Ionic Liquid Crystals. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 17, p. 731, 2016.
- FOLETTI, E. L.; ALVES, R. W.; JAHN, L. Preparation of Ni / Pt catalysts supported on spinel (MgAl₂O₄) for methane reforming. v. 161, p. 531–534, 2006.
- FONSECA, G. S. *et al.* Synthesis and characterization of catalytic iridium nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 301, n. 1, p. 193–204, 2006.
- FREITAS, A. C. D.; GUIRARDELLO, R. Oxidative reforming of methane for hydrogen and synthesis gas production: Thermodynamic equilibrium analysis. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 7, p. 30–38, set. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212982014000353>>.
- GAO, Y. *et al.* Microstructures of Micellar Aggregations Formed within 1-Butyl-3-methylimidazolium Type Ionic Liquids. p. 123–130, 2009.
- GARCÍA-VARGAS, J. M. *et al.* Catalytic and kinetic analysis of the methane tri-reforming over a Ni–Mg/β-SiC catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 28, p. 8677–8687, jul. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915011763>>.
- GARCÍA-VARGAS, J. M. *et al.* Influence of the support on the catalytic behaviour of Ni catalysts for the dry reforming reaction and the tri-reforming process. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 395, p. 108–116, 2014.
- GARCÍA-VARGAS, J. M. *et al.* Methane tri-reforming over a Ni/B-SiC-based catalyst: Optimizing the

- feedstock composition. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 11, p. 4524–4532, 2013.
- GARCÍA-VARGAS, J. M. *et al.* Precursor influence and catalytic behaviour of Ni/CeO₂ and Ni/SiC catalysts for the tri-reforming process. *Applied Catalysis A: General*, v. 431–432, p. 49–56, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.016>>.
- GOHARSHADI, E. K.; HADADIAN, M. Effect of calcination temperature on structural, vibrational, optical, and rheological properties of zirconia nanoparticles. *Ceramics International*, v. 38, n. 3, p. 1771–1777, 2012.
- GOULA, M. A. *et al.* Nickel on alumina catalysts for the production of hydrogen rich mixtures via the biogas dry reforming reaction: Influence of the synthesis method. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 30, p. 9183–9200, 2015.
- HASSANI RAD, S. J. *et al.* Sol–gel vs. impregnation preparation of MgO and CeO₂ doped Ni/Al₂O₃ nanocatalysts used in dry reforming of methane: Effect of process conditions, synthesis method and support composition. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 11, p. 5335–5350, 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319916002676>>.
- HESHMATPOUR, F.; AGHAKHANPOUR, R. B. Synthesis and characterization of superfine pure tetragonal nanocrystalline sulfated zirconia powder by a non-alkoxide sol-gel route. *Advanced Powder Technology*, v. 23, n. 1, p. 80–87, 2012.
- HOU, Z. *et al.* Characterization of Ca-promoted Ni/ α -Al₂O₃ catalyst for CH₄ reforming with CO₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 253, n. 2, p. 381–387, 2003.
- HYDE, S. T. Identification of Lyotropic Liquid Crystalline Mesophases CRYSTALS VERSUS CRYSTALS AND. 2001.
- ITALIANO, C. *et al.* Bio-hydrogen production by oxidative steam reforming of biogas over nanocrystalline Ni/CeO₂ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 35, p. 11823–11830, set. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915010848>>.
- IZQUIERDO, U. *et al.* Hydrogen Production with a Microchannel Reactor by Tri-Reforming; Reaction System Comparison and Catalyst Development. *Topics in Catalysis*, v. 60, n. 15–16, p. 1210–1225, 2017.
- IZQUIERDO, U. *et al.* Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 18, p. 7623–7631, 2013.
- JI, X. *et al.* Synthesis of rod-like mesoporous γ -Al₂O₃ by an ionic liquid-assisted sol–gel method. *Materials Letters*, v. 151, p. 20–23, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X15003869>>.
- JIANG, H. *et al.* Preparation of Ni/Mg_xTi_{1-x}O catalysts and investigation on their stability in tri-reforming of methane. *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 10, p. 988–995, 2007.
- JIAO, Y. *et al.* Steam reforming of hydrocarbon fuels over M (Fe, Co, Ni, Cu, Zn)-Ce bimetal catalysts supported on Al₂O₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 1, p. 0–9, 2015.
- JIAO, Y. *et al.* Steam reforming of n-decane toward H₂ production over Ni/Ce-Al₂O₃ composite catalysts: Effects of M (M = Fe, Co, Cu, Zn) promoters. p. 3–11, 2016.
- KAPER, H.; SMARSLY, B. Templating and Phase Behaviour of the Long Chain Ionic Liquid C(16)MimCl. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*, v. 220, n. 10–11, p. 1455–1471, 2006. Disponível em: <isi:000243138700014>.
- KÁROLYI, J. *et al.* Carbon dioxide reforming of methane over Ni–In/SiO₂ catalyst without coke formation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 58, p. 189–201, 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X17304975>>.
- KESSLER, M. T.; SCHOLTEN, J. D.; PRECHTL, M. H. G. Metal Catalysts Immobilized in Ionic Liquids: A Couple with Opportunities for Fine Chemicals Derived from Biomass. *New and Future Developments in Catalysis*. [S.l.]: Elsevier, 2013. p. 243–264. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444538765000106>>.
- KHANI, Y.; SHARIATINIA, Z.; BAHADORAN, F. High catalytic activity and stability of ZnLaAlO₄ supported Ni, Pt and Ru nanocatalysts applied in the dry, steam and combined dry-steam reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, v. 299, p. 353–366, 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894716305587>>.
- KIM, D. H.; KIM, S. H.; BYUN, J. Y. A microreactor with metallic catalyst support for hydrogen production by partial oxidation of dimethyl ether. *Chemical Engineering Journal*, v. 280, p. 468–474, 2015.
- KIM, N. Y. *et al.* Hydrogen production by steam reforming of methane over mixed Ni / MgAl + CrFe₃O₄ catalysts. *NULL*, v. 40, p. 11848–11854, 2015.
- KONG, D.; ZHU, J.; ERNST, K. Low-Temperature Dissociation of CO₂ on a Ni / CeO₂ (111) / Ru (0001) Model Catalyst. v. 2, n. 111, 2016.
- KOUVA, S. *et al.* Review: Monoclinic zirconia, its surface sites and their interaction with carbon

- monoxide. *Catalysis Science and Technology*, v. 5, n. 7, p. 3473–3490, 2015. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84934954893&partnerID=40&md5=ffd0406713ec2538363fb8b7c438cc87>>.
- LEVALLEY, T. L.; RICHARD, A. R.; FAN, M. Development of catalysts for hydrogen production through the integration of steam reforming of methane and high temperature water gas shift. *Energy*, v. 90, p. 748–758, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.106>>.
- LEVALLEY, T. L.; RICHARD, A. R.; FAN, M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies - A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 30, p. 16983–17000, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.041>>.
- LI, D.; LI, X.; GONG, J. Catalytic Reforming of Oxygenates : State of the Art and Future Prospects. *Chemical Reviews*, v. 116, p. 11529, 2016.
- LI, P. *et al.* A review on oxygen storage capacity of CeO₂-based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control. *Catalysis Today*, n. February, 2018.
- LI, S. *et al.* A Ni@ZrO₂ nanocomposite for ethanol steam reforming : enhanced stability via strong metal – oxide interaction. *Chemical Communications*, v. 49, p. 4226–4228, 2013.
- LI, Z. *et al.* Ionic liquids for synthesis of inorganic nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 12, n. 1, p. 1–8, fev. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2009.01.002>>.
- LIAO, X. *et al.* Highly efficient Ni / CeO₂ catalyst for the liquid phase hydrogenation of maleic anhydride. *Applied Catalysis A: General*, v. 488, p. 256–264, 2014.
- LIU, H. *et al.* High-temperature synthesis of highly hydrothermal stable mesoporous silica and Fe-SiO₂ using ionic liquid as a template. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184, n. 3, p. 509–515, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.01.006>>.
- LOPES, C. W. *et al.* TiO₂-TON zeolite synthesis using an ionic liquid as a structure-directing agent. v. 213, p. 78–84, 2015.
- ŁUCZAK, J. *et al.* Ionic liquids for nano- and microstructures preparation. Part 1: Properties and multifunctional role. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 230, p. 13–28, abr. 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868615001475>>.
- LYTKINA, A. A. *et al.* Influence of the support structure and composition of Ni–Cu-based catalysts on hydrogen production by methanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 31, p. 9677–9684, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991501280X>>.
- MAJEWSKI, A.; WOOD, J. Tri-reforming of methane over Ni@ SiO₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 9, n. 3, p. 4–11, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914017121>>.
- MATERIALS, S. I. *et al.* Supporting Information. *Journal of Experimental Medicine*, n. 2008, p. 4–7, 2009.
- MIAO, S. *et al.* Ionic liquid-mediated synthesis of crystalline CeO₂ mesoporous films and their application in aerobic oxidation of benzyl alcohol. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, n. 1–2, p. 386–390, 2009.
- MIGOWSKI, P. *et al.* Synthesis and characterization of nickel nanoparticles dispersed in imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 34, p. 4814, 2007. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17712460>>.
- MINUTILLO, M.; PERNA, A. A novel approach for treatment of CO₂ from fossil fired power plants, Part A: The integrated systems ITRPP. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 9, p. 4014–4020, maio 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319909003449>>.
- MO, W. *et al.* Preparation of porous Al₂O₃ by template method and its application in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming to produce syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 46, p. 16147–16158, dez. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.149>>.
- MUSTU, H. *et al.* Effect of synthesis route of mesoporous zirconia based Ni catalysts on coke minimization in conversion of biogas to synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 8, p. 3217–3228, 2015.
- NAEEM, M. A. *et al.* Activities of Ni-based nano catalysts for CO₂-CH₄ reforming prepared by polyol process. *Fuel Processing Technology*, v. 122, p. 141–152, 2014.
- NAGARAJU, G. *et al.* Ionothermal synthesis of TiO₂ nanoparticles: Photocatalytic hydrogen generation. *Materials Letters*, v. 109, p. 27–30, out. 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X13009671>>.
- NAKHAEI POUR, A.; MOUSAVI, M. Combined reforming of methane by carbon dioxide and water:

- Particle size effect of Ni-Mg nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 38, p. 12985–12992, 2015.
- NAWFAL, M.; ABOUKAI, A. Hydrogen production by methane steam reforming over Ru supported on Ni e Mg e Al mixed oxides prepared via hydrotalcite route. v. 0, p. 2–10, 2014.
- NÉMETH, M. *et al.* Impregnated Ni/ZrO₂ and Pt/ZrO₂ catalysts in dry reforming of methane: Activity tests in excess methane and mechanistic studies with labeled ¹³CO₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 504, p. 608–620, 2015.
- OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, v. 373, n. 1–2, p. 1–56, 2010.
- PALMA, V. *et al.* Methane steam reforming intensification: Experimental and numerical investigations on monolithic catalysts. *Chemical Engineering Transactions*, v. 43, p. 919–924, 2015. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84946050813&partnerID=tZOTx3y1>>.
- PASTOR-PÉREZ, L. *et al.* Bimetallic PtSn/C catalysts obtained via SOMC/M for glycerol steam reforming. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 459, p. 160–166, dez. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979715301028>>.
- PATRA, A. K.; DUTTA, A.; BHAUMIK, A. Synthesis of Cuboid-Shaped Single-Crystalline TiO₂ Nanocrystals with High-Energy Facets {001} and Its Dye-Sensitized Solar Cell Application. 2014.
- PEÑALBER, C. Y.; BAKER, G. A.; BALDELLI, S. Surface characterization of imidazolium-based ionic liquids with cyano-functionalized anions at the gas-liquid interface using sum frequency generation spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 117, n. 19, p. 5939–5949, 16 maio 2013. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp4019074>>.
- PEREZ, S. J. L. P.; ARCO, S. D. Solvent-Free Sonochemical Synthesis and Antifungal Activity of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bromide [RMIM]Br Ionic Liquids. *Journal of the Chinese Chemical Society*, v. 61, n. 8, p. 935–939, ago. 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jccs.201300555>>.
- PEYMANI, M.; ALAVI, S. M.; REZAEI, M. Preparation of highly active and stable nanostructured Ni/CeO₂ catalysts for syngas production by partial oxidation of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 15, p. 6316–6325, 2016a.
- PEYMANI, M.; ALAVI, S. M.; REZAEI, M. Synthesis gas production by catalytic partial oxidation of methane, ethane and propane on mesoporous nanocrystalline Ni/Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 42, p. 19057–19069, nov. 2016b. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319916320596>>.
- PINO, L. *et al.* Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni-ceria catalysts: Effect of La-doping. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 104, n. 1–2, p. 64–73, 2011.
- RATHOD, V.; BHALE, P. V. Experimental investigation on biogas reforming for syngas production over an alumina based nickel catalyst. *Energy Procedia*, v. 54, p. 236–245, 2014.
- REDDY, S. *et al.* Cost Effective CO₂ Capture from Flue Gas for Increasing Methanol Plant Production. *Energy Procedia*, v. 63, n. 1, p. 1407–1414, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.150>>.
- REN, H. *et al.* Key Factors on the Pressurized Tri-Reforming of Methane over Ni-SiO₂. *Advances in CO₂ Capture, Sequestration, and Conversion - Chapter 7*, v. ACS Sympos, p. 155–169, 2015.
- RENUKA, L. *et al.* Hollow microspheres Mg-doped ZrO₂ nanoparticles: Green assisted synthesis and applications in photocatalysis and photoluminescence. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 672, p. 609–622, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816303930>>.
- ROY, P. S.; RAJU, A. S. K.; KIM, K. Influence of S/C ratio and temperature on steam reforming of model biogas over a metal-foam-coated Pd-Rh/(CeZrO₂-Al₂O₃) catalyst. *Fuel*, v. 139, p. 314–320, 2015.
- SCHMAL, M.; TONIOLO, F. S.; KOZONOE, C. E. Perspective of catalysts for (Tri) reforming of natural gas and flue gas rich in CO₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 568, p. 23–42, 2018.
- SERP, P.; PHILIPPOT, K. *Nanomaterials in Catalysis: First Edition*. [S.l.: s.n.], 2012.
- SHAO, S. *et al.* Hydrogen production from steam reforming of glycerol over Ni / CeZrO catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 125, p. 1–7, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.022>>.
- SHI, G. *et al.* A novel one-pot synthesis of tetragonal sulfated zirconia catalyst with high activity for biodiesel production from the transesterification of soybean oil. *Renewable Energy*, v. 92, p. 22–29, jul. 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148116300945>>.
- SHIRAZ, M. H.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Microemulsion synthesis method for preparation of mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ powders as catalyst carrier for nickel catalyst in dry reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, NULL, v. 41, n. 15, p. 6353–6361, 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319916302622>>.

- SING, K. S. W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.*, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
- SINGH, M. P.; SINGH, R. K.; CHANDRA, S. Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications. *Progress in Materials Science*, v. 64, p. 73–120, 2014.
- SINGHA, R. K. *et al.* Energy efficient methane tri-reforming for synthesis gas production over highly coke resistant nanocrystalline Ni–ZrO₂ catalyst. *Applied Energy*, v. 178, p. 110–125, 2016a. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261916308182>>.
- SINGHA, R. K. *et al.* Energy efficient methane tri-reforming for synthesis gas production over highly coke resistant nanocrystalline Ni–ZrO₂ catalyst. *Applied Energy*, v. 178, p. 110–125, 2016b. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261916308182>>.
- SIRIWARDANE, R.; TIAN, H.; FISHER, J. Production of pure hydrogen and synthesis gas with Cu-Fe oxygen carriers using combined processes of chemical looping combustion and methane decomposition/reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 4, p. 1698–1708, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.090>>.
- SISTI, L. *et al.* Antibacterial coatings on poly(fluoroethylenepropylene) films via grafting of 3-hexadecyl-1-vinylimidazolium bromide. *Progress in Organic Coatings*, v. 73, n. 2–3, p. 257–263, 2012.
- SONG, C. *et al.* Design, controlled synthesis, and properties of 2D CeO₂/NiO heterostructure assemblies. *CrystEngComm*, v. 19, p. 7339–7346, 2017.
- SONG, C. Tri-reforming: A new process for reducing CO₂ emissions. *Chemical Innovation - Energy in the 21st century*, v. 31, n. 1, p. 21–26, 2001. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/subscribe/archive/ci/31/i01/html/01song.html>>.
- SONG, C. *et al.* Tri-reforming of Methane over Ni Catalysts for CO₂ Conversion to Syngas With Desired H₂/CO Ratios Using Flue Gas of Power Plants Without CO₂ Separation. p. 315–322, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167299104802702>>.
- SONG, C.; PAN, W. Tri-reforming of methane: a novel concept for synthesis of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios using CO₂ in flue gas of power plants without CO₂ separation. *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, v. 49, p. 128–131, 2004.
- SONG, J. H. *et al.* Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni–X/Al₂O₃–ZrO₂ (X=Mg, Ca, Sr, and Ba) xerogel catalysts: Effect of alkaline earth metal addition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 415, p. 151–159, 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116916300449>>.
- SPRUNG, C. *et al.* Microkinetic evaluation of normal and inverse kinetic isotope effects during methane steam reforming to synthesis gas over a Ni/NiAl₂O₄ model catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 492, p. 231–242, 2015.
- SUN, L. *et al.* Tri-reforming of coal bed methane to syngas over the Ni-Mg-ZrO₂ catalyst. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 40, n. 7, p. 831–837, 2012. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813\(12\)60032-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813(12)60032-2)>.
- TAN, M. *et al.* Template-free synthesis of mesoporous gamma-alumina-supported Ni-Mg oxides and their catalytic properties for prereforming liquefied petroleum gas. *Journal of Catalysis*, NULL, v. 314, p. 117–131, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2014.03.007>>.
- THEOFANIDIS, S. A. *et al.* Carbon gasification from Fe-Ni catalysts after methane dry reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 185, p. 42–55, 2016.
- 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, n. 1, p. 85–94, 1999. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0033216220&partnerID=40&md5=9759c1e59e9287983cd0ae9530ec070b>>.
- VITA, A. *et al.* Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO₂ catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content. *Fuel Processing Technology*, v. 127, p. 47–58, nov. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382014002513>>.
- WALKER, D. M. *et al.* Synthesis gas production to desired hydrogen to carbon monoxide ratios by tri-reforming of methane using Ni – MgO – (Ce, Zr) O₂ catalysts. “*Applied Catalysis A, General*”, v. 445–446, p. 61–68, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.015>>.
- WANG, N. *et al.* Crystal-plane effect of nanoscale CeO₂ on the catalytic performance of Ni/CeO₂ catalysts for methane dry reforming. *Catalysis Science & Technology*, v. 6, p. 3594–3605, 2016.
- WANG, Y.; GAO, H. Influence of a ZrO₂ Support and Its Surface Structures on the Stability and Nucleation of Ptn (n = 1 – 5) Clusters: A Density Functional Theory Study. 2017.
- WEI, Q. *et al.* Facile one-step synthesis of mesoporous Ni-Mg-Al catalyst for syngas production using

- coupled methane reforming process. *Fuel*, v. 211, n. June 2017, p. 1–10, 2018.
- XIONG, J. *et al.* Phosphotungstic Acid Immobilized on Ionic Liquid-Modified SBA-15: Efficient Hydrophobic Heterogeneous Catalyst for Oxidative Desulfurization in Fuel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 51, p. 19895–19904, 24 dez. 2014. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie503322a>>.
- YOO, J. *et al.* Hydrogen production by tri-reforming of methane over nickel–alumina aerogel catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 410, p. 74–80, dez. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2015.09.008>>.
- YU, M. *et al.* Ionic liquids as novel catalysts for methane conversion under a DC discharge plasma. *Applied Catalysis A: General*, v. 419–420, p. 53–57, 2012.
- ZAGAYNOV, I. V. *et al.* Ni(Co)–Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O₂ mesoporous materials in partial oxidation and dry reforming of methane into synthesis gas. *Chemical Engineering Journal*, v. 290, p. 193–200, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716300341>>.
- ZHAO, K.; WANG, W.; LI, Z. Highly efficient Ni/ZrO₂ catalysts prepared via combustion method for CO₂ methanation. v. 16, p. 236–244, 2016.
- ZHAO, P. *et al.* Morphology-dependent oxygen vacancies and synergistic effects of Ni/CeO₂ catalysts for N₂O decomposition. *Catalysis Science & Technology*, v. 8, p. 276–288, 2018.
- ZHAO, X. *et al.* NiMg/Ceria-Zirconia Cylindrical Pellet Catalysts for Tri-reforming of Surrogate Biogas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017.
- ZHAO, X. *et al.* NiMg/Ceria-Zirconia Cylindrical Pellet Catalysts for Tri-reforming of Surrogate Biogas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 3, p. 845–855, 24 jan. 2018. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.7b03669>>.
- ZHOU, Y.; ANTONIETTI, M. Synthesis of Very Small TiO₂ Nanocrystals in a Room-Temperature Ionic Liquid and Their Self-Assembly toward Mesoporous Spherical Aggregates. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 49, p. 14960–14961, 2003.
- ZOU, H. *et al.* Effect of additives on the properties of nickel molybdenum carbides for the tri-reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 38, p. 16842–16850, out. 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915301786>>.
- ZOU, W. *et al.* Engineering the NiO/CeO₂ interface to enhance the catalytic performance for CO oxidation. *RSC Advances*, v. 5, p. 98335–98343, 2015.