

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

**Combinação de óxidos mistos aplicados como catalisadores na reação de reforma seca
do metano para produção de gás de síntese**

ADRIANA PAULA RAMON

São Carlos - SP

2020

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

**Combinação de óxidos mistos aplicados como catalisadores na reação de reforma seca
do metano para produção de gás de síntese**

Adriana Paula Ramon

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

Orientador: Prof. Dr. José Mansur Assaf

São Carlos - SP

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Adriana Paula Ramon, realizada em 27/08/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jose Mansur Assaf (UFSCar)

Profa. Dra. Janaina Fernandes Gomes (UFSCar)

Prof. Dr. Dilson Cardoso (UFSCar)

Prof. Dr. Cristiane Barbieri Rodella (LNLS)

Profa. Dra. Sania Maria de Lima (UNIFESP)

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

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

Agradecimentos

Ao professor Mansur, pela orientação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSCar pela oportunidade.

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

Ao pesquisador Luca Artiglia, ao professor Jeroen van Bokhoven e ao seu grupo de pesquisa no Instituto Paul Scherrer pela acolhida calorosa em seu laboratório, permitindo a realização de parte deste trabalho.

Aos meus colegas de doutorado e laboratório, principalmente Thaís, Eduarda e Fran pelo suporte nos momentos difíceis.

Esta pesquisa utilizou recursos do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), uma instalação nacional aberta do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) operada pelo Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Agradecemos as equipes das Linhas de Luz XPD e XAFS2 pela assistência durante os experimentos.

Agradecemos ao Instituto Paul Scherrer, Villigen, Suíça pelo fornecimento de tempo de luz síncrotron nas linhas de luz SuperXAS e NanoXAS do sincrotron Swiss Light Source (SLS) e gostaríamos de agradecer a Olga Safonova, Adam Clark e Luca Artiglia pela assistência.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas no começo do doutorado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processos 2016/16329-0, 2019/01265-4 e 2015/06246-7, pelo auxílio financeiro.

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

E a todos que contribuíram de alguma forma nessa caminhada.

Quase todos sabem começar, o difıcil   colocar um fim.

George Bernard Shaw

Resumo

A reforma seca do metano (RSM) é um processo promissor na geração de gás de síntese com baixas razões molares entre H_2 e CO. O gás de síntese desperta grande interesse industrial em diversos processos, como na obtenção de combustíveis líquidos pelas reações de síntese de Fischer-Tropsch. O maior problema da RSM é a formação de depósitos de carbono sobre o catalisador, que leva à sua desativação. Para contornar esse problema, diferentes suportes formados por óxidos mistos com estruturas estáveis vêm sendo desenvolvidos, como os óxidos dos tipos pirocloro, perovskita e espinélio. Neste trabalho, foram estudados e comparados catalisadores com mistura de óxidos mistos dos tipos pirocloro e perovskita, preparados pelos métodos de Pechini modificado, sol-gel, coprecipitação e hidrotérmico. Foram avaliados os efeitos de diversos parâmetros nas sínteses propostas, além do efeito do teor de níquel na síntese de sol-gel. Esses materiais foram caracterizados por diversas técnicas e alguns testados na RSM, em temperaturas entre 600 a 900 °C, além de teste de estabilidade de curta duração a 600 e/ou 850 °C. As análises de difração de raios X mostraram que nos quatro métodos testados ocorreu a formação das fases pirocloro $La_2Ce_2O_{7-\delta}$ e perovskita $LaNiO_3$, além da fase NiO nas amostras sintetizadas pelos métodos hidrotérmico e coprecipitação. Além dessas fases, a análise de componentes principais nos dados de espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda (XANES) durante a redução, mostrou a presença de uma perovskita com deficiência em oxigênio de composição $La_2Ni_2O_5$. Os testes catalíticos mostraram que, independentemente do método de síntese e do teor de níquel, todos os catalisadores foram estáveis em testes de curta duração tanto a 600 quanto a 850 °C. O catalisador sintetizado pelo método hidrotérmico apresentou as maiores conversões e rendimentos em temperaturas de 600 a 900 °C. Além disso, em 850 °C obteve conversões de ~90% e direcionou o caminho reacional de maneira preferencialmente estequiométrica, o que é ideal para a reação de RSM. O melhor desempenho desse material foi relacionado com a maior interação entre níquel e cério. A razão H_2/CO produzido variou de 0,5 a 0,9, dependendo do material e das condições de reação utilizadas. Ademais, o mecanismo reacional proposto nesses materiais a 600 °C leva em consideração os intermediários CH_x e OH, os quais foram observados na análise de APXPS *in situ*. Através das análises de APXPS e termogravimétrica após teste de estabilidade, observou-se que não houve formação significativa de depósitos de carbono nas superfícies dos catalisadores (<2% m/m).

Palavras Chaves: Reforma seca (CO_2) do metano. Gás de síntese. Pirocloro. Perovskita.

Abstract

Dry reforming of methane (DRM) is a promising process in synthetic gas generation with a low H_2/CO ratio. The generation of syngas is of great industrial interest in a number of processes, in particular in the production of liquid fuels via Fischer-Tropsch synthesis. The main problems in DRM are the large formation of carbon deposition over the catalyst. In an attempt to overcome this problem, different supports consisting of mixed oxides with stable structure such as pyrochlore and perovskite types have been developed. In this work we studied the effect of several parameters in the proposed syntheses, as well as the comparison between the modified Pechini, sol-gel, coprecipitation and hydrothermal methods. Besides that, we studied the effect of metal loading on activity in the DRM over the catalysts synthesized by sol-gel method. These catalysts were characterized by several techniques and some were tested at the DRM at temperatures between 600 to 900 °C, in addition they were tested at short-term stability at 600 and/or 850 °C. X-ray diffraction analysis showed the formation of pyrochlore $La_2Ce_2O_{7-\delta}$ and perovskite $LaNiO_3$ phases in all four synthesis methods, moreover, in the samples synthesized by coprecipitation and hydrothermal methods NiO was also present. In addition to these phases, the principal component analysis applied to the X-ray absorption near edge structure (XANES) during temperature programmed reduction data showed the presence of defect perovskite $La_2Ni_2O_5$. The catalytic tests showed that regardless of the synthesis method and nickel loading, all catalysts were stable during the short-term stability test at 600 and/or 850 °C. The material synthesized by hydrothermal method showed the highest conversions and yields at temperatures from 600 to 900 °C. In addition, at 850°C the conversion was ~90% and lead to a preferential stoichiometric reaction pathway, which is ideal for the DRM reaction. The better performance in this material was related to the greater interaction between nickel and cerium. Further, the H_2/CO ratio varied from 0,5 to 0,9, depending on the material and the reaction conditions. Moreover, the reaction mechanism proposed in these materials at 600 °C takes into account the intermediates CH_x and OH, which were observed in APXPS analysis. Through the APXPS and thermogravimetric analyzes after stability test, it was revealed no significant carbon deposition in the samples (<2% wt).

Keywords: Dry (CO_2) reforming of methane. Synthesis gas. Pyrochlore. Perovskite.

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1 - Equilíbrio termodinâmico na RSM a 1 atm, de 0 - 1000 °C e razão de alimentação entre CO₂/CH₄ =1. (a) Assumindo que não ocorre formação de carbono, (b) Assumindo que ocorre formação de carbono. Essas figuras foram criadas usando o algoritmo de minimização de energia livre de Gibbs no software HSC Chemistry 7.1</p> <p>Figura 2 - Estrutura do Pirocloro (1/8 célula unitária). As esferas azuis são íons A³⁺ (coordenação VIII), as pequenas esferas amarelas são íons B⁴⁺ (coordenação VI) e as esferas vermelhas são íons O²⁻</p> <p>Figura 3 - Difração de raios X dos catalisadores antes (a) e depois (b) da RSM.....</p> <p>Figura 4 - Conversão dos reagentes em função do tempo de residência.</p> <p>Figura 5 - Difratoograma dos suportes La₂Sn₂O₇, La₂Zr₂O₇ e γ-Al₂O₃ recém calcinados.</p> <p>Figura 6 - Testes de tempo de residência no catalisador LNZ a 750°C na: a) reforma seca; b) reforma oxí-CO₂; c) bi reforma.....</p> <p>Figura 7 - Identificação de fases por difração de raios-X. a) La₂Ce_{2-x}Ru_xO₇ (x = 0-0,35); b) La₂Ce_{2-x}Ni_{0,5x}O_{7-1,5x} (x= 0-1,2).....</p> <p>Figura 8 - Conversão de CH₄ e CO₂ sobre catalisadores pirocloro La₂Y_{2-x}Ni_{0,5x}O₇, em que Y= Zr, Ce, Sn.</p> <p>Figura 9 - Distribuição atômica de uma perovskita ideal.</p> <p>Figura 10 - Representação do processo XPS.....</p> <p>Figura 11 - Representação esquemática do analisador de elétrons com bombeamento diferencial.....</p> <p>Figura 12 - Esboço da câmara experimental, mostrando a configuração do tubo de fluxo.</p> <p>Figura 13 - Difração de raios X dos compostos preparados pelos métodos de coprecipitação (a) e hidrotérmico (b) e suas ampliações (c), (d), (e) e (f). (■ La₂Ce₂O_{7-δ}); (⊗ CeH_{2,53}); (● LaNiO₃); (♠ CeO₂); (♥ LaC₂); (▲ La₂NiO₄).....</p> <p>Figura 14 - Difração de raios X do precursor sintetizado com razão molar entre ácido cítrico e metais de: 1:1 e 1:0,6 (a) e sua ampliação (b); e 1:1 e 2:1 (c) e sua ampliação (d). (■ La₂Ce₂O_{7-δ}); (● LaNiO₃).....</p> <p>Figura 15 - Difração de raios X do precursor sintetizado com razão molar entre etileno glicol e ácido cítrico de: 1,2:1 e 0,5:1 (a) e sua ampliação (b); e 1,2:1 e 2:1 (c) e sua ampliação (d). (■ La₂Ce₂O_{7-δ}); (● LaNiO₃).....</p> <p>Figura 16 - Difração de raios X do precursor PM1 calcinado em diferentes temperaturas (a) e suas ampliações (b). (■ La₂Ce₂O_{7-δ}); (● LaNiO₃); (▲ La₂NiO₄).....</p>	<p>21</p> <p>24</p> <p>26</p> <p>27</p> <p>28</p> <p>29</p> <p>30</p> <p>31</p> <p>32</p> <p>45</p> <p>46</p> <p>46</p> <p>56</p> <p>58</p> <p>58</p> <p>60</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Figura 17 - Difração de raios X do precursor PM5 calcinado em diferentes temperaturas (a) e suas ampliações (b). (■ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$); (● LaNiO_3); (▲ La_2NiO_4).....	60
Figura 18 - Difração de raios X do precursor SG5 calcinado em diferentes temperaturas (a) e suas ampliações (b). (■ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$); (● LaNiO_3); (▲ La_2NiO_4).....	61
Figura 19 - Difração de raios X da amostra PM1 calcinada a: 900 °C com taxa de aquecimento de 10 e 20 °C/min (a) e sua ampliação (b); 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 e 20 °C/min (c) e sua ampliação (d). (■ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$); (● LaNiO_3).	62
Figura 20 - Difração de raios X da amostra PM5 calcinada a: 900 °C com taxa de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min (a) e sua ampliação (b); 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 e 20 °C/min (c) e sua ampliação (d). (■ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$); (● LaNiO_3).	62
Figura 21 - Isotermas de adsorção para os suportes CP (a), HT (b) e SG (c).....	65
Figura 22 - ATG/DTG/DTA das amostras CP e CP5.....	66
Figura 23 - ATG/DTG/DTA das amostras HT e HT5.....	67
Figura 24 - ATG/DTG/DTA das amostras PM e PM5.	68
Figura 25 - ATG/DTG/DTA das amostras SG e SG5	68
Figura 26 - Difração de raios-X dos suportes PM, CP, SG e HT (a) e suas respectivas ampliações do pico de difração principal. (■ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$).	69
Figura 27 - Difratogramas do catalisador HT5, SG5, CP5 e PM5 a temperatura ambiente. (■ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$); (● LaNiO_3); (◆ NiO).	70
Figura 28 - Difratogramas de raios-X do pico principal das amostras PM5, CP5, SG5 e HT5.	71
Figura 29 - XANES em temperatura ambiente das amostras contendo 5% (m/m) de Ni.	72
Figura 30 - Espectro de fotoemissão da amostra HT5 a temperatura ambiente em fluxo de oxigênio e sobreposição dos espectros dos padrões utilizados como referência.....	74
Figura 31 - Espectros de fotoemissão e deconvolução do Ce 3d dos padrões CeO_2 e AlCeO_3	74
Figura 32 - Redução a temperatura programada com H_2 dos catalisadores CP5, SG5, HT5 e PM5 (a) e seus respectivos suportes (b).....	76
Figura 33 - Redução a temperatura programada com H_2 da amostra PM5.....	77
Figura 34 - Difratogramas de raios-X <i>in situ</i> da amostra PM5.	78
Figura 35 – XANES <i>in situ</i> durante a redução da amostra PM5.....	79
Figura 36 - Análise de PCA dos dados de XANES-TPR da amostra PM5 a) Espectros de absorção simulados; b) fração dos componentes; c) erro do ajuste.....	80

Figura 37 - Espectros de fotoemissão na região do Ce 3d (a), La 3d (b) e C 1s (c) durante a redução com H ₂ da amostra PM5.	82
Figura 38 - Redução a temperatura programada com H ₂ da amostra HT5.	84
Figura 39 - Difrátogramas de raios-X <i>in situ</i> da amostra HT5.	85
Figura 40 - XANES <i>in situ</i> durante a redução da amostra HT5.	86
Figura 41 - Análise de PCA dos dados de XANES-TPR da amostra HT5 a) Espectros de absorção simulados; b) fração dos componentes; c) erro do ajuste.	87
Figura 42 - Espectros de fotoemissão na região do Ce 3d (a), La 3d (b) e C 1s (c) durante a redução com H ₂ da amostra HT5.	89
Figura 43 - Redução a temperatura programada com H ₂ da amostra SG5.	90
Figura 44 - Difrátogramas de raios-X <i>in situ</i> da amostra SG5.	90
Figura 45 - Redução a temperatura programada com H ₂ da amostra CP5.	91
Figura 46 - Difrátogramas de raios-X <i>in situ</i> da amostra CP5.	92
Figura 47 - Difrátogramas do catalisador HT5, SG5, CP5 e PM5 após redução com H ₂ . (■ La ₂ Ce ₂ O _{7-δ}); (○ La ₂ O ₃); (◇ Ni ⁰).	93
Figura 48 - Difrátogramas a 850°C dos catalisadores HT5, SG5, CP5 e PM5, após duas horas de reação. (■ La ₂ Ce ₂ O _{7-δ}); (○ La ₂ O ₃); (◇ Ni ⁰).	94
Figura 49 - Conversões de CO ₂ e CH ₄ com catalisadores HT5, SG5, CP5 e PM5 em diferentes temperaturas.	96
Figura 50 - Rendimento a H ₂ e CO com as amostras HT5, SG5, CP5 e PM5 em diferentes temperaturas.	98
Figura 51 - Razão H ₂ /CO das amostras HT5, SG5, CP5 e PM5 em diferentes temperaturas.	99
Figura 52 - Conversões de CO ₂ e CH ₄ das amostras HT5, SG5, CP5 e PM5 durante 8 horas.	100
Figura 53 - Rendimento a H ₂ e CO das amostras HT5, SG5, CP5 e PM5 durante 8 horas.	101
Figura 54 - Razão H ₂ /CO das amostras HT5, SG5, CP5 e PM5 durante 8 horas.	101
Figura 55 - Espectros de fotoemissão e deconvolução na região do Ce 3d das amostras HT5 (a) e PM5 (b) em diferentes condições.	103
Figura 56 - Conversão de CH ₄ e CO ₂ (a), rendimento a produtos (b) e razão entre H ₂ e CO (c) dos catalisadores PM5 e HT5 à 600 °C.	105
Figura 57 - Análise de XANES em diferentes condições atmosféricas nas amostras HT5 (a) e PM5 (b).	106
Figura 58 - Espectros de fotoemissão e deconvolução na região do C 1s das amostras HT5 (a) e PM5 (b) em diferentes condições.	107

Figura 59 - Espectros de fotoemissão e deconvolução na região do O 1s das amostras HT5 (a) e PM5 (b) em diferentes condições.....	108
Figura 60 - Difração dos catalisadores sintetizados pelo método de sol-gel (■ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$) (● LaNiO_3).....	112
Figura 61 - Conversão de CH_4 e CO_2 em função do tempo sobre catalisadores sintetizados pelo método de sol-gel.....	113
Figura 62 - Rendimento a produtos em função do tempo sobre catalisadores sintetizados pelo método de sol-gel.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Raios iônicos dos elementos estudados.....	25
Tabela 2 - Referências cristalográficas utilizadas no trabalho.....	41
Tabela 3 - Resumo dos catalisadores sintetizados.....	54
Tabela 4 - Teor mássico dos metais nos catalisadores CP1_NH ₄ OH e HT1_NH ₄ OH, determinados por FRX.....	55
Tabela 5 - Teor mássico de metais, determinados por FRX.....	64
Tabela 6 - Área específica dos suportes SG, HT CP e PM e dos catalisador SG5, HT5, CP5 e PM5.....	65
Tabela 7 - Quantidade de Ce ⁴⁺ e Ce ³⁺ durante a redução das amostras PM5.....	81
Tabela 8 - Quantidade de Ce ⁴⁺ e Ce ³⁺ durante a redução das amostras HT5.....	88
Tabela 9 - Tamanho médio de cristalito (nm) das fases encontradas à temperatura ambiente, após 1 hora de redução e após 2 horas de reação.....	95
Tabela 10 - Quantidade de Ce ⁴⁺ e Ce ³⁺ das amostras HT5 e PM5 em diferentes condições atmosféricas.....	104
Tabela 11 - Quantidade dos diferentes picos de oxigênio na amostra HT5, em diferentes condições atmosféricas.....	109
Tabela 12 - Quantidade dos diferentes picos de oxigênio na amostra PM5, em diferentes condições atmosféricas.....	109
Tabela 13 - Teor mássico dos metais dos catalisadores sintetizados pelo método sol-gel, determinados por FRX.....	111
Tabela 14 - Valores de 3 análises de FRX da mesma amostra, média e desvio padrão dos elementos La, Ce e Ni.....	131

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	GÁS NATURAL	18
2.2	GÁS DE SÍNTESE E O PROCESSO DE FISCHER-TROPSCH	19
2.3	REFORMA SECA DO METANO	20
2.4	ÓXIDOS COM ESTRUTURAS ESTÁVEIS	23
2.4.1	Pirocloro	23
2.4.2	Perovskita	31
3	OBJETIVOS	35
4	METODOLOGIA	36
4.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	36
4.1.1	Método de Pechini Modificado	36
4.1.2	Método Sol-Gel	37
4.1.3	Método de Coprecipitação	37
4.1.4	Método Hidrotérmico	38
4.2	CARACTERIZAÇÕES	38
4.2.1	Análises termogravimétrica (ATG), termogravimétrica derivada (DTG) e térmica diferencial (DTA)	38
4.2.2	Determinação de área específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T)	39
4.2.3	Difração de Raios X (DRX)	40
4.2.3.1	Difração de raios X <i>in situ</i>	42
4.2.4	Fluorescência de Raios X (FRX)	42
4.2.5	Redução a Temperatura Programada (TPR)	43
4.2.6	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X a pressão ambiente (APXPS)	44
4.2.7	Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	48
4.3	ENSAIOS CATALÍTICOS	50
4.3.1	Ensaio Catalítico com Patamares de Temperatura	50

4.3.2 Ensaio Catalítico de Estabilidade de Curta Duração.....	51
4.3.3 Análise da Composição dos Efluentes	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1 INFLUÊNCIA DO AGENTE PRECIPITANTE NOS MÉTODOS DE COPRECIPITAÇÃO E HIDROTÉRMICO.....	55
5.1.1 Quantificação dos Elementos Presentes nas Amostras por Fluorescência de Raios X	55
5.1.2 Estruturas Avaliadas por Difração de Raios X.....	56
5.2 INFLUÊNCIA DAS QUANTIDADES DE ÁCIDO CÍTRICO E ETILENO GLICOL NO MÉTODO DE PECHINI MODIFICADO	57
5.2.1 Estruturas Avaliadas Por Difração De Raios X.....	57
5.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO	59
5.3.1 Estruturas Avaliadas por Difração de Raios X.....	59
5.4 INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SÍNTESE	63
5.4.1 Quantificação por Fluorescência de Raios X	63
5.4.2 Determinação de Propriedades Texturais.....	64
5.4.3 Análises termogravimétrica, termogravimétrica derivada e térmica diferencial... 66	
5.4.4 Estruturas Avaliadas por Difração de Raios X Obtidos à Temperatura Ambiente68	
5.4.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo da Borda à Temperatura Ambiente	71
5.4.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X a Pressão Ambiente	73
5.4.7 Análise da Redução dos Catalisadores Através de Técnicas de Caracterizações Aplicadas <i>in situ</i>: TPR, DRX, XANES e APXPS.....	75
5.4.7.1 Catalisador PM5.....	77
5.4.7.2 Catalisador HT5	83
5.4.7.3 Catalisador SG5	89
5.4.7.4 Catalisador CP5.....	91
5.4.8 Difração de Raios X dos Materiais após Redução e após Reação.....	92
5.4.9 Tamanho Médio de Cristalito	94
5.4.10 Aplicação dos Catalisadores na Reação de Reforma Seca do Metano	96
5.4.10.1 Ensaio catalítico com patamares de temperatura	96

5.4.10.2 Ensaio de estabilidade de curta duração a 850 °C	99
5.4.11 Estudos <i>in situ</i> Durante a Reação de RSM a 600 °C	102
5.4.12 Busca por Compostos de Carbono Depositados na Superfície do Catalisador ...	110
5.5 INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE NÍQUEL	110
5.5.1 Quantificação dos Elementos Presentes nas Amostras por Fluorescência de Raios X	111
5.5.2 Estruturas Avaliadas por Difração de Raios X.....	111
5.5.3 Ensaio de Estabilidade de Curta Duração a 850° C	112
5.5.4 Busca por Compostos de Carbono Depositados na Superfície do Catalisador	114
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	115
7 CONCLUSÕES.....	119
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	120
REFERÊNCIAS.....	121
APÊNDICE A - Média e desvio padrão da análise de FRX	131

1 INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial, no século XVIII, o crescimento da economia e o aumento do bem-estar da sociedade está intimamente relacionado à transformação de energia e à produção de combustíveis. No último século, o petróleo esteve presente como uma das principais matérias primas para esse crescimento. Entretanto, devido à contínua necessidade de combustíveis e exigências ambientais, novas tecnologias e novas matérias primas vêm sendo exploradas, nas quais o gás natural surge como uma alternativa ao petróleo (RAMOS et al., 2011).

A grande reserva brasileira de gás natural e o interesse na sua exploração tem incentivado o desenvolvimento de processos para produção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$). O principal interesse está relacionado à produção de combustíveis líquidos de alto valor agregado pela síntese de Fischer-Tropsch e à produção de compostos como oxoálcoois, ácido acético, entre outros (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995).

Nos últimos anos, os processos de reforma de metano têm sido amplamente estudados, tais como a reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma seca. Esses processos resultam em diferentes razões H_2/CO no gás de síntese gerado, sendo cada uma delas mais apropriada para aplicação em processos químicos diferentes. (PAKHARE et al., 2014).

A reforma seca do metano produz razões H_2/CO adequadas para a síntese de Fischer-Tropsch que leva à produção de hidrocarbonetos de cadeia longa. Dentre as reações de reforma, esta é a que tem maior apelo ambiental e menor custo operacional, além de utilizar metano e dióxido de carbono que, na atmosfera, contribuem com o aquecimento global. Entretanto, essa reação apresenta desvantagens como alta endotermicidade, necessitando de altas temperaturas para viabilizar a reação, e grande potencial de formação e deposição de carbono na superfície do catalisador (ABDULRASHEED et al., 2019; PAKHARE; SPIVEY, 2014).

Na tentativa de contornar esses problemas, diferentes suportes constituídos de óxidos mistos com estrutura estável vêm sendo estudados, por exemplo óxidos com estruturas dos tipos pirocloro e perovskitas e óxidos mistos relacionados (GRANGER et al., 2016; PEÑA; FIERRO, 2001). Os catalisadores do tipo pirocloro são resistentes à sinterização em altas temperaturas e possuem boa mobilidade de oxigênio, minimizando a formação e deposição de carbono (PAKHARE et al., 2014). Já os precursores do tipo perovskita têm estruturas bem definidas e produzem catalisadores, após redução, com partículas muito pequenas e altamente dispersas (VALDERRAMA et al., 2005). Em razão disso, óxidos do tipo perovskita e pirocloro são promissores para utilização na reação de reforma seca do metano.

Neste trabalho, foram estudados catalisadores de óxidos mistos contendo as fases pirocloro $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ e perovskita LaNiO_3 , com 5% em massa de níquel no total. Estes foram sintetizados pelos métodos de coprecipitação, hidrotérmico, Pechini modificado e sol-gel. Além disso, estudou-se também o efeito da quantidade de níquel, variada de 1 a 5%, (m/m) em catalisadores preparados pelo método sol-gel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GÁS NATURAL

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves resultantes da decomposição de matéria orgânica, num processo que leva milhões de anos. Na natureza, ele é encontrado no subsolo em formações rochosas tanto terrestres quanto marinhas. A composição do gás natural pode variar, uma vez que depende do tipo da matéria orgânica que lhe deu origem e dos processos naturais pelos quais passou (SANTOS, 2002). De acordo com o Art. 6º da Lei 9.478, de 6 de agosto de 1997, gás natural é todo hidrocarboneto que permaneça em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros (Brasil, 1997).

Segundo o Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis de 2020, o Brasil em 2019 possuía reservas provadas de aproximadamente 380 bilhões de m³ e reservas totais de aproximadamente 550 bilhões de m³ de gás natural. Destes, 85% se encontravam em reservatórios marítimos (*offshore*) e apenas 15% em reservas terrestres. Na grande maioria dos casos, o gás natural tem sua produção associada à extração de petróleo, sendo que cerca de 97% dos reservatórios de petróleo brasileiro se encontram *offshore* (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2020).

A concentração de dióxido de carbono no gás dos reservatórios do pré-sal varia muito com a localização do reservatório e com o processo de migração dos fluidos. Por vezes, em um mesmo reservatório o teor de CO₂ pode variar consideravelmente, por exemplo, na jazida compartilhada no campo de Lula os teores de CO₂ variam de 8 a 25%. Em alguns reservatórios como na Jazida de Iracema, que faz parte do Campo de Lula, o teor de CO₂ no gás é menor que 1%, em contrapartida, no reservatório de Tupi, o teor é, em média, de 12% chegando até 75% no campo de Júpiter (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA et al., 2020; GAFFNEY, 2010).

Devido à heterogeneidade de cada reservatório do Pré-Sal, é necessário um estudo econômico em cada caso. O gás natural de reservas que contém baixa concentração de CO₂ (< 3%) podem passar apenas por um processo de liquefação na própria plataforma de exploração e, com isso, ser mais facilmente transportado e comercializado dentro dos padrões que a ANP exige. Nos casos em que o gás natural possui concentrações maiores de CO₂, a análise econômica envolve um número maior de processos e etapas. O CO₂ pode ser separado do gás natural e injetado nos reservatórios para manter a pressão e assim aumentar o rendimento, ou ainda ser injetado juntamente com o gás natural. Além de CO₂, a prática mais utilizada no

mundo ainda é a injeção de água nos reservatórios a fim de manter a pressão e aumentar o rendimento. O estudo econômico leva em consideração, entre outros fatores, os custos de separação e processamento dos gases e o aumento do rendimento na exploração do petróleo (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA et al., 2020; ROMERO; PEREIRA, 2014).

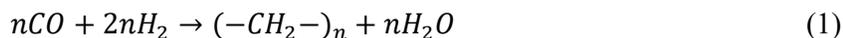
O uso de tecnologias que transformem o gás natural com alta concentração de CO₂, ainda nas plantas *offshore*, em combustíveis líquidos, pode ser mais uma opção atraente no estudo econômico desses reservatórios, já que esse processo agrega valor a esses subprodutos da extração do petróleo. A principal tecnologia que transforma gases leves em combustíveis líquidos é o processo de Fischer-Tropsch utilizando gás de síntese como matéria prima.

2.2 GÁS DE SÍNTESE E O PROCESSO DE FISCHER-TROPSCH

O processo de Fischer-Tropsch é uma opção de produção de combustíveis mais “limpos” e de alta qualidade. Além disso, em locais remotos com grandes reservas de gás, torna-se desejável sua conversão a produtos líquidos, uma vez que o transporte destes é economicamente mais atraente. (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995). Os produtos líquidos gerados apresentam também vantagens ambientais, uma vez que são classificados como ultra limpos (*ultra-clean fuels*), livres da presença de enxofre, aromáticos e metais (ALMEIDA et al., 2002).

A combinação da reação de Fischer-Tropsch com outros processos tem como resultado produtos químicos valiosos como eteno, propeno, α -olefinas, cetonas, solventes, álcoois e ceras (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

A reação de Fischer-Tropsch consiste na adsorção dos reagentes CO e H₂ na superfície do catalisador, onde dissociam-se e reagem para formar monômeros de metileno e água (equação 1). Para formação de uma α -olefina ou uma parafina, por exemplo, é necessário a inserção de CH₂ em ligações metal-alquil e, em sequência, desidrogenação no caso da α -olefina e hidrogenação no caso de uma parafina. (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013)



No entanto, esse processo ainda é de alto custo, no qual 60-70% do total está associado com a geração de gás de síntese. (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995; DRY, 2004).

O gás de síntese é gerado basicamente a partir do metano (ABDULRASHEED et al., 2019). Em virtude da disponibilidade de gás natural e biogás no Brasil, torna-se interessante o

desenvolvimento de métodos economicamente viáveis para sua produção, considerando rotas catalíticas como as reformas a vapor, autotérmica, com CO₂, oxidação parcial e a combinação dessas reações. Ademais, cada uma dessas reações gera diferentes razões entre H₂ e CO, as quais são aplicadas para obtenção de diferentes produtos. Como exemplo, reações de Fischer-Tropsch com reagentes apresentando baixas razões H₂/CO são mais seletivas para produção de hidrocarbonetos C₅+ e, em altas razões, são menos seletivas a esses hidrocarbonetos (SAUKAITIS; AZAD, 2019). Além disso, grande parte dos estudos que abordam a reação de Fischer-Tropsch mostram que aumentar a razão H₂/CO resulta em hidrocarbonetos mais leves e em menor quantidade de olefinas no produto final. Como exemplo, o aumento desta razão de 0,3 para 4 em um sistema reacional com catalisador de Fe, gera um decréscimo na razão entre olefinas/parafinas de 6 para 1 (VAN DER LAAN; BEENACKERS, 1999).

A síntese de Fischer-Tropsch, segundo estequiometria representada pela equação 1, requer razões de H₂/CO maiores que a unidade; entretanto, razões mais baixas permitem aumento na seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa (PAKHARE; SPIVEY, 2014). Além disso, o processo de produção de outros compostos químicos valiosos, como a de oxoalcoois, requerem que a razão entre hidrogênio e monóxido de carbono esteja entre 2:1 e 1:2, sendo preferível 1:1 (GUBISCH et al., 2000).

2.3 REFORMA SECA DO METANO

A reforma do metano com dióxido de carbono, também conhecida como reforma seca do metano (RSM), visto que não se utiliza água na reação, está apresentada na equação 2 (PENG et al., 2015). Esta reação produz gás de síntese com razão H₂/CO menor ou igual a unidade, de maneira oposta à reforma a vapor do metano que produz altas razões, como pode ser observado na reação 3. Apesar da reforma a vapor ser a reação mais estudada pela literatura, a RSM tem se tornado atraente tanto do ponto de vista ambiental, uma vez que consome dois gases que, quando na atmosfera, agravam o efeito estufa (metano e dióxido de carbono), quanto economicamente, pois a razão de H₂/CO produzido nessa reação pode ser aplicada no processo de Fischer-Tropsch com a finalidade de produzir hidrocarbonetos de cadeia longa (PAKHARE; SPIVEY, 2014).



Segundo os estudos de Pakhare e colaboradores, no equilíbrio termodinâmico quando se assume somente a formação de H_2 , CO e H_2O , como pode ser observado na Figura 1-a, em todas as temperaturas acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$ as razões H_2/CO estão entre 0,8 e 1. Além disso, a formação de água pela reversa da reação de deslocamento gás-água (*shift*) (equação 4) é significativa somente entre 400 a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, quando uma fase sólida de carbono é introduzida na simulação do equilíbrio termodinâmico (Figura 1-b), a fim de acomodar a reação de decomposição do metano (equação 5) e a reação de Boudouard (equação 6), a razão H_2/CO é maior do que a unidade. Isso se deve ao aumento de camadas de carbono, que diminuem a quantidade disponível para formação de CO e, portanto, aumenta a razão entre H_2 e CO . Ademais, pode-se concluir a partir desse estudo que a formação de C na fase sólida é termodinamicamente inevitável abaixo de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Esse estudo foi realizado usando o algoritmo de minimização de energia livre de Gibbs no software HSC Chemistry 7.1 (PAKHARE et al., 2013a; PAKHARE; SPIVEY, 2014).

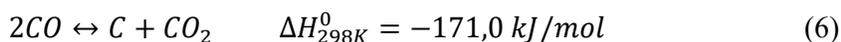
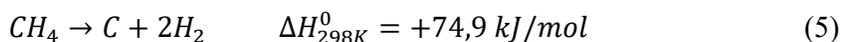
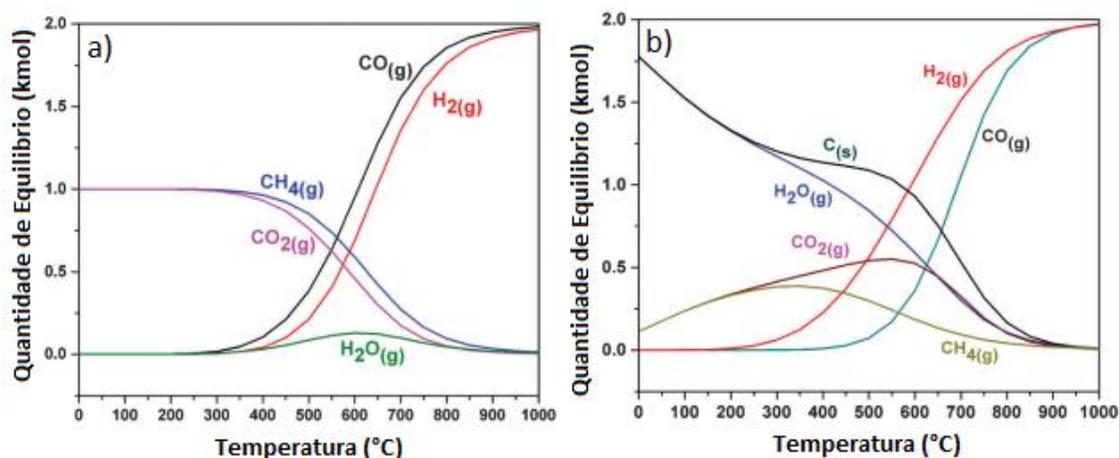


Figura 1 - Equilíbrio termodinâmico na RSM a 1 atm, de 0 - $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e razão de alimentação entre $CO_2/CH_4=1$.

(a) Assumindo que não ocorre formação de carbono, (b) Assumindo que ocorre formação de carbono. Essas figuras foram criadas usando o algoritmo de minimização de energia livre de Gibbs no software HSC Chemistry 7.1



Fonte: (PAKHARE et al., 2013b; PAKHARE; SPIVEY, 2014).

Em virtude da necessidade de altas temperaturas na RSM para obter-se rendimentos satisfatórios de gás de síntese, observados na Figura 1, catalisadores suportados tendem a desativar devido à sinterização do metal de interesse e/ ou suporte ou devido à reação irreversível entre metal e suporte, formando espinélios inativos (PAKHARE; SPIVEY, 2014).

Além da sinterização, a maior razão de desativação dos catalisadores utilizados na RSM é a grande tendência à formação e deposição de carbono sobre o catalisador, como pode ser observado na Figura 1-b. Esta deposição também depende do metal ativo, da natureza do suporte, da área específica do material, do tamanho das partículas dos metais e da interação entre metal e suporte (PAKHARE; SPIVEY, 2014). Em geral, os metais nobres têm mostrado maior resistência que os não nobres. Lobo, Trimm e Figueiredo¹, citados por Qin e Lapszewicz (1994), sugerem que metais nobres não tendem à desativação devido à taxa de dissolução mais baixa de carbono na massa de metal em comparação com os não nobres como o Ni. Porém, o elevado custo dos metais nobres e sua disponibilidade limitada acabam dificultando seu uso, o que torna a utilização do Ni mais atraente, uma vez que possui baixo custo e atividade apreciável. (Gaur, et al. 2012).

Os dois processos mais frequentemente mencionados na literatura aplicando a reação de RSM, utilizados em larga escala, são os processos CALCOR da Caloric GmbH e o processo SPARG da Haldor-Topsoe. (ABDULRASHEED et al., 2019; ER-RBIB; BOUALLOU; WERKOFF, 2012). O processo CALCOR é uma tecnologia bem estabelecida para a produção de CO puro. Nesse processo, o CO é obtido através da reforma a vapor do gás natural juntamente com CO₂ proveniente do reciclo, na qual a reação ocorre em altas temperaturas e pressões. A razão H₂/CO do gás de síntese gerado num processo CALCOR padrão é de 0,42. Visto que o objetivo desse processo é a produção de monóxido de carbono, o gás de síntese obtido através das reformas passa por algumas etapas de purificação, como a separação de CO₂ da corrente de saída, sendo esse reciclado para o reator (CALORIC; PIENKOWSKI et al., 2018; TEUNER; NEUMANN; VON LINDE, 2001). O processo SPARG também combina as reformas seca e a vapor do metano, porém o objetivo desse processo é a produção de gás de síntese com razão H₂/CO de 1,8, o qual pode ser utilizado na produção de ácido acético, dimetil éter e oxo-álcoois. Normalmente, a temperatura utilizada nesse processo é em torno de 1000 °C (ABDULRASHEED et al., 2019; PIENKOWSKI et al., 2018).

Além desses processos bem estabelecidos comercialmente, o grupo Linde possui na Alemanha um reformador piloto que é utilizado para obter dados em larga escala e longo prazo sobre a reação de RSM. Além disso, este piloto tem como objetivo investigar e otimizar

¹Lobo, L. S.; Trimm, D. L.; Figueiredo, J. L. Proc. 5th Int. Congr. Catal. Palm Beach, 1972, 2 (1973), p. 1125.

diferentes abordagens que poderiam ser utilizadas para o projeto de uma planta comercial. Ademais, os testes nesse reformador utilizam catalisadores à base de níquel e/ou cobalto e a temperatura utilizada varia entre 800 e 1000 °C. (ABDULRASHEED et al., 2019; GROUP LINDE).

2.4 ÓXIDOS COM ESTRUTURAS ESTÁVEIS

Devido à necessidade de altas temperaturas na reação de RSM para alcançar altos rendimentos de gás de síntese, suportes convencionais não são estáveis e, com isso, surge a necessidade de desenvolver um material estável que seja cataliticamente ativo e ainda seja pouco seletivo à formação de carbono (PAKHARE et al., 2012, 2013b). Para resolver esse problema, diferentes suportes constituídos de óxidos mistos com estruturas estáveis vêm sendo desenvolvidos. Óxidos mistos são aqueles que contêm mais de um elemento metálico em sua estrutura, como por exemplo óxidos do tipo pirocloro, perovskita, espinélio, etc. (GRANGER et al., 2016).

A preparação de óxidos mistos capazes de realizar funções complexas é um dos principais tópicos de pesquisa no campo da catálise heterogênea. Estes se destacam pela capacidade de acomodar uma ampla gama de metais de transição, as vezes em estados de oxidação incomuns e com a possibilidade de estabilizar altas concentrações de sítios defeituosos. (GRANGER et al., 2016; PEÑA; FIERRO, 2001).

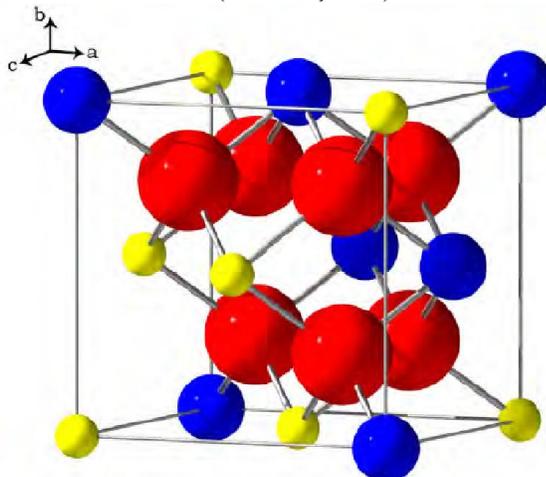
2.4.1 Pirocloro

Óxidos com estrutura pirocloro representam uma família de fases isoestruturais do mineral pirocloro – $(\text{NaCa})(\text{NbTa})\text{O}_6\text{F}/(\text{OH})$. A origem do termo é grega, onde *piro* quer dizer fogo e *cloro* significa verde, devido ao fato de que algumas espécies de minerais ao sofrerem combustão tornam-se verdes. (SUBRAMANIAN; ARAVAMUDAN; RAO, 1983).

Esses materiais são óxidos de metais ternários com base na estrutura de fluorita, com vacâncias de oxigênio, célula unitária cúbica e fórmula geral $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. O sítio A é normalmente um grande cátion (elementos de terras raras) e o sítio B é tipicamente um cátion com raio menor (metais de transição) (PAKHARE et al., 2014). Esta estrutura apresenta matrizes *ccp* de cátions com ânions ocupando parcialmente os sítios tetraédricos para formar uma estrutura distorcida contendo defeitos intrínsecos (Figura 2). Esses defeitos são considerados importantes para aplicações catalíticas, uma vez que auxiliam na mobilidade de oxigênio (CHEN; LEE, 2012).

Contudo, existem compostos que se formam com a estequiometria pirocloro ($A_2B_2O_7$), mas na verdade não apresentam a estrutura cúbica típica deste composto. Existem pelo menos duas variantes, uma é a fluorita desordenada ($[AB]_2O_7$) e a outra é uma estrutura monoclinica.

Figura 2 - Estrutura do Pirocloro (1/8 célula unitária). As esferas azuis são íons A^{3+} (coordenação VIII), as pequenas esferas amarelas são íons B^{4+} (coordenação VI) e as esferas vermelhas são íons O^{2-} .



Fonte: (CLEAVE, 2006).

Haynes e colaboradores (2010) estudaram estruturas pirocloro $La_2Zr_2O_7$ com Sr e Ru parcialmente substituídos nos sítios A e B, respectivamente. Os autores observaram que após certo limite de substituição de Sr e/ou Ru, a fase perovskita $SrZrO_3$ foi formada. Segundo Cleave (2006), para a estrutura pirocloro ser estável, é necessário que a relação dos raios iônicos de A e B esteja compreendida entre 1,46 e 1,78 Å. Se esta relação é superior a 1,78 Å, uma fase perovskita pode ser formada. Abaixo de 1,46 Å, uma estrutura fluorita é formada (PAKHARE et al., 2013b). Entretanto, Brisse e Knop (1967) consideram que a relação dos raios iônicos de A e B deve estar compreendida entre 1,2 e 1,6 Å. Apesar da classificação de Cleave (2006) ser mais utilizada pela literatura, a presença de uma segunda classificação (Brisse e Knop, 1967) gera uma faixa de razões de raios iônicos na qual é questionável se há ou não a formação da estrutura pirocloro.

Através da listagem e comparação de raios iônicos (Tabela 1) com diferentes estados de coordenação obtidos por Shannon em 1976, foi possível observar a relação dos raios iônicos de A e B do catalisador $La_2Ce_2O_7$.

$$r_A/r_B = 1,16/0,87 = 1,33 \quad (7)$$

Segundo a classificação de Cleave, o material $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ tem o formato de estrutura fluorita e conforme a classificação de Brisse e Knop tem a forma de pirocloro. Por conseguinte, esse material está dentro da faixa das razões de raios iônicos na qual é questionável se há ou não a formação da estrutura pirocloro.

Tabela 1 - Raios iônicos dos elementos estudados.

	La	Ce	Ni	O
A³⁺ [Coordenação VIII]	1,16	-	-	-
A³⁺ [Coordenação XII]	1,36	-	-	-
B³⁺ [Coordenação VI]	-	-	0,56-0,6*	-
B⁴⁺ [Coordenação VI]	-	0,87	-	-
O²⁻ [Coordenação VI]	-	-	-	1,4

*Baixo e alto *spin*, respectivamente.

Fonte: (SHANNON, 1976).

Os óxidos pirocloro apresentam uma grande variedade de possibilidades de substituições químicas nos sítios A, B e O sob condição de neutralidade de cargas, desde que o critério de raios iônicos seja satisfeito. Além disso, a estrutura pirocloro permite vacâncias de oxigênio e do sítio A, em virtude da fácil migração dos cátions dentro do sólido. (SUBRAMANIAN; ARAVAMUDAN; RAO, 1983)

Devido à ampla faixa de possíveis composições, compostos pirocloro têm muitas propriedades diferentes. Eles têm sido utilizados, ou estão sendo apresentados como materiais para uso em diversas aplicações, como por exemplo, eletrólitos sólidos, ânodos e cátodos para células a combustível e sensores, catalisadores, materiais dielétricos e materiais para o encapsulamento de actínidos e outros resíduos nucleares. (CLEAVE, 2006).

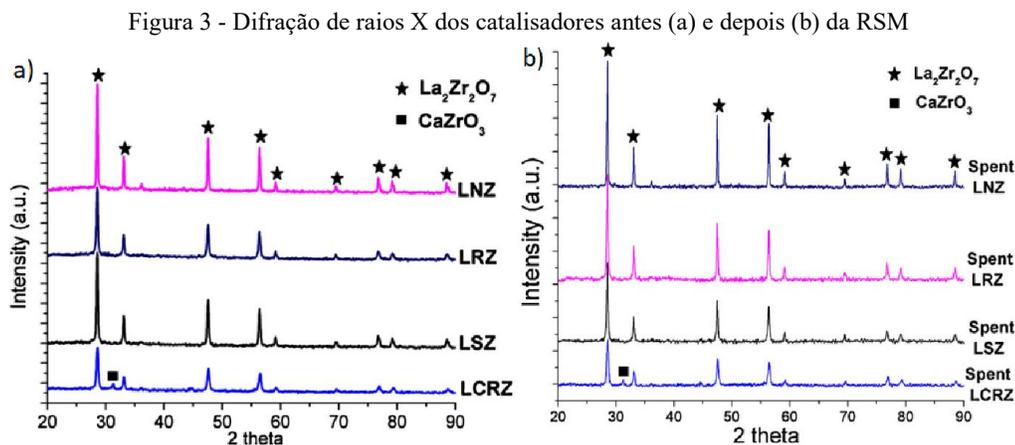
Na área de catálise heterogênea, os óxidos com estrutura pirocloro têm duas propriedades importantes que os tornam interessantes como catalisadores para reações químicas. A primeira é a condutividade iônica do oxigênio, onde as vacâncias criadas durante a síntese facilitam a migração de íons oxigênio para a superfície, o que pode minimizar a deposição de carbono formado. A segunda é a possibilidade de substituir isomorficamente metais de transição cataliticamente ativos no sítio B, por exemplo, Ru, Rh, Pt. Isso resulta em uma estrutura mais resistente à sinterização a altas temperaturas. (Pakhare, et al. 2013).

A substituição isomórfica possibilita que o metal cataliticamente ativo esteja bem disperso na estrutura cristalina. Além de reduzir a sinterização do metal de interesse, acredita-

se que sítios metálicos menores são menos susceptíveis à desativação por carbono do que sítios maiores (BERRY et al., 2012).

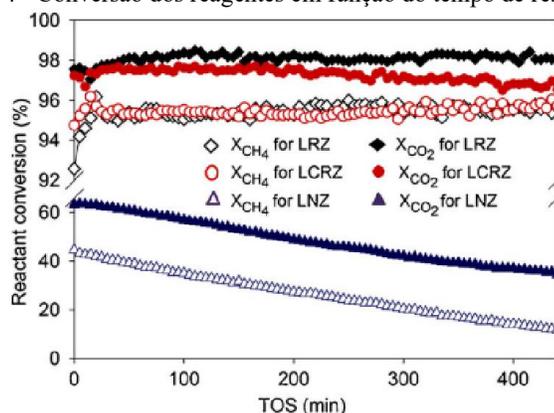
Uma vez que o principal problema da reforma seca do metano é a desativação do catalisador, principalmente quando se utiliza metais de transição, pela formação e deposição de carbono na superfície, a estrutura do tipo pirocloro é uma possível maneira de contornar essa limitação.

O primeiro trabalho utilizando catalisadores pirocloro na RSM foi realizado por Gaur, Haynes e Spivey (2011). Eles investigaram catalisadores pirocloro do tipo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ com substituição parcial de Zr por 2% m/m de Rh, 1% m/m de Rh com adição de Ca, 1% (m/m) de Ni e também sem metal ativo. Através da análise de DRX (Figura 3-a), observaram apenas a formação da fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ em todas as amostras, com exceção do catalisador contendo Ca na qual também foi constatada a formação de CaZrO_3 . Ademais, também foi constatado que não houve alteração na estrutura pirocloro antes (Figura 3-a) e após (Figura 3-b) a RSM. Além disso, esse estudo mostrou que enquanto os dois catalisadores contendo Rh (vermelho e preto) apresentaram alta atividade catalítica e boa estabilidade, o catalisador contendo Ni (azul) se desativou rapidamente, como pode ser observado na Figura 4.



Fonte: (GAUR; HAYNES; SPIVEY, 2011).

Figura 4 - Conversão dos reagentes em função do tempo de residência.



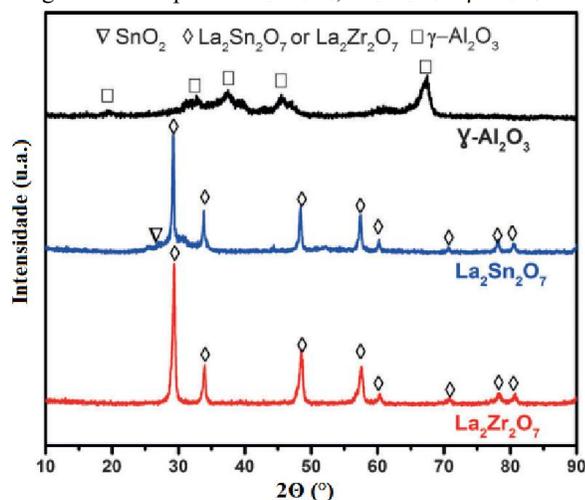
Fonte: (GAUR; HAYNES; SPIVEY, 2011).

Ma e colaboradores (2014) compararam o desempenho de 12% m/m de Ni suportado em dois óxidos do tipo pirocloro, $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, na reação de reforma seca do metano. Os autores também os compararam ao composto 12% m/m de Ni suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e observaram que o Ni suportado em ambos os pirocloros apresentaram performances muito mais estáveis do que quando suportados em alumina. Isso está relacionado com o fato de que em ambos pirocloros não foi detectada a presença de carbono após a reação, ao contrário do catalisador contendo alumina que apresentou uma quantidade significativa de carbono (~21%). Porém, em relação à atividade, o catalisador suportado em $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ foi muito superior ao suportado em $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

A baixa atividade do catalisador contendo 12% m/m de níquel suportado em $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ foi atribuído à presença das fases Ni_3Sn_2 e Ni_3Sn após a redução. Estudos anteriores demonstraram que a presença de uma liga Ni-Sn melhora significativamente a taxa global de oxidação de carbono superficial. Por outro lado, a formação dessa liga aumenta o valor da energia de ativação da reação de reforma seca do metano, o que acarreta em um efeito negativo na atividade catalítica (MA et al., 2014).

A Figura 5 mostra os difratogramas encontrados para os suportes testados por Ma e colaboradores (2014), onde \diamond representa as fases pirocloro $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ou $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Ambos os suportes apresentaram picos de difração característicos da estrutura pirocloro em $2\theta = 28,74, 33,31, 47,83$ e $56,76^\circ$. O suporte $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ também apresentou a formação de SnO_2 , representado por ∇ . Essa fase, segundo os autores, é responsável pela não finalização da reação entre La_2O_3 e SnO_2 .

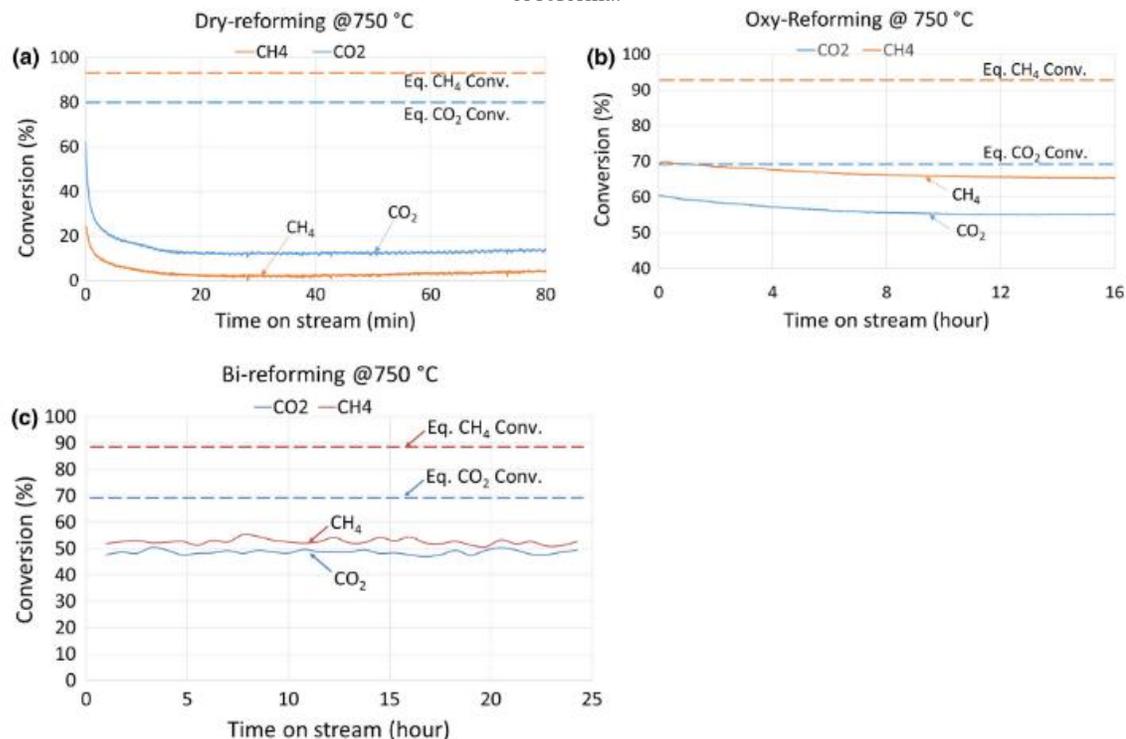
Figura 5 - Difratoograma dos suportes $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ recém calcinados.



Fonte: (MA et al., 2014)

Kumar e colaboradores (2016) estudaram o catalisador $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ com substituição parcial de Zr por 1% m/m de Ni em três diferentes reações: reforma seca ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$), reforma oxi- CO_2 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$) e bi reforma ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). A Figura 6 mostra os resultados dos testes catalíticos realizados pelos autores, no qual observa-se que o catalisador sob condições de reformas oxi e seca apresentou desativação ao longo do tempo, sendo esta muito mais expressiva na RSM. Ao contrário destes, na bi reforma não foi observado desativação em 24 h de reação. Após os ensaios reacionais, os autores submeteram os catalisadores a testes de oxidação a temperatura programada a fim de observar o acúmulo de carbono, visto que, neste experimento acompanha-se a perda de massa devido à gaseificação do carbono depositado. O catalisador submetido à bi reforma não apresentou perda de massa, ao contrário daquele submetido à reforma seca, que apresentou a maior quantidade de carbono removido. Já o catalisador da oxi-reforma apresentou variação de massa muito menor do que o da reforma seca; além disso o carbono formado nessa atmosfera reacional foi do tipo amorfo, que é relativamente fácil de remover.

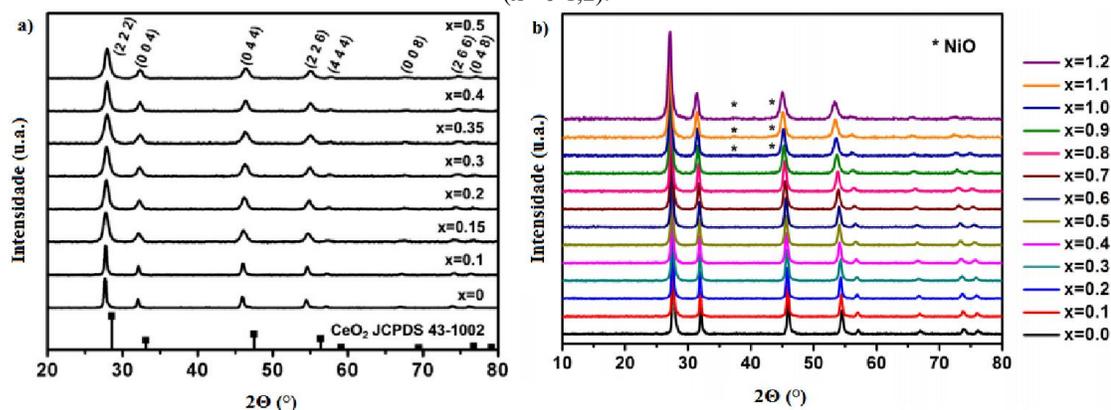
Figura 6 - Testes de tempo de residência no catalisador LNZ a 750°C na: a) reforma seca; b) reforma oxi-CO₂; c) bi reforma.



Fonte: (KUMAR et al., 2016)

Ainda não se encontra na literatura estudos com catalisadores pirocloro do tipo La₂Ce₂O₇ aplicados à RSM realizados por outros grupos. Entretanto, estes já foram estudados em reações como acoplamento oxidativo do metano (XU et al., 2019a, 2019b; ZHANG et al., 2019), síntese de amônia (HAN; LI; LIU, 2019) e reforma a vapor e oxidativa simultâneas de etanol (CHEN; LEE, 2012; WENG; WANG; LEE, 2013). Na reforma do etanol, os autores utilizaram de 0,45 até 4,8% m/m de Ru como metal ativo e obtiveram como resultado um catalisador estável que após teste de 48h apresentou uma diminuição de 5-10% na taxa de produção de H₂. Além disso, substituindo Ce por 1,5 até 5,4% m/m de Ni obtiveram conversões de até 100% do etanol, com seletividade a H₂ de até 80%. A Figura 7-a mostra os difratogramas encontrados pelos autores, onde se observam picos da estrutura La₂Ce_{2-x}Ru_xO₇, com x variando de 0 a 0,5. Observaram também a formação de uma fase segregada de RuO₂ quando x > 0,5. A Figura 7-b mostra os difratogramas da estrutura La₂Ce_{2-x}Ni_{0,5x}O_{7-1,5x} com x variando de 0 a 1,2 em que a partir de x > 0,9 observa-se não só a fase La₂Ce₂O₇ como também NiO.

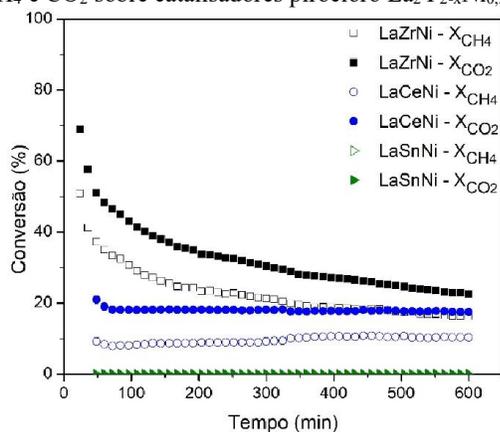
Figura 7 - Identificação de fases por difração de raios-X. a) $\text{La}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$ ($x = 0-0,35$); b) $\text{La}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ni}_{0,5x}\text{O}_{7-1,5x}$ ($x = 0-1,2$).



Fonte: a) (WENG; WANG; LEE, 2013) b) (WENG; LEE, 2012)

Em um trabalho anterior (RAMON, 2016), estudamos o efeito de diferentes metais no sítio B do catalisador pirocloro $\text{La}_2\text{Y}_{2-x}\text{Ni}_{0,5x}\text{O}_7$ ($\text{Y} = \text{Ce}, \text{Zr}$ e Sn) com 1% m/m de Ni (Figura 8). Nesse experimento foi utilizado 100 mg de precursor, o qual foi reduzido em fluxo de hidrogênio da temperatura ambiente até 750 °C e mantido nessa temperatura por uma hora. Além disso, a reação de RSM utilizou 15 mL/min de cada reagente e foi realizada a 850°C. O catalisador contendo Zr no sítio B foi o que apresentou maior atividade catalítica, entretanto sofreu grande desativação em 8 h; esse perfil de desativação também foi encontrado por Gaur, Haynes e Spivey (Figura 4) e Kumar e colaboradores (Figura 6). O catalisador que se mostrou mais interessante nesse estudo foi o que continha Ce no sítio B, pois apesar de apresentar conversões de reagente menores que o de Zr, mostrou uma ótima estabilidade em 8 horas de teste, o que normalmente não é encontrado para catalisadores aplicados à RSM. Por esse motivo, surgiu o interesse em aprimorar esse catalisador a fim de manter a ótima estabilidade, todavia aumentar a atividade catalítica.

Figura 8 - Conversão de CH₄ e CO₂ sobre catalisadores pirocloro La₂Y_{2-x}Ni_{0,5x}O₇, em que Y= Zr, Ce, Sn.



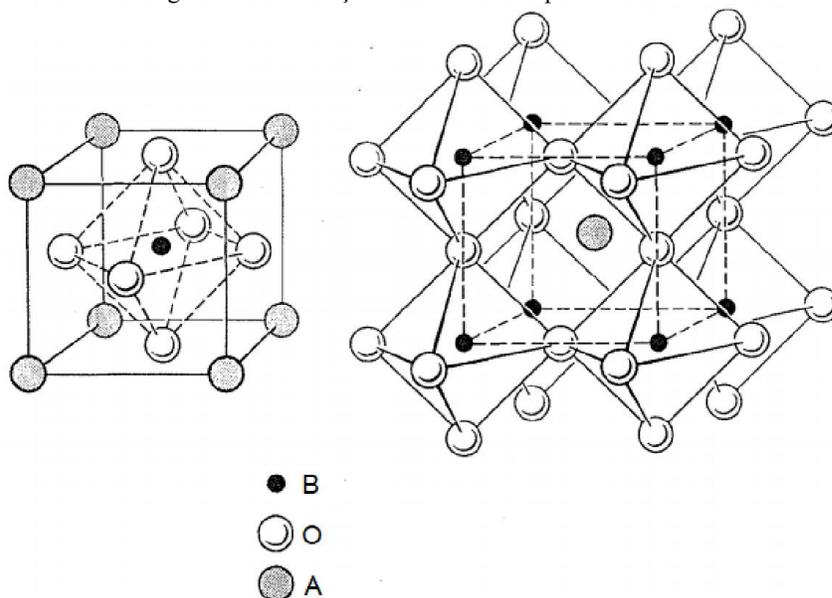
Fonte: Adaptado de (RAMON, 2016)

2.4.2 Perovskita

Usou-se pela primeira vez a denominação perovskita para nomear o mineral CaTiO₃ em homenagem ao mineralogista russo Lev Alekseevich von Perovski. Pensava-se que sua célula unitária poderia ser representada por íons de cálcio nos vértices de um cubo, íons de titânio no centro e oxigênio no centro das faces. Apesar de, mais tarde, outros autores terem determinado que o CaTiO₃ não possui uma estrutura cúbica, mas sim ortorrômbica, a estrutura cubica simples continua apresentando o nome perovskita. (GALASSO, 1969). Esta pode ser descrita como composto metálico misto que possui formula geral ABX₃. Os sítios A e B representam um grande e um médio cátion, respectivamente, e o X representa um ânion. Embora os compostos mais numerosos e interessantes com estrutura perovskita sejam os óxidos, alguns carbonetos, nitretos, haletos e hidretos também podem se arranjar segundo essa estrutura utilizando diferentes ânions. (GRANGER et al., 2016; PEÑA; FIERRO, 2001).

A Figura 9 mostra a distribuição atômica de uma perovskita ideal, em que os grandes cátions (A) e os ânions (O) se combinam para formar a estrutura cúbica de face centrada, com o cátion de menor tamanho (B) nos interstícios octaédricos. O cátion B está cercado de 6 oxigênios (coordenação VI), o cátion A está cercado por 12 oxigênios (coordenação XII) e o ânion O também possui coordenação VI. (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

Figura 9 - Distribuição atômica de uma perovskita ideal.



Fonte: Adaptação de Kingery, Bowen e Uhlmann, (1976).

Com o passar dos anos, foi-se verificando que apenas uma pequena quantidade de óxidos do tipo perovskita possuem realmente a estrutura cúbica simples à temperatura ambiente, mas muitas assumem a estrutura de perovskita ideal quando estão em altas temperaturas. Na temperatura ambiente, as distorções mais comumente encontradas são ortorrômbicas e romboédricas, juntamente com as menos frequentes tetragonal, monoclinica e triclinica. (GALASSO, 1969; GRANGER et al., 2016).

A medida de desvio da idealidade de uma perovskita foi introduzida por Goldshmidt em 1926, que definiu um fator de tolerância (t) como:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (8)$$

onde R_A , R_B e R_O são os raios iônicos empíricos à temperatura ambiente dos íons A, B e O, respectivamente. Em uma perovskita ideal, o fator de tolerância é igual à unidade, porém essa estrutura também se forma para valores menores ($0,75 < t < 1$) (PEÑA; FIERRO, 2001). A partir da Tabela 1, já apresentada no item 2.4.1, foi calculado o valor de tolerância para LaNiO_3 , resultando nos valores iguais a 0,996 e 0,976, ao utilizar baixo e alto *spin* do níquel, respectivamente. Esse resultado mostra indubitavelmente que esse composto possui a estrutura perovskita.

Os óxidos com esta estrutura podem ser formados com quase qualquer elemento natural da tabela periódica, desde que estejam dentro do limite de tolerância e atendam ao requisito de neutralidade de cargas ($A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ e $A^{3+}B^{3+}O_3$). Por esse motivo possuem ampla diversidade de propriedades e são aplicados em diversas áreas, como catálise, magnetismo, células a combustível e supercondutividade. (GRANGER et al., 2016; PEÑA; FIERRO, 2001).

Estes compostos podem também ser obtidos a partir da substituição parcial dos cátions nas posições A e B, dando origem a perovskitas multicomponentes com fórmula $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$. Essa substituição parcial pode introduzir estados de oxidação mistos ou incomuns na estrutura cristalina. Essa característica a torna altamente interessante para um grande número de reações catalíticas.

Um dos primeiros trabalhos utilizando $LaNiO_3$ na reação de RSM foi realizado por Provendier e colaboradores (1998). Entretanto, ao utilizar essa perovskita pura como catalisador em uma reação química, os autores constataram a formação intensa de carbono no interior do reator, impedindo a continuação de testes catalíticos. Outro grupo de pesquisadores, no mesmo ano (NAM et al., 1998), sintetizaram $LaNiO_3$ por outro método e, apesar da conversão dos reagentes não ter sido alta, eles observaram pouca formação de carbono ao final de 6 horas de reação.

Com o passar dos anos, diversos grupos sintetizaram essa perovskita por diferentes métodos, substituindo parcialmente os sítios A e B por outros elementos. Os resultados dessas substituições vem sendo bastante promissores para utilização na reação de RSM (de LIMA et al., 2008; GALLEGO et al., 2006; RABELO-NETO et al., 2018).

Como exemplo, um dos primeiros trabalhos do grupo de catálise da UFSCar utilizando esta classe de compostos na reação de RSM foi realizado por Lima e colaboradores em 2006. Nesse trabalho os autores sintetizaram $LaNiO_3$ com a substituição do La por Ce. A perovskita $LaNiO_3$ exibiu atividade para a reforma do metano, mas sofreu uma desativação lenta com o tempo de reação. No entanto, a substituição parcial de La do sítio A por pequenas quantidades de Ce, não só levou a um aumento na atividade catalítica como também tornou estes catalisadores mais estáveis quando aplicados na reação de RSM.

Até onde se tem conhecimento, a combinação das fases pirocloro $La_2Ce_2O_{7-\lambda}$ e perovskita $LaNiO_3$ ainda não foi estudada pela literatura. Em razão disso, esse trabalho apresentará um estudo pioneiro e sistemático, utilizando diversos métodos de síntese para a obtenção desses materiais. O método de Pechini modificado foi escolhido por ser o mais comumente encontrado na síntese de materiais com estrutura pirocloro (ABDELSAYED et al., 2013; GAUR; HAYNES; SPIVEY, 2011; PAKHARE et al., 2014). Já o método de

coprecipitação foi escolhido pela sua simplicidade e por ser o método mais frequentemente utilizado para a síntese de materiais inorgânicos e, com isso, poder ser mais facilmente comparado com outros materiais utilizados pela literatura. O método sol-gel foi escolhido por já ter sido utilizado na síntese do pirocloro $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, com substituição parcial do cério por níquel, e ter apresentado resultados promissores da reação de reforma a vapor e oxidativa simultâneas do etanol (WENG; HSIEH; LEE, 2017). Já o método hidrotérmico foi escolhido por, normalmente, a partir deste ser possível obter materiais com alta área superficial específica (TIAN et al., 2015).

3 OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho é aprimorar o material, sintetizado pelo método de Pechini modificado, já estudado em um trabalho anterior (RAMON, 2016). Em outras palavras, manter a ótima estabilidade encontrada nesse material (Figura 8), porém aumentar a atividade catalítica do mesmo.

Com o intuito de alcançar o objetivo principal várias etapas foram propostas:

- *Sintetizar simultaneamente catalisadores com óxidos mistos do tipo pirocloro ($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$) e perovskita (LaNiO_3) com 5% (m/m) de Ni, pelos métodos hidrotérmico, coprecipitação, sol-gel e Pechini modificado.*
- *Analisar a influência do método de preparação na formação das estruturas pirocloro e perovskita, bem como a da variação de parâmetros nessas rotas de síntese, além de relacionar as características químicas e físicas que cada método confere ao catalisador com a atividade e rendimento na reação de RSM;*
- *Investigar o efeito do teor de níquel nas propriedades dos compostos, verificando-se o desempenho catalítico na reação de RSM.*

4 METODOLOGIA

4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 Método de Pechini Modificado

A síntese dos precursores pelo método de Pechini modificado seguiu metodologia descrita por Abdelsayed e colaboradores (2013), Gaur, Haynes e Spivey, (2011), Pakhare e colaboradores (2014) e Pechini (1967). Essa síntese recebe o nome de Pechini modificado pois é baseada na síntese original de Pechini, entretanto utiliza nitratos como precursores, os quais segundo a patente de Pechini não poderiam ser usados na síntese original.

Nessa síntese foram utilizados nitratos de lantânio $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, cério $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (nos catalisadores contendo Ni), solubilizados em água deionizada. A quantidade de cada reagente foi calculada a partir da fórmula $\text{La}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$. Nessa solução foi adicionado ácido cítrico em uma proporção molar com metal de 1,2:1 (AC:M), mantendo o sistema em agitação constante.

Em seguida, a mistura foi aquecida em banho de glicerina até aproximadamente 65 °C, sempre sob agitação. Ao atingir essa temperatura, o etileno glicol foi adicionado, na proporção molar de 1:1 entre ácido cítrico e etileno glicol e a solução foi mantida nessa temperatura até a formação de uma resina transparente.

No momento em que a resina foi formada, a temperatura do banho foi elevada para 130 °C e mantida nesse patamar por 30 minutos, a fim de promover a reação de poliesterificação entre o etileno glicol e o ácido cítrico. Após esse período, o composto preparado foi transferido para uma estufa previamente aquecida em 110 °C, onde permaneceu durante a noite.

Posteriormente, o composto foi transferido para um cadinho de porcelana e levado para calcinar em mufla, por 5 horas. A temperatura de calcinação das amostras variou de 900 a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 5, 10 ou 20 °C/min.

Com a intenção de verificar o efeito das quantidades de ácido cítrico e etileno glicol adicionados na síntese, a razão molar entre ácido cítrico e cátions metálicos, assim como a razão molar entre etileno glicol e ácido cítrico foram variadas.

4.1.2 Método Sol-Gel

A preparação dos precursores pelo método sol-gel seguiu a metodologia descrita por Weng, Wang e Lee (2013). Nessa síntese, foi utilizado 1g do copolímero poli(óxido de etileno)₂₀poli(óxido de propileno)₇₀poli(óxido de etileno)₂₀, HO(CH₂CH₂O)₂₀(CH₂CH(CH₃)O)₇₀(CH₂CH₂O)₂₀H (designado como EO₂₀PO₇₀EO₂₀; Pluronic 123) dissolvido em 10g de etanol, o qual serviu como surfactante no processo de preparação. Posteriormente, foram adicionados nitratos de lantânio [La(NO₃)₃·6H₂O], de cério [Ce(NO₃)₃·6H₂O] e de níquel [Ni(NO₃)₂·6H₂O] (nos catalisadores contendo Ni), em proporções quantitativas de acordo com os íons La, Ce e Ni em estequiometria fixa de 5 mmol no total. A quantidade de cada reagente foi calculada a partir da fórmula La₂Ce_{2-x}Ni_xO₇. Esse sistema foi deixado em agitação constante por 1h30min.

Após o período de agitação, a solução resultante foi deixada a 40 °C em ar durante 3 dias. Em seguida, o conteúdo resultante foi transferido para um cadinho de porcelana e levado para calcinar em mufla durante 5 horas. A temperatura de calcinação variou de 900 a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 5, 10 ou 20 °C/min.

4.1.3 Método de Coprecipitação

A preparação de precursores pelo método de coprecipitação seguiu metodologia descrita por Ma e colaboradores (2016), Cheng e colaboradores (2009) e Tian e colaboradores (2015).

Primeiramente, foi preparada uma solução (100 mL) contendo nitratos de lantânio [La(NO₃)₃·6H₂O], de cério [Ce(NO₃)₃·6H₂O] e de níquel [Ni(NO₃)₂·6H₂O] (nos catalisadores contendo Ni) em proporções quantitativas de acordo com os íons La, Ce e Ni em estequiometria fixa total de cátions de 0,5M. A quantidade de cada reagente foi calculada a partir da fórmula La₂Ce_{2-x}Ni_xO₇. Em seguida, foi adicionado lentamente solução de amônia em agitação constante até que a precipitação estivesse completa, que ocorreu quando o pH estava em torno de 9. O precipitado obtido foi centrifugado e lavado com água deionizada até que o valor do pH estivesse em torno de 7.

Após a lavagem, o composto precipitado foi transferido para uma estufa previamente aquecida em 110 °C, onde permaneceu durante a noite. Posteriormente, o conteúdo foi transferido para um cadinho de porcelana e levado para calcinar em mufla a 900 °C, durante 5 horas, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Além de utilizar solução de amônia como agente precipitante, foram realizados experimentos utilizando carbonato de sódio 0,5M. Nesses experimentos o pH da solução de nitratos foi ajustado em 8.

4.1.4 Método Hidrotérmico

A preparação de precursores pelo método hidrotérmico seguiu metodologia baseada na descrita por Tian e colaboradores (2015).

Nessa síntese, foi preparada uma solução aquosa (40 mL) contendo nitratos de lantânio $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, de cério $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (nos catalisadores contendo Ni) em proporções quantitativas de acordo com os íons La, Ce e Ni, em estequiometria fixa total de cátions de 0,5M. A quantidade de cada reagente foi calculada a partir da fórmula $\text{La}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$. Essa solução foi colocada em um recipiente de Teflon de 50 mL.

Sob agitação constante e vigorosa, o pH da mistura foi ajustado para 9 utilizando solução de amônia ou para 8 utilizando carbonato de sódio 0,5M. Depois disso, o recipiente de Teflon foi selado em autoclave de aço inoxidável e mantido em estufa a 200 °C, durante 24 h. O material foi centrifugado e lavado com água deionizada. Por fim, os sólidos foram secos a 110 °C durante a noite e posteriormente calcinados em mufla a 900 °C, durante 5 horas, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

4.2 CARACTERIZAÇÕES

4.2.1 Análises termogravimétrica (ATG), termogravimétrica derivada (DTG) e térmica diferencial (DTA)

Análise termogravimétrica é uma técnica que permite determinar o ganho e/ou perda de massa em função da temperatura e/ou do tempo durante aquecimento com temperatura programada. Já a análise termogravimétrica derivada, como o próprio nome já diz, é a derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo e é mostrada em função da temperatura ou do tempo, permitindo identificar a temperatura para o qual a velocidade de perda de massa é máxima. (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

A análise térmica diferencial consiste na medição contínua das temperaturas da amostra e de um material inerte utilizado como referência. À medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados, diferenciais de temperatura entre os dois são registrados. Desse modo, pode-se

acompanhar os efeitos de calor associados com alterações químicas e/ou físicas da amostra, como transições de fases, reações de dissociação, desidratação, decomposição, entre outras. (IONASHIRO, 2004)

As análises termogravimétricas foram realizadas nos materiais antes da etapa de calcinação a fim de observar as mudanças físicas e químicas em função da temperatura de calcinação. Além disso, essa análise foi também aplicada após testes catalíticos a fim de quantificar carbono eventualmente presente na superfície do catalisador. As análises foram realizadas num equipamento Simultaneous DTA-TG, modelo ATG- DTG 60 H, da Shimadzu.

4.2.2 Determinação de área específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T)

Isotermas de adsorção e áreas superficiais específicas das amostras foram obtidas através de adsorção física de nitrogênio, aplicando-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, (1938). Esse método leva em consideração a formação de mais de uma camada de moléculas sob a superfície do material adsorvente, e baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões, na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C).

Utilizando uma das equações desenvolvidas pelos autores (equação 9) é possível determinar o volume de N₂ necessário para cobrir uma monocamada no material adsorvente.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (9)$$

Em que:

P = pressão de operação;

V = volume adsorvido de N₂ à pressão parcial P/P₀

P₀ = pressão de saturação de N₂ líquido;

C = constante termodinâmica que relaciona a energia de adsorção a primeira camada e a de condensação do gás.

V_m = volume de N₂ para cobrir uma monocamada.

Uma vez que o volume da monocamada é conhecido, é possível determinar a área específica das amostras pela equação 10.

$$S = \frac{V_m N_A \alpha}{V_M} \quad (10)$$

Em que:

S = área superficial específica da amostra;

V_m = volume da monocamada;

N_A = número de Avogadro;

A = área de projeção da molécula de N_2 para a monocamada (16 \AA^2);

V = volume molar do N_2 nas condições de CNTP;

M = massa da amostra.

As medidas de área superficial dos precursores deste trabalho foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. Primeiramente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 200°C por 2 horas e em seguida foram resfriadas a $-195,8^\circ\text{C}$, à pressão atmosférica.

4.2.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X pode ser utilizada para a investigação da estrutura fina da matéria. Com os dados experimentais pode-se identificar e/ou confirmar a fase e composição de um material por comparação com bancos de dados e também determinar os tamanhos dos cristais e a cristalinidade desse material. (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009); (CULLITY, 1956).

O fenômeno de difração de raios X pode ser representado pela equação de Bragg (equação 11), a qual relaciona ângulo de difração, comprimento de onda e espaçamento interplanar.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (11)$$

Em que:

n = número de onda;

λ = comprimento de onda;

θ = ângulo de incidência (ângulo de Bragg);

d = distância interplanar da família de planos especificada pelos Índices de Miller hkl .

As análises de difração de raios X *ex-situ* foram realizadas em difratômetro Rigaku Multiflex pelo método do pó, através da incidência da radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 40 kV; 20 mA), varredura $2\theta^\circ = 20^\circ$ a 80° , velocidade de varredura $2\theta^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e passo de $0,02 \theta^\circ$. As fases

crystalinas foram comparadas com informações da literatura e também com padrões de referência dos bancos de dados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) e do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), os quais podem ser facilmente localizadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Referências cristalográficas utilizadas no trabalho.

Símbolo	Fase	Referência
■	La ₂ Ce ₂ O _{7-δ}	ICSD 188491
●	LaNiO ₃	ICSD 173477
▲	La ₂ NiO ₄	PDF-70-509
♥	LaC ₂	PDF-65-1716
♠	CeO ₂	PDF-65-2975
⊗	CeH _{2,53}	PDF-39819
◆	NiO	PDF-1-1239
*	La ₂ Ni ₂ O ₅	PDF-32-1230
○	La ₂ O ₃	PDF-2-688
◇	Ni ⁰	PDF 70-989

Com o método de difração de raios X é possível determinar o tamanho de cristalitos menores que 1 μm. Conhecer o tamanho médio dos cristalitos é de fundamental importância no desenvolvimento de materiais nanométricos, uma vez que suas propriedades químicas e físicas dependem diretamente do tamanho dos cristais. (UVAROV; POPOV, 2015)

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado através da equação de Debye-Scherrer (CULLITY, 1956):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (12)$$

Em que:

D= tamanho médio do cristalito;

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

λ= comprimento de onda da radiação;

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

θ= ângulo de Bragg (rad)

4.2.3.1 Difração de raios X *in situ*

As análises de DRX *in situ* foram realizadas usando um difratômetro (Huber) na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas. O comprimento de onda utilizado para cada análise foi de 1,5498 Å, entretanto, os resultados apresentados nesse trabalho foram convertidos para o mesmo comprimento de onda das análises *ex-situ* 1,5406 Å. O catalisador foi posicionado em um porta amostras dentro de um forno com aquecimento programável. Inicialmente, um difratograma de alta resolução, explorando a região de $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$, foi obtido a temperatura ambiente.

Na análise *in situ* das amostras, primeiramente realizou-se a redução do material utilizando 100 mL/min de 5% H₂/He como atmosfera redutora, com temperatura variando da ambiente (25 °C) até 750 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Nessa etapa foi explorada a região de $2\theta = 25^\circ - 50^\circ$, sendo coletado um total de 50 difratogramas. Após atingir 750 °C, o material foi mantido sob fluxo de H₂ por uma hora, ainda explorando a região de $2\theta = 25^\circ - 50^\circ$ e, ao término desse período, foi obtido um difratograma de alta resolução na região 2θ entre 20° e 70°. Após redução, a temperatura do reator foi aumentada para 850 °C em fluxo de He e ao atingir essa temperatura o fluxo de gases foi trocado para 15 mL/min de 20%CO₂/He e 15 mL/min de 20%CH₄/He, dando início à reação *in situ* sobre o material. A RSM *in situ* foi acompanhada por 2 horas, com difratogramas coletados na região de $2\theta = 25^\circ - 50^\circ$. Ao término desse período, foi obtido um difratograma de alta resolução a 850 °C na região $2\theta = 20^\circ$ a 80°.

4.2.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de FRX tem a capacidade de determinar a presença de elementos químicos de forma rápida, com baixo custo operacional e sem destruir a amostra. Ela não só permite identificar os elementos presentes (análise qualitativa), como também quantificar os elementos de interesse (análise quantitativa).

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

A fim de quantificar o erro dessa análise, foram realizados ensaios em triplicata com a amostra contendo 5% (m/m) de níquel sintetizado pelo método de sol-gel. Com estes resultados, a média (M) e o desvio padrão (DP) dos elementos La, Ce e Ni foram calculados pelas equações

13 e 14, respectivamente. Os resultados da análise, assim como a média e o desvio padrão estão apresentados no apêndice A.

$$M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (13)$$

$$DP = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - M)^2} \quad (14)$$

Em que:

N = número de dados da amostra;

x_i = valor da medida i ;

M = média dos valores;

DP = desvio padrão

4.2.5 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A técnica de redução a temperatura programada consiste basicamente na passagem de um gás redutor, normalmente H_2 diluído em gás inerte, pelo material precursor com um aumento programado de temperatura. A composição do gás na saída do reator é continuamente analisada a fim de registrar variação de composição, relacionada com a taxa de redução. Dependendo da facilidade de redução dos constituintes do precursor, pode-se observar um ou mais picos em temperaturas distintas, representando diferentes estados de oxidação, interação entre metal óxido e suporte e formação de ligas (SCHMAL, 2011).

Essa análise foi realizada no Laboratório de Catálise do Instituto de Química de São Carlos, em um equipamento Micromeritics, modelo ChemiSorb 2750 com detector de condutividade térmica. Para a análise, utilizou-se aproximadamente 100 mg do material precursor e fluxo de 25 mL/minuto de uma mistura 10% H_2/Ar , com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, até 850 °C.

A fim de quantificar o H_2 consumido durante a análise foi estabelecida uma curva padrão de calibração promovendo redução de Ag_2O , com o intuito de relacionar a área sob a curva de TPR com o número de moles de hidrogênio consumidos, uma vez que o Ag_2O apresenta 100% de redutibilidade.

A seguinte relação estequiométrica de redução foi considerada:



Dessa forma, através da área obtida sob a curva de TPR é possível calcular a quantidade de hidrogênio consumido pela seguinte equação:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{A_T \cdot n}{A_R} \quad (16)$$

Em que:

N_{H_2} = quantidade de mols de H_2 consumidos na redução da amostra;

A_T = área total obtida da curva de redução da amostra;

A_R = área total obtida da curva de redução do padrão Ag_2O ;

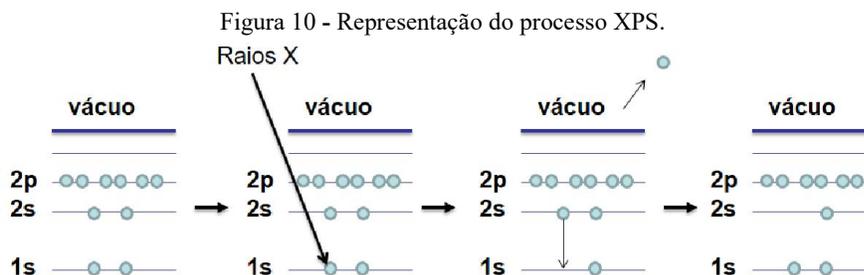
n = número de mols de H_2 consumido na redução do Ag_2O .

4.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X a pressão ambiente (APXPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), também conhecida como espectroscopia de elétrons para análise química (*electron spectroscopy for chemical analysis*, ESCA), é uma técnica que permite definir a composição elementar e/ou espécies presentes no exterior de 1 a 10 nm de qualquer substrato sólido (HEIDE, 2011). O princípio fundamental do XPS é baseado no efeito fotoelétrico (Figura 10): A energia transportada por um fóton de raios X ($h\nu$) é absorvida pelo átomo alvo, de modo que um elétron das camadas mais internas com energia de ligação (E_b) é ejetado com energia cinética (E_k) (NIEMANTSVERDIET; W., 2003):

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi \quad (17)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação excitante e φ é a função trabalho do espectrômetro na qual os níveis de Fermi da amostra e o analisador de elétrons estão alinhados (ROY; ARTIGLIA; VAN BOKHOVEN, 2018).

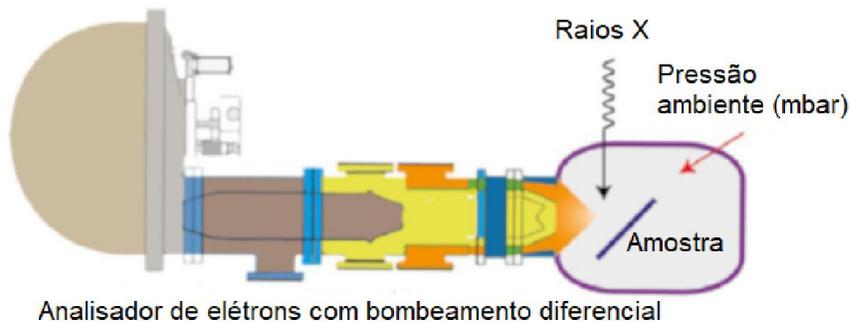


Os fótons são “pacotes” de energia sem massa (em repouso zero) e sem carga, e durante a interação entre fóton e elétron são aniquilados com a transferência completa de energia. Se a energia for suficiente, resultará na emissão de elétrons do átomo/ion e a energia cinética que permanece no elétron emitido é a quantidade medida (HEIDE, 2011). Em outras palavras, a técnica de XPS consiste em irradiar a superfície do material a ser analisado com um feixe de raios X e simultaneamente medir a energia cinética dos elétrons emitidos. Como pode ser observado pela lei fotoelétrica de Einstein (equação 17), a energia cinética medida vai depender da energia de excitação ($h\nu$) aplicada na amostra, assim como, da função trabalho do espectrômetro, os quais são valores conhecidos durante os experimentos. Além disso, a energia cinética é uma função da energia de ligação, que, por sua vez, é extremamente útil visto que é específica do elemento e fornece informações sobre a estrutura eletrônica dos elementos presentes na amostra (HEIDE, 2011).

A análise de XPS necessita de vácuo para permitir o funcionamento do analisador de elétrons, assim como impedir o espalhamento inelástico dos fotoelétrons. Estes também são fortemente dispersos por moléculas de gás, o que limita ainda mais a aplicação da técnica em sistemas que necessitam de maiores pressões. Nos últimos 40 anos houve um avanço científico significativo nessa caracterização, ampliando a aplicação de XPS em pressões mais altas e até em temperatura ambiente. Uma das maneiras de aprimorar a análise é utilizar estratégia de bombeamento diferencial, esquematizado na Figura 11, a qual pode superar a atenuação de elétrons por moléculas de gases. Além disso, a disponibilidade de fontes de altos fluxos de fótons e micro focadas (especialmente sincrotron), e analisadores de energia de elétrons aprimorados permitem adquirir bons sinais de fotoemissão, mesmo após a perda inelástica experimentada na presença de gases e até de líquidos. Essa técnica é conhecida como espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X a temperatura ambiente (*Ambiente pressure X-ray photoelectron spectroscopy*, APXPS) e pode ser considerada um intermédio entre as condições de pressão atmosférica e de ultra vácuo, sendo um grande passo para

representar as condições reais de processos catalíticos (ROY; ARTIGLIA; VAN BOKHOVEN, 2018; STARR et al., 2013).

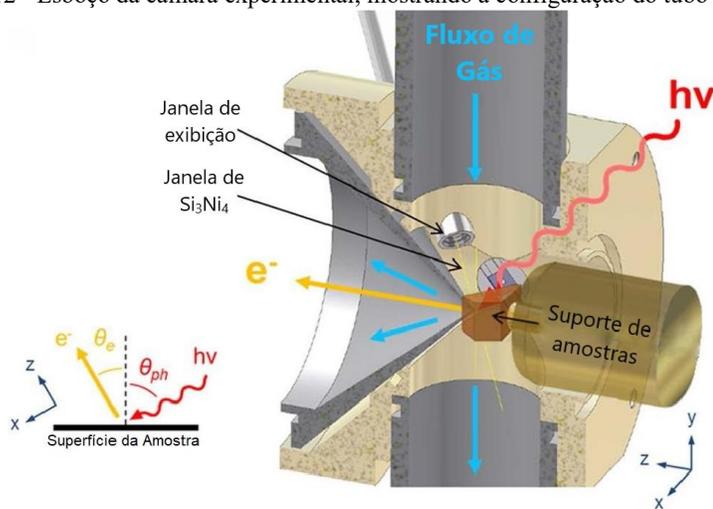
Figura 11 - Representação esquemática do analisador de elétrons com bombeamento diferencial.



Fonte: Adaptado de Roy, Artiglia e van Bokhoven (2018).

Os experimentos de XPS desse trabalho foram realizados na linha de luz de espectroscopia *in situ* X07DB do sincrotron Swiss Light Source (SLS). Foi utilizado um analisador de elétrons Scienta R400 HiPP-2 com bombeamento diferencial, representado na Figura 11, com estação final para interface gás-sólido a qual permite manipulação de amostras sólidas durante a dosagem de uma mistura gás/gás e/ou gás/vapor na faixa de mbar. Um esboço da câmara experimental está apresentado na Figura 12. Maiores detalhes da configuração experimental podem ser encontrados na referência Roy, Artiglia e van Bokhoven (2018).

Figura 12 - Esboço da câmara experimental, mostrando a configuração do tubo de fluxo.



Fonte: Adaptação de Artiglia et al. (2017)

As amostras foram diluídas em álcool isopropílico e deixadas em banho ultrassônico por dez minutos. Após esse período, a solução foi gotejada em placas de ouro, obtidas comercialmente, de maneira que, ao secar, formasse uma camada fina e bem dispersa do catalisador. Essa placa foi fixada na cabeça do manipulador através de cliques de cobre. A temperatura dos experimentos foi monitorada com um sensor Pt100, e a amostra foi aquecida por meio de um laser infravermelho, de potência ajustável (976nm, potência máxima de 25W), projetado na parte traseira do porta amostras. O porta amostras durante os experimentos foi posicionado com uma inclinação de 30° em relação à direção da superfície normal para detecção dos fotoelétrons.

Os estudos de redução dos materiais foram realizados à pressão de ~1 mbar, nos quais, primeiramente, o material foi disposto em atmosfera oxidante (O₂), em temperatura ambiente, e foram coletados espectros nas regiões Ce 3d, La 3d, Ni 2p, O 1s e C 1s, com energia de excitação de 1200 eV. Em seguida, o oxigênio foi trocado por H₂ puro e, nessa atmosfera, a amostra foi aquecida, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, até a temperatura previamente escolhida com auxílio da análise de TPR. Ao atingir essa temperatura, foram coletados espectros com energia de excitação de 700 eV e 1200 eV. Após a aquisição desses espectros, a temperatura foi elevada até o próximo patamar escolhido e, por conseguinte, coletados novamente. Isso se repetiu até 600 °C.

Os experimentos a 600 °C, utilizando diversas atmosferas reacionais, também foram realizados em pressões entre 0,5 a 1 mbar. Os experimentos foram realizados com os reagentes na composição estequiométrica, nessa sequência: 1) H₂; 2) CH₄ + CO₂; 3) CH₄ + N₂; 4) CH₄ + CO₂; 5) CO₂ + N₂; 6) CH₄ + CO₂; 7) CH₄ + CO₂ + H₂O, onde em cada uma dessas etapas foram coletados espectros com energia de excitação de 700 e 1200 eV. A pureza dos gases, composição das misturas reacionais e troca de mistura foram controladas usando informações obtidas com um espectrômetro de massa (QMS), localizado no segundo estágio do bombeamento diferencial do analisador de elétrons.

As regiões de espectros Ce 3d, La 3d, Ni 2p, O 1s e C 1s foram coletados com a energia de excitação de 1200 eV. No entanto, a fim de melhorar a sensibilidade e a resolução, e com isso o entendimento do mecanismo reacional, as regiões de espectros O 1s e C 1s também foram coletadas na energia de excitação de 700 eV e somente essas serão apresentadas nesse trabalho. O método de correção da energia de ligação normalmente envolve a utilização de “*adventitious carbon*” (C 1s) a 284,5-285 eV.(CZEKAJ et al., 2007; NIE; WANG; TAN, 2017; PAWELEC et al., 2007; STOCH; GABLANKOWSKA-KUKUCZ, 1991; SUTTHIUMPORN; KAWI, 2011; XU et al., 2018). Esse método, apesar de ser amplamente usado, na maioria das vezes

não fornece resultados precisos. Além disso, essa abordagem não deveria ser utilizada principalmente para investigações *in situ*, visto que depois de certo tratamentos a superfície da amostra pode não conter carbono relativo a contaminações (LI et al., 2019; SUNDING et al., 2011). Por essa razão, a energia de ligação dos espectros, coletados na energia de excitação de 1200 eV, foram corrigidos de modo que o satélite u''' do espectro de cério 3d fosse 916,7 eV. Para a energia de ligação dos espectros coletados com energia de excitação de 700 eV, a correção levou em consideração o satélite X''' do espectro de cério 4d em 122,7 eV. O espectro de cério 4d, devido à baixa resolução e à sobreposição de parte do espectro do cério com o do lantânio, não será apresentado nesse trabalho.

Em todos os espectros o “*background*” foi subtraído pela função de Shirley e os picos de fotoemissão foram deconvoluídos usando funções de forma Voigt. Esse tratamento foi realizado no software XPSPEAK41 e plotado no software IgorPro.

Após as deconvoluções dos 5 estados finais nos dois níveis degenerados do Ce 3d, a quantificação de Ce^{3+} e Ce^{4+} foi determinada através das equações 18 e 19, respectivamente, onde u^i e v^i são as áreas dos picos (ARTIGLIA et al., 2017).

$$\%Ce^{3+} = 100 \times \frac{u^0 + v^0 + u^I + v^I}{u^0 + v^0 + u + v + u^I + v^I + u^{II} + v^{II} + u^{III} + v^{III}} \quad (18)$$

$$\%Ce^{4+} = 100 \times \frac{u + v + u^{II} + v^{II} + u^{III} + v^{III}}{u^0 + v^0 + u + v + u^I + v^I + u^{II} + v^{II} + u^{III} + v^{III}} \quad (19)$$

4.2.7 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

Alguns dos principais usos da espectroscopia de absorção de raios X (XAS), mais especificamente na região de absorção próxima à borda (*X-ray Absorption Spectroscopy Near Edge*, XANES), são a obtenção de informações sobre o estado de oxidação do átomo fotoabsorvedor e o arranjo espacial dos átomos da sua vizinhança (NEVVILLE, 2014).

O princípio fundamental da análise de XAS consiste no bombardeamento de raios X com energia bem definida, em que alguns desses raios X são absorvidos por átomos da amostra, causando a excitação ou ejeção de elétrons localizados nos níveis mais próximos do caroço. As transições eletrônicas causadas pela absorção de energias menores que a de ligação são observadas na região de pré-borda. Já se a energia absorvida for suficiente para arrancar elétrons, o aumento de energia no espectro vai ser intenso, como um salto, sendo denominado como borda de absorção e é característico de cada elemento químico (CALVIN, 2013). A região

compreendendo a energia da borda até aproximadamente 50 eV acima da mesma é denominada de XANES. Essa região é caracterizada pela presença de estruturas de absorção bem definidas, as quais tem origem nos fenômenos de espalhamento múltiplo dos fotoelétrons nos átomos vizinhos (RIBEIRO et al., 2018).

Os experimentos de XANES foram realizados parte no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de luz D06A-DXAS, em Campinas, e parte no sincrotron Swiss Light Source (SLS) na linha de luz SuperXas – X10DA, na Suíça. Nos dois locais, foram realizados experimentos *in situ* na borda do Ni (8333 eV).

Nos experimentos realizados no LNLS, as amostras foram diluídas em nitreto de boro (100 mg de nitreto e 10 mg de catalisador) e as pastilhas foram preparadas pela prensagem desse material. As pastilhas foram então colocadas em um porta amostras e inseridas em um tubo de quartzo, equipado com janelas de kapton refrigeradas, que são transparentes aos raios X. A redução das amostras foi realizada da temperatura ambiente até 750 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em fluxo de 100 mL/min de 5% H_2 /He. A amostra permaneceu em 750 °C por uma hora, ainda sobre fluxo de H_2 . Além disso, nesses experimentos a absorção na borda do níquel foi coletada no modo de detecção por transmissão.

Já os experimentos realizados no SLS tiveram uma abordagem diferente. As análises foram realizadas utilizando um sistema de escaneamento rápido (QEXAFS). Ademais, foram utilizados reatores capilares de quartzo de 1 mm de diâmetro e espessura das paredes de 0,01 mm, sendo os catalisadores (~5 mg) dispostos entre duas camadas de lã de quartzo. Nesses experimentos a absorção na borda do níquel foi coletada no modo de detecção por fluorescência. As reduções das amostras foram realizadas da temperatura ambiente até 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em fluxo de 10 mL/min de 10% H_2 /He. As amostras permaneceram nessas condições por uma hora e, em seguida, foram realizados experimentos em diversas atmosferas reacionais, similarmente aos conduzidos na análise de APXPS. Nos experimentos foram utilizados 10 mL/min de 5% CO_2 /He e 5mL de 10% CH_4 /He, sendo realizados continuamente, nessa sequência: 1) H_2 ; 2) $CH_4 + CO_2$; 3) CH_4 ; 4) $CH_4 + CO_2$; 5) CO_2 .

Os dados de XANES desse trabalho foram tratados utilizando o software Athena e ProXAS-GUI.

4.3 ENSAIOS CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Catálise do Instituto de Química de São Carlos - USP, utilizando reator tubular de leito fixo de quartzo contendo lã de quartzo como suporte do leito catalítico.

Em todos os ensaios foram utilizados 100 mg de precursor, com granulometria entre 100 e 60 Mesh. Antes do início de cada teste, foram medidas e controladas as vazões de cada componente puro e então realizado o “ensaio em branco” que nada mais é que a passagem da mistura de gases por um “*by-pass*” ao reator, a fim de se obter a resposta do cromatógrafo para aquela alimentação de gases.

Em seguida, os catalisadores foram reduzidos *in situ* numa atmosfera de H₂. A redução foi realizada aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 750 °C em fluxo de 30 mL/min de H₂, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo por uma hora após atingir a temperatura de redução.

4.3.1 Ensaios Catalíticos com Patamares de Temperatura

A fim de avaliar a atividade catalítica, os compostos foram submetidos a ensaios em diferentes patamares de temperatura.

Para isso, logo após o período de redução como descrito anteriormente, o reator foi preenchido com H₂, fechando-se as válvulas localizadas na saída e posteriormente na entrada do reator. Em seguida, a temperatura foi ajustada para 600 °C. Ao chegar nessa temperatura, as válvulas foram abertas e a mistura de gases da alimentação, sendo 15 mL/min de CO₂ e 15 mL/min de CH₄, foi admitida ao reator. Ao coletar cromatogramas suficientes nessa temperatura, ou seja, quando ao menos dois destes foram nitidamente similares, a temperatura foi ajustada para o próximo patamar estudado. Esse procedimento foi repetido para todas as temperaturas estudadas. Com base em resultados anteriores, foi utilizada uma faixa de temperatura de 600 a 900 °C, com intervalos de 50 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As conversões de CO₂ e CH₄ foram calculadas pelas equações 20 e 21, respectivamente:

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,0} - F_{CO_2}}{F_{CO_2,0}} \times 100\% \quad (20)$$

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,0} - F_{CH_4}}{F_{CH_4,0}} \times 100\% \quad (21)$$

A razão entre H₂/CO foi calculada pela equação 22:

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{F_{H_2}}{F_{CO}} \quad (22)$$

O rendimento em relação ao CO, pela equação 23:

$$R_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4,0} + F_{CO_2,0}} \times 100\% \quad (23)$$

O rendimento em relação ao H₂, pela equação 24:

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CH_4,0}} \times 0,5 \times 100\% \quad (24)$$

Em que:

F_{CO₂,0} = vazão molar de CO₂ que entra no reator;

F_{CO₂} = vazão molar de CO₂ que sai do reator;

F_{CH₄,0} = vazão molar de CH₄ que entra no reator;

F_{CH₄} = vazão molar de CH₄ que sai do reator;

F_{H₂} = vazão molar de H₂ que sai do reator;

F_{CO} = vazão molar de CO que sai do reator;

4.3.2 Ensaios Catalíticos de Estabilidade de Curta Duração

A fim de avaliar a estabilidade dos catalisadores, as amostras contendo 5% (m/m) de níquel foram submetidas a ensaios em temperatura constante a 850 °C e pressão atmosférica, durante 8 horas. Nessa mesma temperatura, as amostras com diferentes teores de níquel sintetizadas pelo método de sol-gel foram submetidas a ensaios de 6 horas. Além destes experimentos, as amostras contendo 5% (m/m) de níquel sintetizadas pelos métodos hidrotérmico e Pechini modificado foram submetidos a ensaios em temperatura constante a 600 °C, a pressão atmosférica, durante 5 horas e 30 minutos.

O procedimento experimental foi idêntico ao realizado nos ensaios catalíticos em patamares de temperatura, onde os catalisadores foram reduzidos *in situ* em fluxo de 30 mL/min de H₂, com taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 750 °C para os ensaios a 850 °C e até 600 °C para os ensaios nessa temperatura, permanecendo por uma hora após atingir os patamares de temperatura. Após esse período, o reator foi preenchido com H₂,

fechando-se as válvulas localizadas na saída e posteriormente na entrada do reator. Em seguida, a temperatura foi ajustada para o valor escolhido para o ensaio (600 ou 850 °C). Ao chegar nessa temperatura, as válvulas foram abertas e a mistura de gases da alimentação, sendo 15 mL/min de CO₂ e 15 mL/min de CH₄, começou a fluir pelo reator.

As conversões de CO₂ e CH₄, a razão H₂/CO e os rendimentos em relação ao CO e a H₂ foram calculados pelas equações já apresentadas acima, 20, 21, 22, 23 e 24, respectivamente.

4.3.3 Análise da Composição dos Efluentes

Para análise dos gases efluentes do reator utilizou-se um cromatógrafo VARIAN CP 3800, conectado a um computador para aquisição de dados. Esse cromatógrafo possui dois detectores de condutividade térmica e opera com gases de arraste He e N₂. O sistema analítico que usa N₂ como gás de arraste utiliza uma coluna PORAPAK N para identificar o H₂ dentre os gases analisados. Já o que usa He como gás de arraste, utiliza para a separação dos gases uma coluna PORAPAK N e uma coluna molecular 13X posicionadas em série, identificando CO₂, O₂, N₂, CH₄, CO e C₂H₄.

A partir do cromatograma, determinando-se as áreas sob cada um dos picos correspondentes aos gases efluentes do reator, foi possível calcular as frações molares de cada composto. A fração molar do composto “i” é dada por:

$$y_i = Fator_i \times A_i \quad (25)$$

Em que:

y_i = fração molar (volumétrica) do composto i;

$Fator_i$ = fator de resposta térmica do composto i, obtido por meio de calibração prévia do equipamento;

A_i = área no cromatograma do pico correspondente ao composto i.

Uma vez conhecidas as frações molares de cada gás na corrente efluente do reator e também a vazão volumétrica desta medida através de fluxímetro de bolha, foram calculadas as vazões molares de cada componente. Para isso foi utilizada a equação 26, considerando os efluentes como uma mistura de gases ideais.

$$F_i = y_i \frac{P \times Q}{R \times T} \quad (26)$$

Em que:

F_i = vazão molar do componente i ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$);

y_i = fração molar (volumétrica) do componente i ;

P = pressão absoluta do sistema (Pa);

Q = vazão volumétrica ($\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$);

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse trabalho realizou-se um estudo pioneiro e sistemático da aplicação dos métodos hidrotérmico, sol-gel, Pechini modificado e coprecipitação na obtenção de catalisadores com combinação de óxidos mistos do tipo pirocloro e perovskita, no qual vários parâmetros dessas sínteses foram modificados a fim de estudar a influência destes na obtenção dos materiais desejados.

A Tabela 3 apresenta a nomenclatura representativa de todos os catalisadores sintetizados. Por ela é possível identificar facilmente o método de síntese utilizado, a quantidade nominal mássica de níquel, a estrutura na qual a síntese foi baseada, e as características específicas de preparação de cada catalisador.

Tabela 3 - Resumo dos catalisadores sintetizados.

Nomenclatura	Método	Ni (% massa)	Observação
CP	Co-precipitação	0	Agente precipitante NaCO ₃
CP1_NH₄OH	Co-precipitação	1	Agente precipitante NH ₄ OH Estrutura La ₂ Ce _{2-x} Ni _{0,5x} O ₇
CP1_NaCO₃	Co-precipitação	1	Agente precipitante NaCO ₃ Estrutura La ₂ Ce _{2-x} Ni _{0,5x} O ₇
CP5	Co-precipitação	5	Agente precipitante NaCO ₃ Estrutura La ₂ Ce _{2-x} Ni _x O ₇
HT	Hidrotérmico	0	Agente precipitante NaCO ₃
HT1_NH₄OH	Hidrotérmico	1	Agente precipitante NH ₄ OH Estrutura La ₂ Ce _{2-x} Ni _{0,5x} O ₇
HT1_NaCO₃	Hidrotérmico	1	Agente precipitante NaCO ₃ Estrutura La ₂ Ce _{2-x} Ni _{0,5x} O ₇
HT5	Hidrotérmico	5	Agente precipitante NaCO ₃ Estrutura La ₂ Ce _{2-x} Ni _x O ₇
SG	Sol-gel	0	-
SG1	Sol-gel	1	Estrutura La ₂ Ce _{2-x} Ni _x O ₇
SG2	Sol-gel	2	Estrutura La ₂ Ce _{2-x} Ni _x O ₇
SG3	Sol-gel	3	Estrutura La ₂ Ce _{2-x} Ni _x O ₇
SG4	Sol-gel	4	Estrutura La ₂ Ce _{2-x} Ni _x O ₇
SG5	Sol-gel	5	Estrutura La ₂ Ce _{2-x} Ni _x O ₇

PM	Pechini modificado	0	-
PM1	Pechini modificado	1	Estrutura $\text{La}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ni}_{0,5x}\text{O}_7$
PM5	Pechini modificado	5	Estrutura $\text{La}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$

Obs.: Apesar da quantidade de Ni comparada no trabalho estar em base mássica, x representa a variação molar dos elementos na estrutura.

5.1 INFLUÊNCIA DO AGENTE PRECIPITANTE NOS MÉTODOS DE COPRECIPITAÇÃO E HIDROTÉRMICO

Inicialmente, seguindo a metodologia descrita por Ma et al. (2016), Cheng et al. (2009) e Tian et al. (2015), utilizou-se hidróxido de amônio (NH_4OH) como agente precipitante nos métodos de coprecipitação e hidrotérmico. Entretanto, na etapa de lavagem/centrifugação da amostra sintetizada pelo método hidrotérmico, notou-se que o sobrenadante apresentava coloração verde, indicando que uma parte do níquel não havia precipitado. Após confirmação, através da análise de FRX, de que o agente precipitante NH_4OH não conseguiu promover a precipitação total de compostos contendo os 3 metais utilizados, realizou-se as sínteses utilizando carbonato de sódio (NaCO_3). Esse agente precipitante foi escolhido pois já foi utilizado em trabalhos anteriores do grupo para precipitar LaNiO_3 . (LIMA; ASSAF, 2002)

5.1.1 Quantificação dos Elementos Presentes nas Amostras por Fluorescência de Raios X

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos pela técnica de FRX usando como base de cálculo o composto $\text{La}_2\text{Ce}_{1,77}\text{Ni}_{0,23}\text{O}_7$, o qual permitiu determinar os teores dos elementos presentes nos precursores.

Através desses resultados, confirmou-se que na síntese hidrotérmica, utilizando NH_4OH como agente precipitante, não só o níquel como grande parte do lantânio foi perdido na etapa de lavagem. Também na síntese por coprecipitação, utilizando NH_4OH como agente precipitante, a quantidade de níquel detectada foi muito pequena, o que mostra que o uso deste agente precipitante NH_4OH não levou à formação dos compostos desejados.

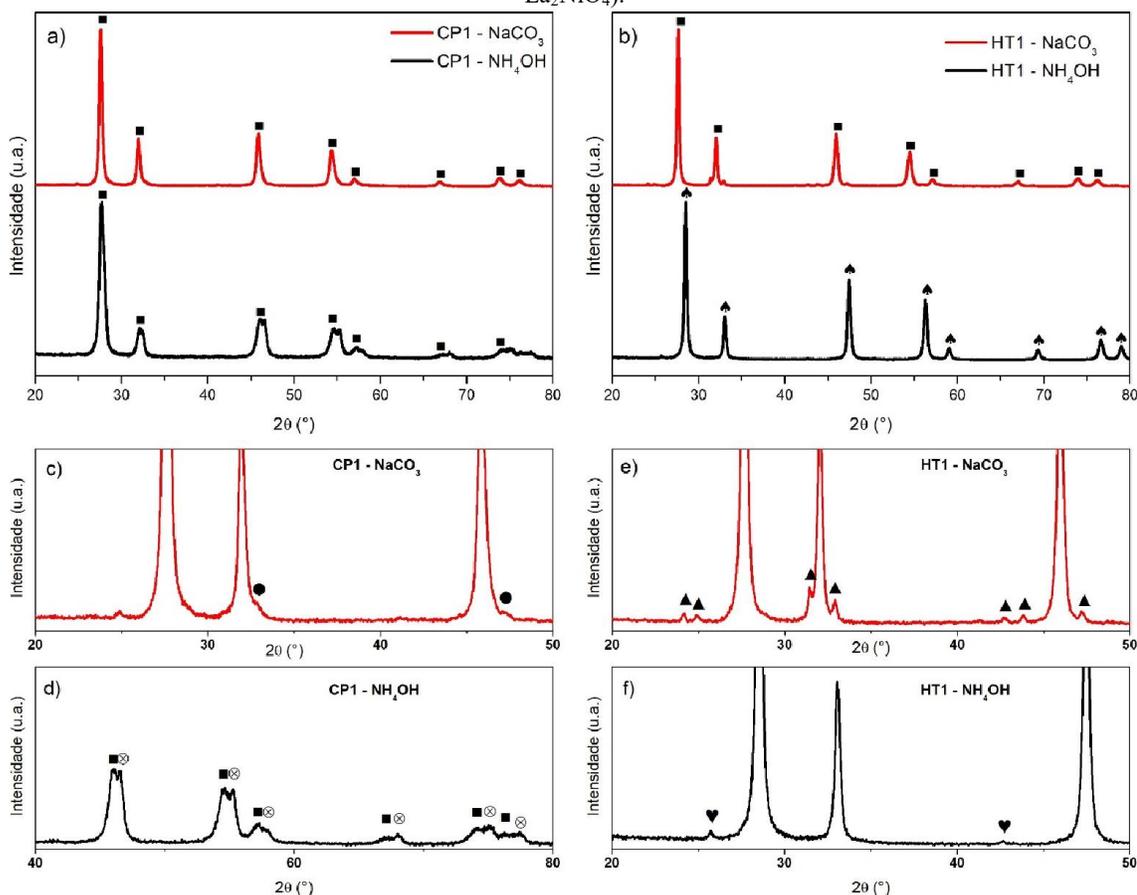
Tabela 4 - Teor mássico dos metais nos catalisadores $\text{CP1_NH}_4\text{OH}$ e $\text{HT1_NH}_4\text{OH}$, determinados por FRX.

	La (%)	Ce (%)	Ni (%)	O (%)
Nominal	43,5	38,8	1	16,7
CP1_NH₄OH	37,9	45,3	0,1	16,7
HT1_NH₄OH	9,8	73,5	0	16,7

5.1.2 Estruturas Avaliadas por Difração de Raios X

Na Figura 13 são mostrados os difratogramas de raios X em função do ângulo de reflexão (2θ) dos precursores sintetizados pelos métodos de coprecipitação (a) e hidrotérmico (b).

Figura 13 - Difração de raios X dos compostos preparados pelos métodos de coprecipitação (a) e hidrotérmico (b) e suas ampliações (c), (d), (e) e (f). (■ $La_2Ce_2O_{7-\delta}$); (⊗ $CeH_{2.53}$); (● $LaNiO_3$); (◆ CeO_2); (♥ LaC_2); (▲ La_2NiO_4).



Na Figura 13-d tem-se a ampliação do difratograma CP1_ NH_4OH (Figura 13-a) na faixa de 40 a 80 (2θ) onde é observado a existência de dois picos de difração quase sobrepostos em cada uma das posições 2θ . Pode-se constatar que essa amostra possui tanto a fase $La_2Ce_2O_{7-\delta}$ quanto a fase $CeH_{2.53}$. Na Figura 13-c observa-se que no precursor sintetizado com $NaCO_3$ como agente precursor, formou-se majoritariamente $La_2Ce_2O_{7-\delta}$. Ademais, picos de difração relativos à perovskita $LaNiO_3$ foram detectados, entretanto, estes apresentam intensidades relativas bem baixas.

O precursor sintetizado pelo método hidrotérmico, utilizando NH_4OH , forma praticamente só óxido de cério (CeO_2) (Figura 13-b). Apenas picos de difração muito pouco intensos de carbonato de lantânio foram detectados, como pode-se observar na Figura 13-f. Com isso, pode-se pressupor que os 10% de lantânio, encontrados pela técnica de FRX, estão parte na forma de carbonato de lantânio e parte inseridos na matriz do óxido de cério.

À medida que se utiliza NaCO_3 como agente precipitante na síntese pelo método hidrotérmico, forma-se mais claramente a fase perovskita La_2NiO_4 , como pode-se observar na Figura 13-e. Com isso, pode-se concluir que com NaCO_3 foi possível promover a precipitação de compostos contendo todos os elementos químicos presentes na fase aquosa, inclusive Ni. Por isso, todas as novas sínteses por coprecipitação e hidrotérmica deste trabalho foram realizadas com este agente precipitante.

5.2 INFLUÊNCIA DAS QUANTIDADES DE ÁCIDO CÍTRICO E ETILENO GLICOL NO MÉTODO DE PECHINI MODIFICADO

O objetivo principal desses experimentos foi verificar a influência das quantidades de ácido cítrico e de etileno glicol na formação de fases formadas.

5.2.1 Estruturas Avaliadas Por Difração De Raios X

As Figuras 14 e 15 mostram os difratogramas dos precursores contendo 5% de Ni (m/m), obtidos utilizando diferentes razões molares entre ácido cítrico e cátions metálicos e diferentes razões molares entre ácido cítrico e etileno glicol, respectivamente.

A partir da Figura 14 a e b é possível constatar que o aumento na razão molar entre ácido cítrico e cátions metálicos de 1:1 para 1:0,6, resultou em um aumento da intensidade relativa da fase perovskita LaNiO_3 . Em outras palavras, o excesso de ácido cítrico na síntese de Pechini modificado levou a um aumento da quantidade de LaNiO_3 . Em contrapartida, a diminuição de 1,2:1 para 2:1 da razão molar entre ácido cítrico e cátions metálicos na síntese (Figura 14 c e d), não modificou a intensidade aos picos referentes a esta perovskita.

Em relação à quantidade de etileno glicol utilizado durante a síntese de Pechini modificado, pode-se notar na Figura 15 que tanto a diminuição da razão molar de 1,2:1 para 0,5:1, quanto o aumento de 1,2:1 para 1:0,5 da razão entre etileno glicol e ácido cítrico não afetou significativamente a quantidade da fase LaNiO_3 nem a sua cristalinidade.

Figura 14 - Difração de raios X do precursor sintetizado com razão molar entre ácido cítrico e metais de: 1:1 e 1:0,6 (a) e sua ampliação (b); e 1:1 e 2:1 (c) e sua ampliação (d). (■ $La_2Ce_2O_{7-\delta}$); (● $LaNiO_3$).

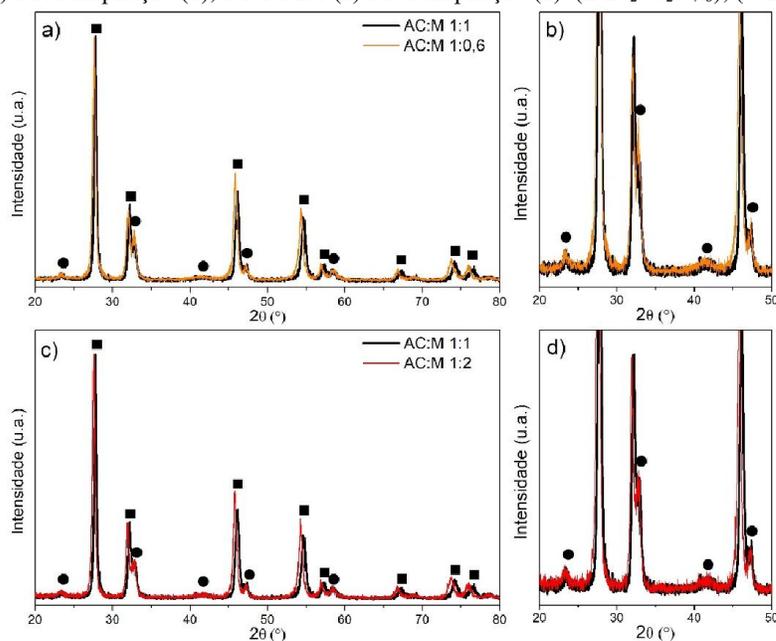
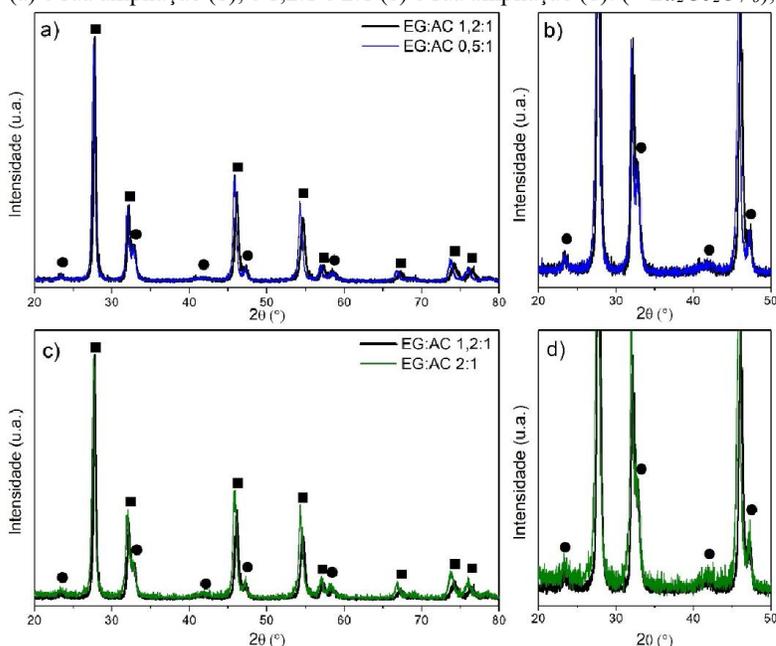


Figura 15 - Difração de raios X do precursor sintetizado com razão molar entre etileno glicol e ácido cítrico de: 1,2:1 e 0,5:1 (a) e sua ampliação (b); e 1,2:1 e 2:1 (c) e sua ampliação (d). (■ $La_2Ce_2O_{7-\delta}$); (● $LaNiO_3$).



Em vista disso, pode-se concluir que nenhuma das modificações entre as razões tanto de ácido cítrico e cátions metálicos quanto de etileno glicol e ácido cítrico provocaram a diminuição da formação da fase $LaNiO_3$. Pelo contrário, o aumento da razão entre ácido cítrico

e cátions metálicos levou ao aumento da intensidade relativa dos picos relativos a esta perovskita, ou seja, provavelmente levou ao aumento da quantidade deste composto.

5.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO

Segundo Ryan e colaboradores (2003), em altas temperaturas de calcinação os íons lantânio aparentam migrar para a superfície do material que, portanto, se apresentariam como fases mais ricas em lantânio. No entanto, ao contrário do que se poderia esperar, os mesmos autores observaram uma separação de fases muito maior a temperaturas ainda mais baixas. Isso sugere que uma calcinação mais agressiva dificultaria a segregação do lantânio.

Com o intuito de avaliar a influência da temperatura de calcinação na formação de fases perovskita durante as sínteses, foram realizados estudos envolvendo calcinações em diferentes temperaturas e a diferentes taxas de aquecimento, utilizando as amostras PM1, PM5 e SG5.

5.3.1 Estruturas Avaliadas por Difração de Raios X

A Figura 16 a e b mostram as difrações de raios X do precursor PM1 calcinado em temperaturas de 900 a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e mantidos nestes patamares de temperatura por 5 horas. Nas quatro temperaturas verificadas, observou-se a formação da fase $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$.

O precursor PM1 calcinado a 900 °C, praticamente não apresentou formação de fases do tipo perovskita. Quando calcinado a 1000 °C, este precursor apresentou pequenos picos de difração característicos da fase LaNiO_3 . No momento em que foi calcinado a 1100 °C e a 1200 °C, observou-se a formação não só de LaNiO_3 , como também da perovskita La_2NiO_4 . Além disso, não há diferenças significativas nas intensidades relativas destas perovskitas, nas duas temperaturas. Isso sugere que a partir de 1100 °C a temperatura de calcinação não mais influencia fortemente na natureza da perovskita formada.

Figura 16 - Difração de raios X do precursor PM1 calcinado em diferentes temperaturas (a) e suas ampliações (b). (■ $La_2Ce_2O_{7-\delta}$); (● $LaNiO_3$); (▲ La_2NiO_4).

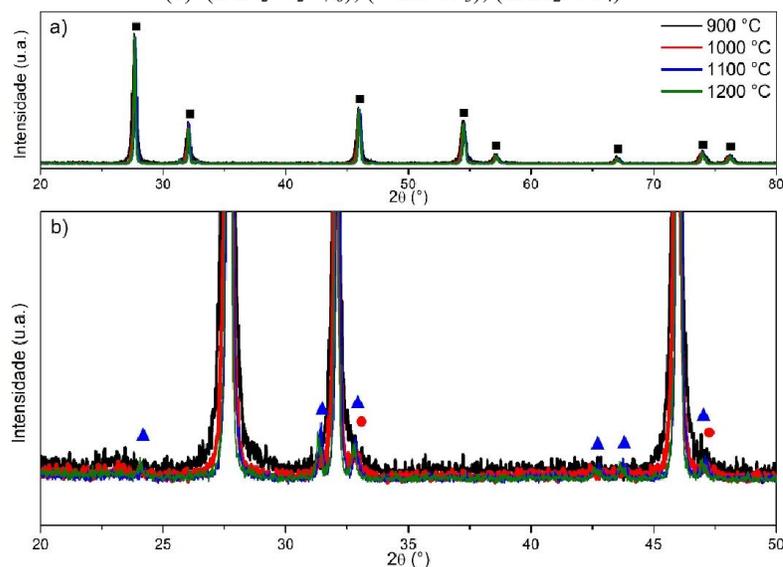
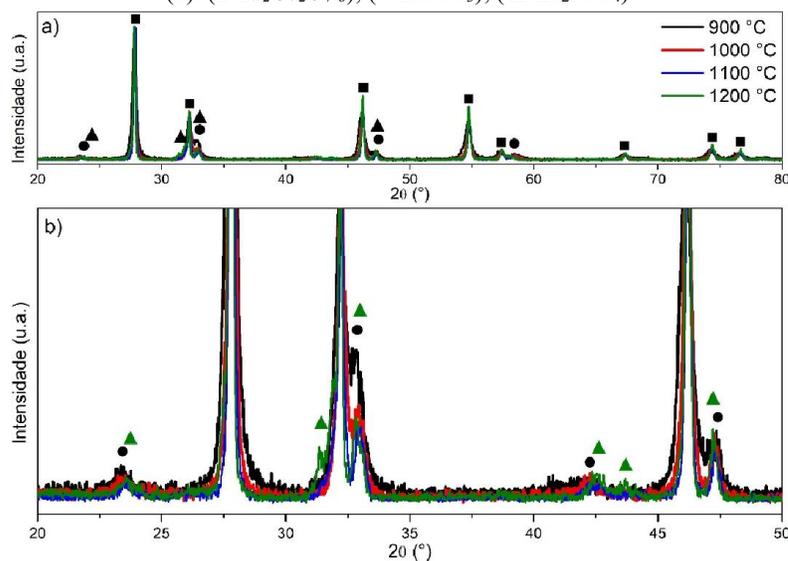


Figura 17 - Difração de raios X do precursor PM5 calcinado em diferentes temperaturas (a) e suas ampliações (b). (■ $La_2Ce_2O_{7-\delta}$); (● $LaNiO_3$); (▲ La_2NiO_4).

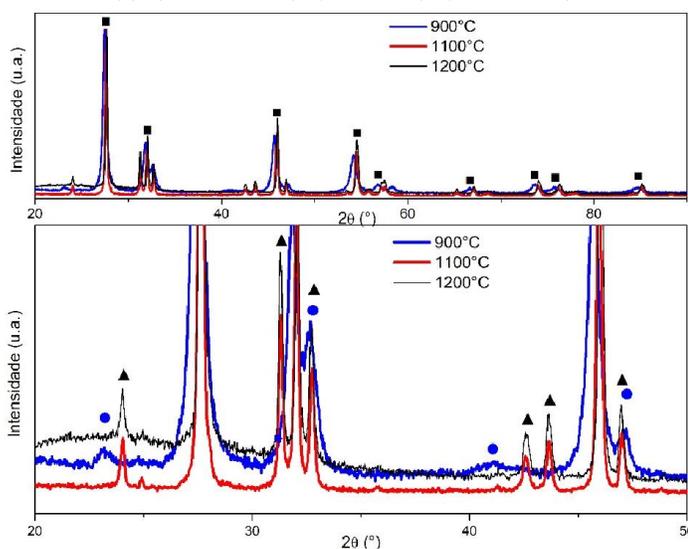


As Figura 17 a e b mostram os difratogramas de raios X do precursor PM5 calcinado em temperaturas de 900 a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 5 horas. Nas quatro temperaturas verificadas, observou-se a formação da fase $La_2Ce_2O_{7-\delta}$. Além disso, em todas as temperaturas ocorreu a formação da perovskita $LaNiO_3$. Pode-se observar também que a intensidade relativa da fase $LaNiO_3$ do precursor calcinado a 1000 °C diminuiu consideravelmente quando comparado ao calcinado a 900 °C. Isso sugere que condições mais

agressivas de calcinação restringem a quantidade de lantânio segregado, confirmando as observações de Ryan e colaboradores (2003).

À medida que o precursor foi calcinado a 1100 e 1200 °C, pode-se notar a presença não só de LaNiO_3 como também da fase La_2NiO_4 . Do mesmo modo que o precursor PM1 calcinado a 1100 °C e 1200 °C, o precursor PM5 não apresenta diferenças significativas nas intensidades relativas das fases perovskita nas duas temperaturas, corroborando com a observação que entre 1100 °C e 1200 °C a temperatura de calcinação não exerce influência significativa na natureza da perovskitas obtidas por esse método de síntese.

Figura 18 - Difração de raios X do precursor SG5 calcinado em diferentes temperaturas (a) e suas ampliações (b). (■ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$); (● LaNiO_3); (▲ La_2NiO_4).



As Figura 18 a e b mostram as difrações de raios X do precursor SG5 calcinados em temperaturas de 900 a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e duração de patamar de 5 horas. Nas três temperaturas verificadas, observou-se a formação da fase $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$.

No precursor SG5 calcinado a 900 °C, além da fase $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$ ocorreu formação apenas da fase perovskita LaNiO_3 . À medida que o precursor foi calcinado a 1100 e 1200 °C pôde-se notar a formação da perovskita La_2NiO_4 . Ao contrário do precursor contendo 5% de Ni sintetizado pelo método de Pechini modificado (PM5), o aumento da temperatura de calcinação de 1100 °C para 1200 °C levou a um aumento significativo da intensidade relativa das perovskitas.

As Figuras 19 e 20 exibem os difratogramas dos precursores PM1 e PM5, respectivamente, calcinados a 900 °C (a, b) e a 1000 °C (c, d) com taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min. Verifica-se que em todas as condições comparadas, alterando a taxa de

aquecimento de 5, 10 para 20 °C/min, não houve modificações significativas em nenhum dos resultados observados.

Figura 19 - Difração de raios X da amostra PM1 calcinada a: 900 °C com taxa de aquecimento de 10 e 20 °C/min (a) e sua ampliação (b); 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 e 20 °C/min (c) e sua ampliação (d). (■ $La_2Ce_2O_{7-\delta}$); (● $LaNiO_3$).

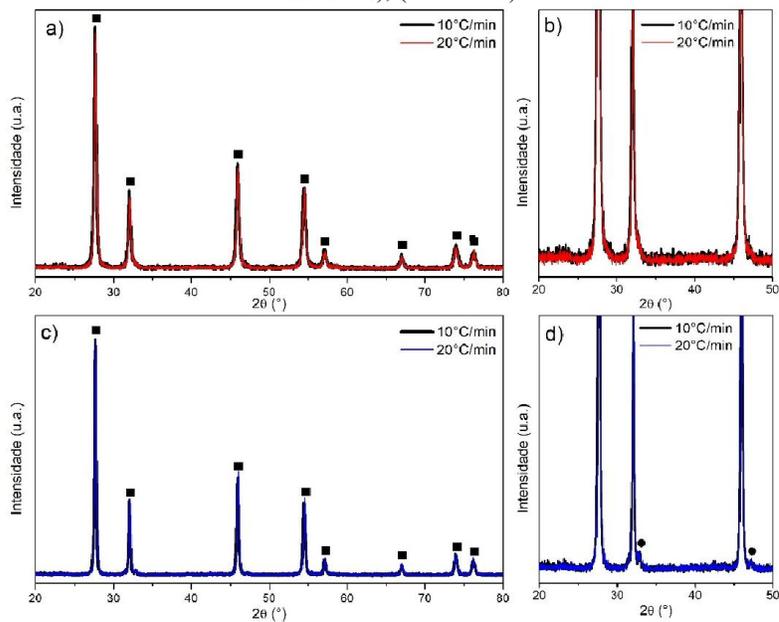
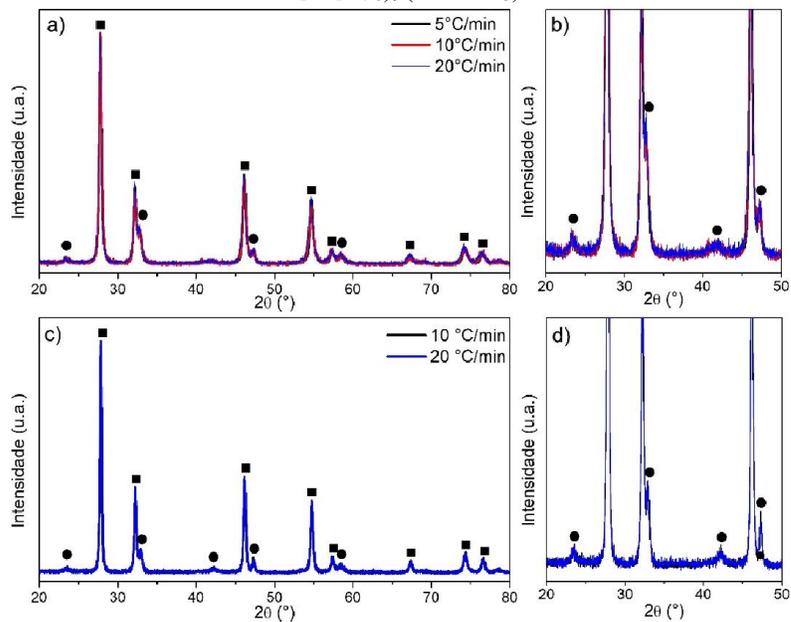


Figura 20 - Difração de raios X da amostra PM5 calcinada a: 900 °C com taxa de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min (a) e sua ampliação (b); 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 e 20 °C/min (c) e sua ampliação (d). (■ $La_2Ce_2O_{7-\delta}$); (● $LaNiO_3$).



Pode-se concluir, a partir do estudo do efeito da temperatura na formação de fases que, de maneira geral, a calcinação em 1000 °C além da fase $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7.8}$ observada em todas condições, levou à formação apenas da perovskita LaNiO_3 e a partir dessa temperatura os materiais tendem a formar também uma perovskita mais rica em lantânio (La_2NiO_4). Além disso, o aumento da temperatura leva à diminuição da intensidade relativa da perovskita LaNiO_3 . Visto que a intensidade relativa está relacionada com a quantidade de perovskita formada, pode-se dizer que o aumento da temperatura leva à diminuição da quantidade de LaNiO_3 ; entretanto a partir de 1000 °C o aumento adicional na temperatura leva também à formação da perovskita La_2NiO_4 .

5.4 INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SÍNTESE

A fim de avaliar a influência dos métodos de síntese nas características físicas e químicas que cada método confere ao catalisador, foram sintetizados precursores com 5% em massa de níquel pelos métodos de coprecipitação (CP5), hidrotérmico (HT5), Pechini modificado (PM5) e sol-gel (SG5). Na síntese dos compostos pelos métodos de coprecipitação e hidrotérmico utilizou-se carbonato de sódio como agente precipitante. Já no método de Pechini modificado foram utilizadas razões molares entre ácido cítrico e cátions metálicos de 1:1 e entre etileno glicol e ácido cítrico de 1,2:1. Ademais, todos os materiais foram calcinados a 900 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 5 horas; além disso, foi considerada a mesma estrutura molecular inicial para a realização das sínteses, $\text{La}_2\text{Ce}_{1,46}\text{Ni}_{0,54}\text{O}_7$.

5.4.1 Quantificação por Fluorescência de Raios X

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos pela técnica de FRX, a qual permitiu quantificar os teores dos metais presentes nas amostras. Para definição dos valores de cada elemento presente na amostra, foi considerada como base a composição nominal $\text{La}_2\text{Ce}_{1,46}\text{Ni}_{0,54}\text{O}_7$, sendo esta composição molar referente a 5% em massa de níquel nos catalisadores.

Pode-se observar que, no geral, os resultados experimentais apresentam boa concordância com os valores nominais. Apesar disso, ao focar no metal níquel pode-se notar que os valores foram um pouco inferiores ao esperado, em todas as amostras. Por isso, é importante citar que essa análise não determina a quantidade de oxigênio presente na amostra. Uma vez que nesse cálculo foi utilizado a composição teórica $\text{La}_2\text{Ce}_{1,46}\text{Ni}_{0,54}\text{O}_7$ e não a real, a

princípio desconhecida, variações nas quantidades de oxigênio podem levar a valores ligeiramente diferentes das quantidades mássicas reais.

Tabela 5 - Teor mássico de metais, determinados por FRX.

	La (%)	Ce (%)	Ni (%)	O (%)
Nominal				
La₂Ce_{1,46}Ni_{0,54}O₇	44,4	32,7	5	17,9
SG5	43,8	33,5	4,8	17,9
PM5	43,6	33,9	4,7	17,8
HT5	43,6	33,9	4,7	17,8
CP5	43,8	34,2	4,2	17,8

5.4.2 Determinação de Propriedades Texturais

Na Figura 21 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção dos suportes óxidos CP, SG e HT obtidos após calcinação dos precursores preparados pelos diferentes métodos empregados neste trabalho .

Segundo a classificação da IUPAC baseada em Brunauer (1945), todos os suportes evidenciam isotermas do tipo III, visto que em todas isotermas a constante de Brunauer foi menor que 1. Esse tipo de isoterma descreve a adsorção em materiais macroporosos e não porosos, com interação entre adsorvente-adsorbato mais fraca que a interação entre adsorbato-adsorbato. Segundo Rouquerol e colaboradores, a equação de BET não é apropriada para aplicação em isotermas do tipo III, visto que a adsorção ocorre em multicamadas sem que ocorra a formação completa da primeira camada (ROUQUEROL et al., 2012).

Apesar da falta de precisão no cálculo da área superficial destes materiais pelo método BET, a adsorção de nitrogênio pode ser considerada como o primeiro passo na caracterização de sólidos micro e mesoporosos. Em vista disso, as áreas específicas foram obtidas através de adsorção física de nitrogênio e estão apresentadas na Tabela 6. Os baixos valores encontrados para todos os suportes e catalisadores refletem a alta temperatura de calcinação necessária para a formação dos materiais. Baixos valores de área específica destes materiais são repetidamente encontrados na literatura (ABDELSAYED et al., 2013; GAUR; HAYNES; SPIVEY, 2011; PENG et al., 2015; WENG; WANG; LEE, 2013).

O material sem níquel, sintetizado pelo método de Pechini modificado, assim como os materiais contendo 5% (m/m) de níquel sintetizados pelos métodos de Pechini modificado, sol-

gel e coprecipitação apresentaram área superficial abaixo do limite de detecção do equipamento ($2 \text{ m}^2/\text{g}$). Esses materiais podem ser considerados como sólidos praticamente não porosos ou apenas com macroporos, sendo a área definida apenas pela superfície externa, sem expressiva contribuição de paredes de poros, o que resulta em valores muito pequenos. Ademais, apesar da área superficial do material sem níquel sintetizado pelo método hidrotérmico já ser baixa ($10 \text{ m}^2/\text{g}$), a adição de níquel implicou em decréscimo adicional ($4 \text{ m}^2/\text{g}$).

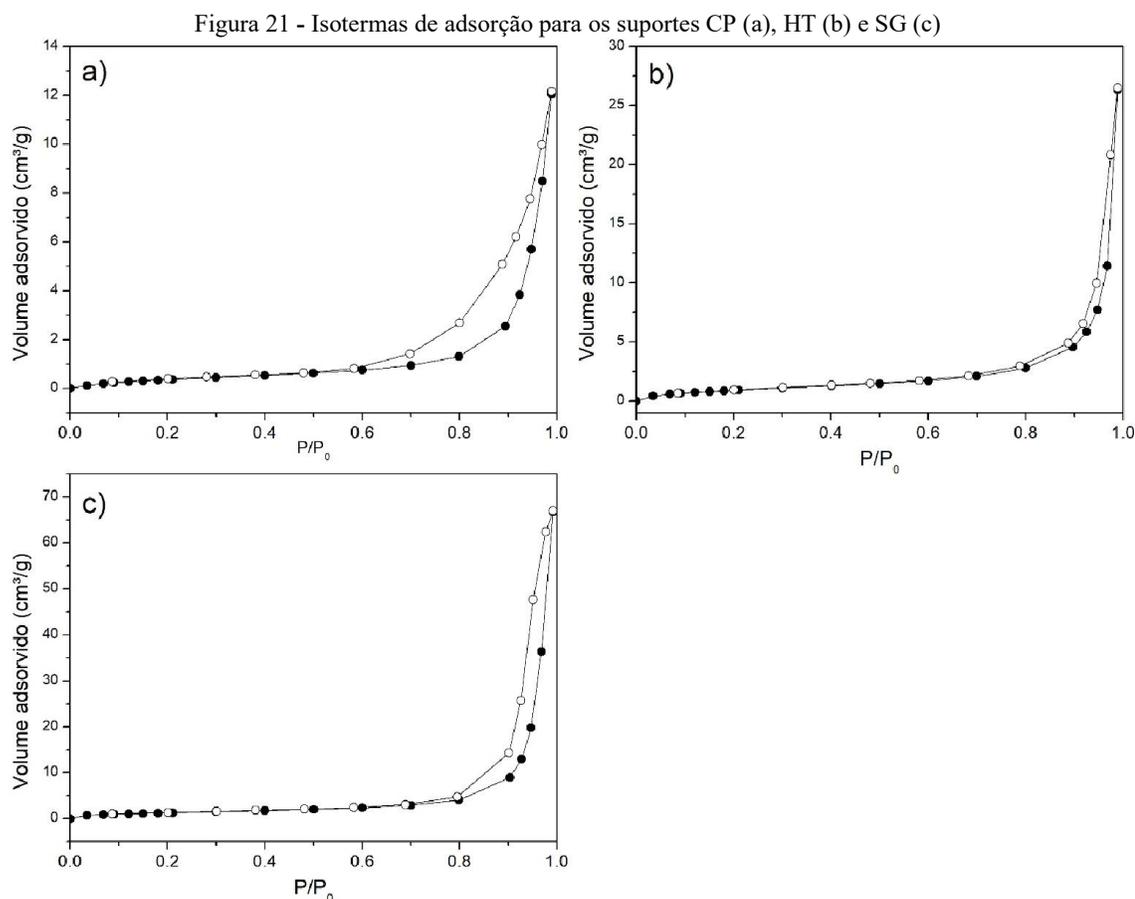


Tabela 6 - Área específica dos suportes SG, HT CP e PM e dos catalisador SG5, HT5, CP5 e PM5.

Área específica (m^2/g)		Área específica (m^2/g)	
SG	10	SG5	-
HT	8	HT5	4
CP	4	CP5	-
PM	-	PM5	-

5.4.3 Análises termogravimétrica, termogravimétrica derivada e térmica diferencial

As Figuras 22, 23, 24 e 25 apresentam os resultados das análises termogravimétrica (ATG), termogravimétrica derivada (DTG) e térmica diferencial (DTA) realizadas com as amostras CP e CP5; HT e HT5; PM e PM5; SG e SG5, respectivamente.

Nas amostras sintetizadas pelos métodos de coprecipitação (Figura 22) e hidrotérmico (Figura 23) observa-se perdas de massa de 24 e 27%, respectivamente. Estas perdas, segundo análise de DRX, estão relacionadas com a decomposição majoritária de carbonatos de lantânio e cério. Segundo os resultados de análise térmica diferencial, nesses materiais não ocorreram reações químicas que fossem altamente endotérmicas ou exotérmicas.

As temperaturas nas quais as velocidades da reação de decomposição foram máximas são determinadas pela análise termogravimétrica derivada, sendo iguais a 400 e 380 °C para as amostras CP e CP5, respectivamente. Do mesmo modo, nas amostras HT e HT5, estes valores são iguais a 430 e 465 °C. Perdas de massa são dificilmente observadas em temperaturas acima de 790 e 850 °C nas amostras CP5 e CP, assim como acima de 840 °C nas amostras HT e HT5, o que indica decomposição completa das substâncias orgânicas abaixo dessas temperaturas (WANG et al., 2014).

Figura 22 - ATG/DTG/DTA das amostras CP e CP5.

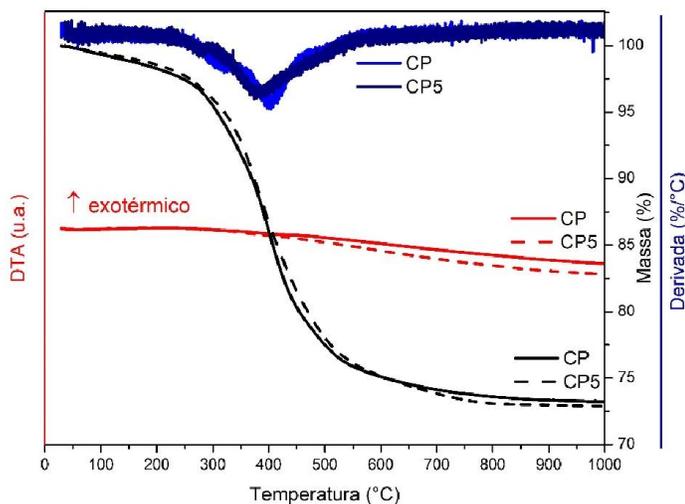
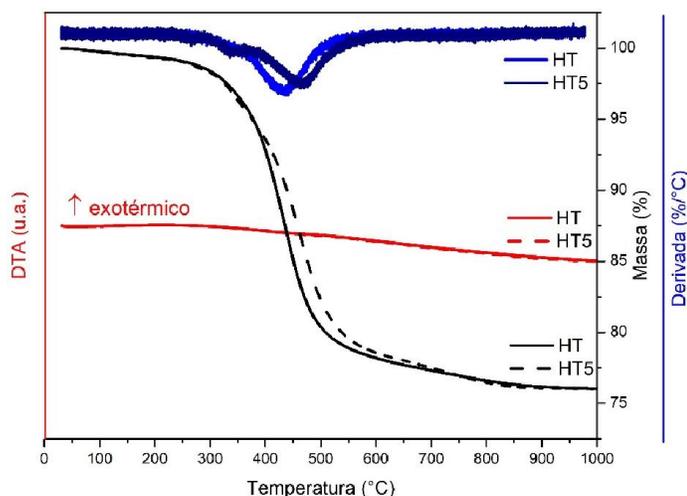


Figura 23 - ATG/DTG/DTA das amostras HT e HT5.



Os materiais com 5% (m/m) e sem níquel sintetizados pelo método de Pechini modificado (Figura 24) apresentaram perdas de massa de 53 e 56%, respectivamente. Inicialmente, é observado na análise termogravimétrica derivada uma pequena perda de massa em 85 °C, assim como na análise térmica diferencial um pequeno pico endotérmico nesta mesma temperatura; esse evento está relacionado à eliminação de água superficial (SILVA; MATOS; ISOLANI, 2008).

A maior perda de massa nos dois materiais, assim como o maior evento exotérmico, ocorre em 332 °C. Esse acontecimento está relacionado com a decomposição do sistema citrato-La-Ce-Ni (LIMA et al., 2006). A perda de massa é dificilmente observada em temperaturas acima de 740 e 800 °C nas amostras PM5 e PM, respectivamente, o que implica em uma decomposição completa de substâncias orgânicas abaixo dessas temperaturas (WANG et al., 2014).

As amostras SG e SG5, sintetizadas pelo método sol-gel (Figura 25), apresentam perdas de massa de 78 e 76%, respectivamente. Os dois primeiros picos endotérmicos em 70 e 130 °C, observados na análise térmica diferencial, são correspondentes à dessorção física e absorção da água no gel, respectivamente (WANG et al., 2006).

Enormes perdas de massa nas amostras SG e SG5 ocorrem em 162 e 185 °C, respectivamente. Em relação às reações químicas, na amostra SG ocorrem dois eventos exotérmicos em 162 e 270 °C, enquanto na SG5 são três eventos exotérmicos, em 170, 185 e 280 °C. Os picos entre 162 e 185 °C são correspondentes à decomposição da matéria orgânica dos precursores e o pequeno pico em 270-280 °C é provavelmente devido à formação da estrutura óxida (JOULIA; VARDELLE; ROSSIGNOL, 2013; WANG et al., 2006). Perdas de

massa são dificilmente observadas em temperaturas acima de 430 °C em ambas as amostras, o que implica em decomposição completa das substâncias orgânicas abaixo dessa temperatura (WANG et al., 2014).

Figura 24 - ATG/DTG/DTA das amostras PM e PM5.

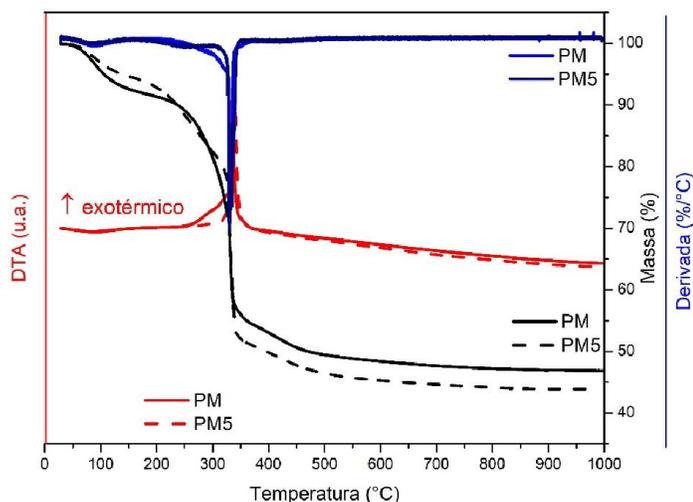
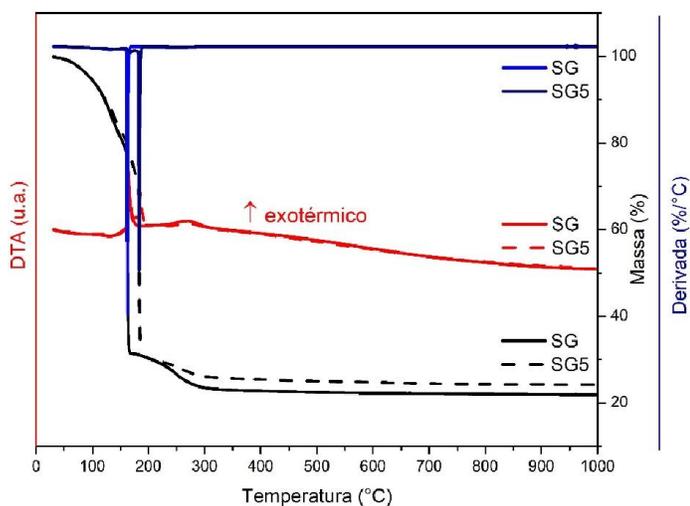


Figura 25 - ATG/DTG/DTA das amostras SG e SG5.

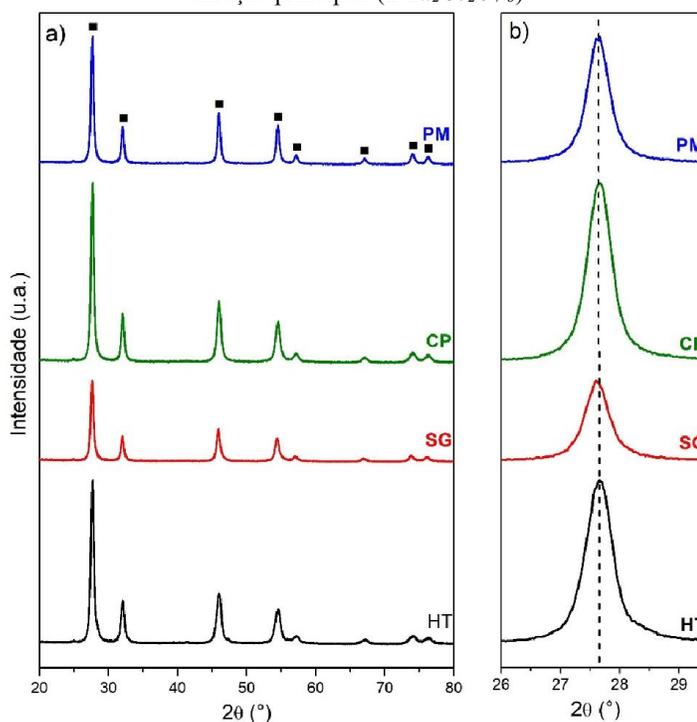


5.4.4 Estruturas Avaliadas por Difração de Raios X Obtidos à Temperatura Ambiente

Os difratogramas de raios X dos suportes recém calcinados PM, CP, SG e HT, obtidos *ex-situ*, estão apresentados na Figura 26-a e indicam a formação somente da fase $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$ em todas as amostras. Na ampliação da região entre 26 e 30° (2 θ), observa-se que os picos principais de difração dos materiais obtidos utilizando todos os métodos de síntese (Figura 26-

b), estão sempre situados em 2θ igual a $27,65^\circ$, o que sugere a mesma proporção entre La e Ce em todos estes compostos.

Figura 26 - Difração de raios-X dos suportes PM, CP, SG e HT (a) e suas respectivas ampliações do pico de difração principal. (■ $La_2Ce_2O_{7-\delta}$).

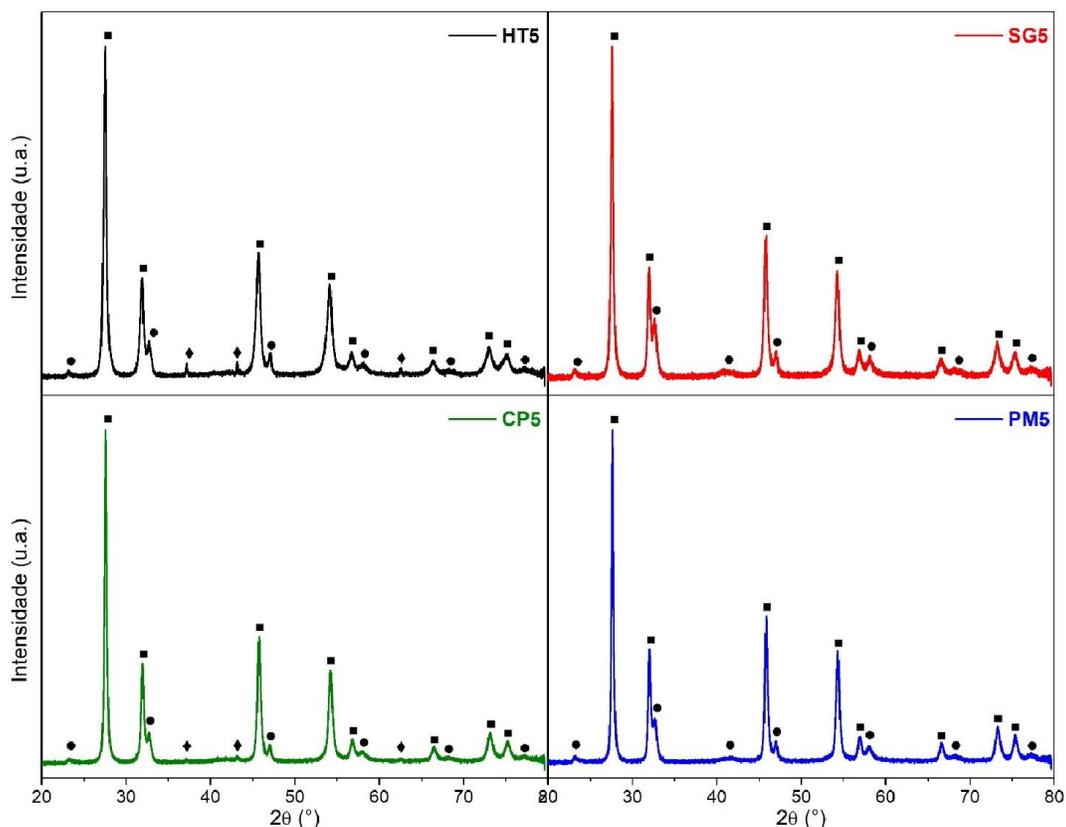


Os difratogramas normalizados de raios X das amostras recém calcinadas HT5, SG5, CP5 e PM5, obtidos em temperatura ambiente, estão apresentados na Figura 27. Estes ensaios foram realizados em difratômetro (Huber) instalado na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas. Em todas as amostras constata-se formação da fase perovskita $LaNiO_3$ além da fase $La_2Ce_2O_{7-\delta}$. Entretanto, nas amostras CP5 e HT5, além destas fases, verifica-se também a formação de NiO . Todavia, na amostra HT5 as intensidades relativas dos picos característicos do NiO foram muito mais expressivas do que na amostra CP5.

Apesar de ter ocorrido formação de diferentes fases, a solução sólida de lantânio e cério se manteve estável na fase cúbica. Segundo a literatura, esse comportamento vai ocorrer até que 60% dos átomos da solução sólida sejam de lantânio (BELLIÈRE et al., 2006; NARAYANAN et al., 2012; WILKES; HAYDEN; BHATTACHARYA, 2003). Caso todo o níquel estiver na fase $LaNiO_3$, essa amostra conterà apenas $La_2Ce_2O_{7-\delta}$ e $LaNiO_3$. Já se todo o níquel estiver na forma de NiO , essa amostra apresentaria as fases $La_2Ce_{1,46}O_{7-\delta}$ ($La_{0,58}Ce_{0,42}O_{2-x/2}$) e NiO , na qual a solução sólida teria 58% de átomos de lantânio. Isso leva à constatação que,

independentemente das fases formadas contendo 5% (m/m) de níquel, a solução sólida entre lantânio e cério sempre será estável.

Figura 27 - Difratomogramas do catalisador HT5, SG5, CP5 e PM5 a temperatura ambiente. (■ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-8}$); (● LaNiO_3); (◆ NiO).

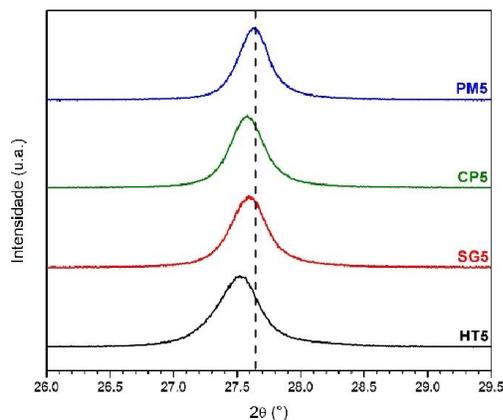


Ao ampliar o pico de difração principal das amostras PM5, CP5, SG5 e HT5 (Figura 28) observa-se na região entre 26 e 29° (2θ) um deslocamento do pico de difração principal para ângulos menores do que os observados nos suportes (linha tracejada na figura), com exceção da amostra PM5 que se manteve no mesmo valor. O deslocamento para menores ângulos está relacionado com a combinação dos raios iônicos dos elementos presentes nessa fase. A presença de maior quantidade de elementos com raios iônicos maiores gera o deslocamento para ângulos menores (MATUS et al., 2017). Visto que o cério e o lantânio possuem raios iônicos de 0,97 e 1,16 Å, respectivamente, quanto menor o ângulo observado nesta região do difratograma desta solução sólida, maior a quantidade de lantânio nessa fase.

Na amostra PM5 observa-se que o pico de difração da fase $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-8}$ está no mesmo ângulo 2θ que os materiais sem níquel e para que isso ocorra, a quantidade entre lantânio e cério deve ser a mesma. Levando em consideração que a molaridade tomada como referência na

síntese das quatro amostras foi $\text{La}_2\text{Ce}_{1,46}\text{Ni}_{0,54}\text{O}_7$, pode-se assumir que todo o níquel dessa amostra está na fase LaNiO_3 , pois dessa maneira as quantidades de lantânio e cério nesse óxido misto seriam as mesmas. Já para as amostras CP5 e SG5, nas quais ocorreu um pequeno deslocamento para menores ângulos, pode-se assumir que nem todo o níquel se encontra presente como LaNiO_3 . Na amostra CP5, como já citado anteriormente, foram observados picos referentes à fase NiO no difratograma e isso explica esse deslocamento, pois a solução sólida entre lantânio e cério é mais rica em lantânio. Ademais, o maior deslocamento para menores ângulos ocorreu na amostra HT5, sendo que o difratograma desta foi o que apresentou maiores intensidades relativas do óxido de níquel, portanto, esse maior deslocamento é relativo à maior quantidade de lantânio presente na solução sólida.

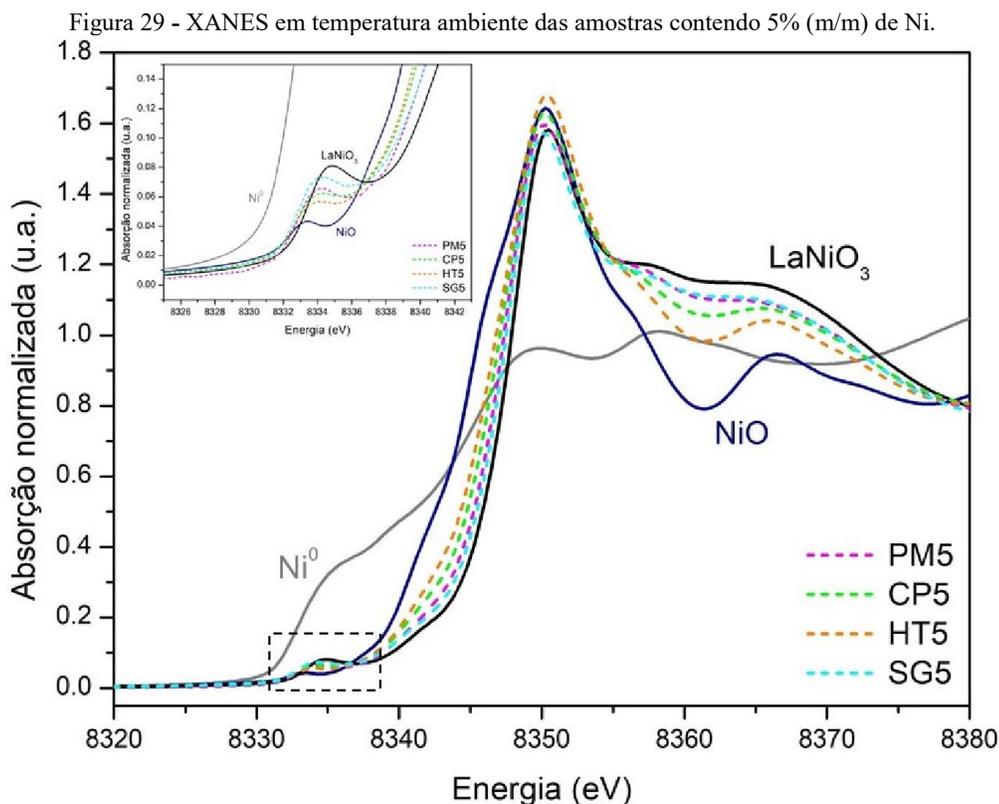
Figura 28 - Difratogramas de raios-X do pico principal das amostras PM5, CP5, SG5 e HT5.



5.4.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo da Borda à Temperatura Ambiente

A Figura 29 apresenta os espectros de XANES das amostras SG5, CP5, PM5 e HT5 obtidos a temperatura ambiente no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, SP), assim como os espectros de Ni^0 , NiO e LaNiO_3 os quais foram utilizados como referências. A absorção de raios-X na borda K do Ni ocorre devido à excitação de elétrons do nível eletrônico 1s para estados eletrônicos localizados acima do nível de Fermi; por isso, quanto mais alto o estado de oxidação do níquel, maior será a carga nuclear efetiva sentida pelo elétron 1s e maior será a energia necessária para excitá-lo ou ionizá-lo (WELLER et al., 2017). Em vista disso, ao comparar os espectros das amostras com o de níquel metálico, nota-se que a posição da borda de todos os catalisadores deslocou-se para energias muito mais altas, indicando que o estado de oxidação foi maior do que o níquel elementar.

Os ambientes químicos iniciais em torno do níquel nas amostras PM5 e SG5 estão muito próximos da perovskita pura LaNiO_3 , enquanto os estados iniciais do níquel nas amostras HT5 e CP5 são claramente uma mistura entre NiO e LaNiO_3 . Esses resultados corroboram a análise de DRX, o qual revelou picos de difração da fase LaNiO_3 em todas as amostras e de NiO apenas nos compostos HT5 e CP5. Entretanto, o NiO pode estar muito disperso nas amostras PM5 e SG5 e/ou presente em quantidade muito pequena, de maneira que os sinais de difração dessa fase estariam abaixo da capacidade de detecção do equipamento (Cagnoli et al., 2007).



Além do estado de oxidação do níquel, os espectros apresentados na Figura 29 podem fornecer informações interessantes se a região da pré-borda for observada com mais detalhes, conforme ampliação inserida na mesma figura. O pico de absorção na pré-borda K do níquel é relacionado à transição eletrônica de níveis internos $1s$ para orbitais hibridizados $p-d$. Os fatores que mais influenciam no pico na pré-borda são a quantidade de elétrons no nível $3d$, o número de coordenação e a simetria do metal (YAMAMOTO, 2008).

De fato, a dependência da quantidade de elétrons no nível $3d$, ou seja, o estado de oxidação do metal, pode ser observada nessa ampliação, visto que quanto menos elétrons presentes no orbital $3d$ (ou seja, quanto maior o estado de oxidação), maior o deslocamento do

pico na pré-borda para maiores energias. Na ampliação da Figura 29 pode-se observar que o pico na região da pré-borda referente ao padrão LaNiO_3 (Ni^{3+}) localiza-se em região de maiores energias quando comparado ao NiO (Ni^{2+}) (MANSOUR, 1994). Ademais, nas quatro amostras são observadas energias intermediárias entre Ni^{3+} e Ni^{2+} . Além disso, a maior intensidade desse pico é observada na curva referente ao padrão LaNiO_3 , seguida pelas das amostras SG5, PM5, CP5 e HT5 e, por último, pelo padrão NiO .

5.4.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X a Pressão Ambiente

A análise de APXPS foi utilizada para entender a contribuição e o comportamento de cada elemento durante a redução dos materiais e na reação de RSM. A Figura 30 mostra a complexidade do espectro de fotoemissão da amostra HT5 (em preto), abrangendo as regiões dos espectros de La 3d, Ni 2p e Ce 3d. Nessa figura, os espectros coloridos representam os padrões utilizados nesse trabalho, a partir disso é possível observar a complexidade da análise de XPS desse material. Visto que a região do espectro de Ni 2p sobrepõe-se à região do espectro do Ce 3d e principalmente à região do La 3d e, por esse motivo, e pelo fato das concentrações de Ni nas amostras serem baixas (o que diminui a intensidade do sinal), os espectros de Ni 2p não serão discutidos nesse trabalho. Além disso, pelo mesmo motivo os espectros de lantânio não serão deconvoluidos.

Além da sobreposição dos espectros dos diferentes elementos, para metais com camadas abertas, como no caso do lantânio e do cério, geralmente há um grande número de estados finais não resolvidos que contribuem para cada figura resolvida (BAGUS; ILTON; NELIN, 2018). Ademais, o espectro de fotoemissão do Ce 3d exibe um padrão ainda mais complexo devido à existência de íons de cério em diferentes estados de oxidação. Por isso, todos os parâmetros de ajuste utilizados na deconvolução dos espectros de fotoemissão das Figuras 37, 42 e 55 como posição, separação spin-órbita (Spin Orbit Splitting - SOS) e largura a meia altura (FWHM), foram fixados com base nos valores obtidos nas amostras de referência, apresentados na Figura 31. Além disso, o desvio máximo de cada parâmetro foi: $\text{SOS} \pm 0,15 \text{ eV}$; posição $0,15 \text{ eV}$; $\text{FWHM} \pm 0,25$.

Figura 30 - Espectro de fotoemissão da amostra HT5 a temperatura ambiente em fluxo de oxigênio e sobreposição dos espectros dos padrões utilizados como referência.

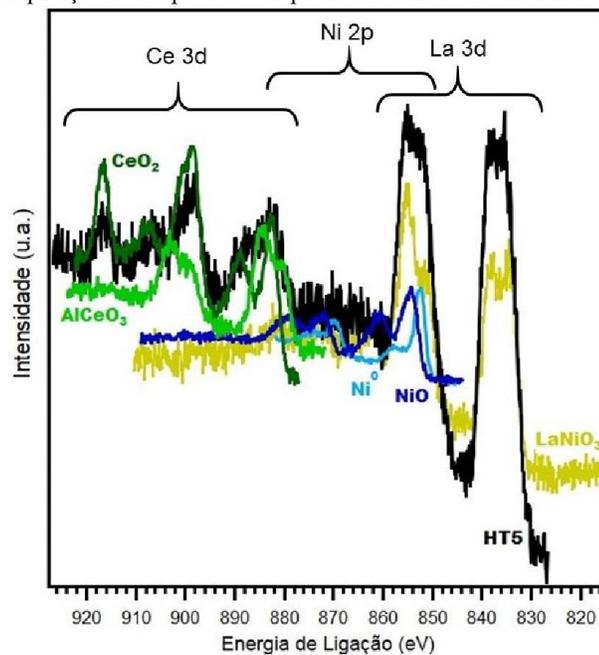
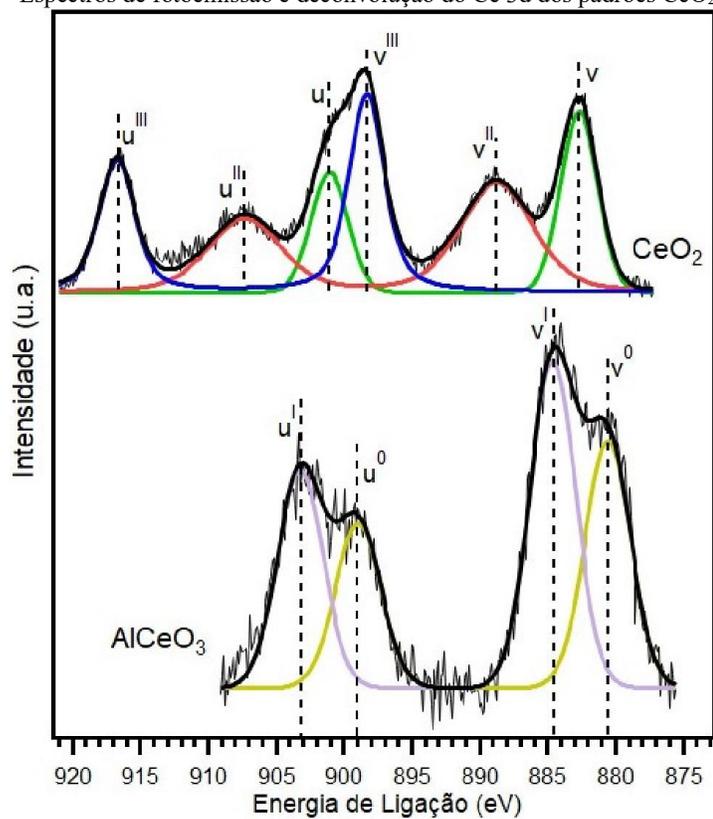


Figura 31 - Espectros de fotoemissão e deconvolução do Ce 3d dos padrões CeO_2 e AlCeO_3 .



CeO₂ foi utilizado como referência para o Ce⁴⁺ que foi deconvoluído em três picos e seus satélites correspondentes. Aquele com a energia de ligação mais alta, v^{III} (898,2 eV) corresponde ao estado final Ce 3d⁹ 4f⁰ O 2p⁶. Os múltiplos com menor energia de ligação v (882,6 eV) e v^{II} (888,6 eV) são devidos ao processo de *shake down* e correspondem aos estados finais Ce 3d⁹ 4f² O 2p⁴ e Ce 3d⁹ 4f¹ O 2p⁵, respectivamente. O composto AlCeO₃ foi utilizado como material de referência para o estado de oxidação Ce³⁺, o qual foi deconvoluído em dois duetos: v⁰ (880,5 eV) e v^I (884,6 eV), que correspondem aos estados finais Ce 3d⁹ 4f¹ O 2p⁶ e Ce 3d⁹ 4f² O 2p⁵, respectivamente (Artiglia et al., 2017; Burroughs et al., 1976; Hughes et al., 1995). Os rótulos seguem a convenção estabelecida por Burroughs e colaboradores; u e v referem-se aos componentes de órbita 3d_{3/2} e 3d_{5/2}, respectivamente.

5.4.7 Análise da Redução dos Catalisadores Através de Técnicas de Caracterizações Aplicadas *in situ*: TPR, DRX, XANES e APXPS

A Figura 32 mostra os perfis de redução dos catalisadores contendo 5% (m/m) de Ni (a) e sem níquel (b). Em todos os suportes (Figura 32-b) é possível observar um pico de redução característico do óxido de cério *bulk*. No óxido de cério (CeO₂), o cério *bulk* é normalmente reduzido em temperaturas acima de 800 °C. Entretanto, quando o cério está na composição de um óxido misto com lantânio, sua temperatura de redução cai para valores muito mais baixos. Isso é consequência da substituição de Ce⁴⁺ por La³⁺, que gera vacâncias de oxigênio e tem como resultado um aumento na mobilidade de oxigênio e, conseqüentemente, mais fácil redução. (LIU et al., 2014).

Entre os suportes sintetizados nesse trabalho, o obtido pelo método de sol-gel apresentou a menor temperatura de redução do cério *bulk* (475 °C) e, em contrapartida, o material sem níquel sintetizado pelo método de coprecipitação a maior temperatura (560 °C). Isso sugere maior mobilidade de oxigênio no suporte sintetizado pelo método sol-gel, seguido pelos métodos de Pechini modificado e hidrotérmico e, por último, pelo método de coprecipitação. As quantidades de hidrogênio consumidas na redução dos suportes foram similares em todos com métodos, tendo como média o valor de 0,48 mmol/g_{cat}.

Ao analisar a Figura 32-a, observa-se que todos os perfis de redução apresentam dois picos principais, o que é característico da fase perovskita LaNiO₃, amplamente estudada e com muitas informações disponíveis na literatura. (de LIMA et al., 2008; MORADI; RAHMANZADEH, 2012; RIVAS et al., 2008; SONG et al., 2016). As duas etapas de redução

desse material estão representadas pelos símbolos α e β na Figura 32 (a). A primeira é caracterizada pela reação 27 e a segunda pela reação 28.

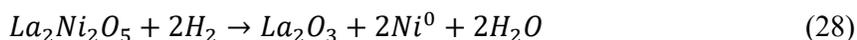
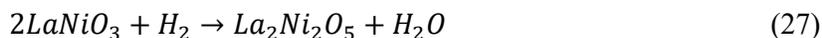
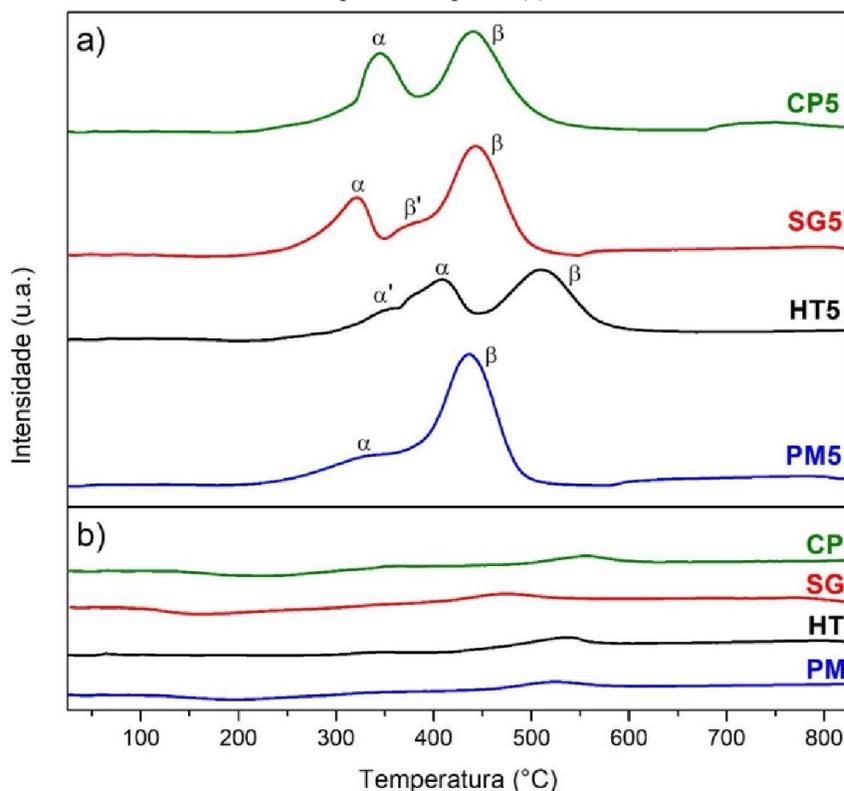


Figura 32 - Redução a temperatura programada com H_2 dos catalisadores CP5, SG5, HT5 e PM5 (a) e seus respectivos suportes (b).



Obs.1: α representa a primeira etapa de redução da perovskita: $2\text{LaNiO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

Obs.2: β representa a segunda etapa de redução da perovskita: $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{Ni}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Se a perovskita fosse a única fase presente na amostra com possibilidade de redução, a razão entre as intensidades dos picos β e α deveria ser 2. No entanto, todos os suportes $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-8}$ contribuem para o perfil de redução, mesmo que com participação menos significativa no consumo de hidrogênio. Além disso, como já observado nas análises de DRX, as amostras CP5 e HT5 apresentam a fase NiO, que se reduz segundo a equação 29 e, além disso, o NiO pode estar presente em todos os catalisadores, visto que, na análise de DRX, os sinais de difração dessa fase podem estar abaixo da capacidade de detecção do

equipamento por apresentarem tamanho de cristal pequeno e estarem bem dispersos. Em vista disso, nenhuma das amostras apresenta a razão ideal 2 entre os picos α e β .



A fim de entender melhor esses processos de redução, foram realizadas análises de difração de raios X *in situ* com as amostras PM5, HT5, SG5 e CP5, as quais são apresentadas nas Figuras 34, 39, 44 e 46, respectivamente. Em cada uma das análises foram adquiridos 50 ou 51 difratogramas, em temperaturas desde a ambiente até 750 °C. Isso resulta em uma diferença de temperaturas entre difratogramas de aproximadamente 14,5 °C, sendo esse o erro máximo de cada medida.

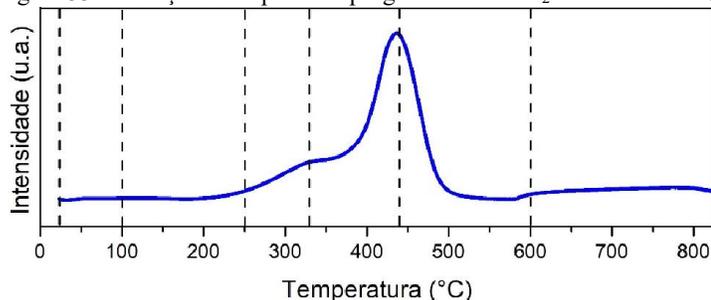
Ao longo da redução *in situ* de todas as amostras, a fase $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$ manteve-se estável. Apenas houve um pequeno deslocamento dos picos para ângulos menores com o aumento da temperatura. Esse fenômeno era esperado, uma vez que ocorre expansão da célula unitária, o que gera efeitos como deslocamento e diminuição da intensidade nos picos de difração e aumento do ruído de fundo. (PAUFLER, 1981).

A fim de entender o que ocorre com o níquel durante o processo de redução do material, aplicou-se a técnica de XANES *in situ* nas amostras PM5 e HT5. Além disso, essas duas amostras também foram escolhidas para a realização do estudo de APXPS *in situ* com o objetivo de averiguar o comportamento dos elementos na superfície desses materiais durante a redução.

5.4.7.1 Catalisador PM5

As temperaturas escolhidas para discussão dos dados, baseadas no estudo de TPR, estão representadas pelas linhas tracejadas verticais na Figura 33.

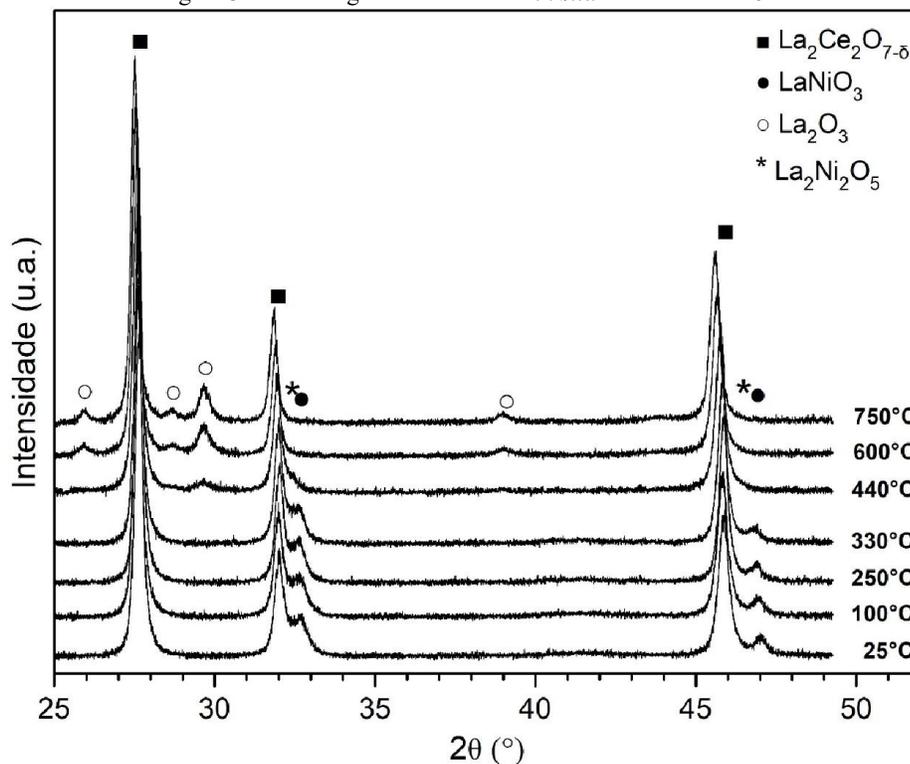
Figura 33 - Redução a temperatura programada com H_2 da amostra PM5.



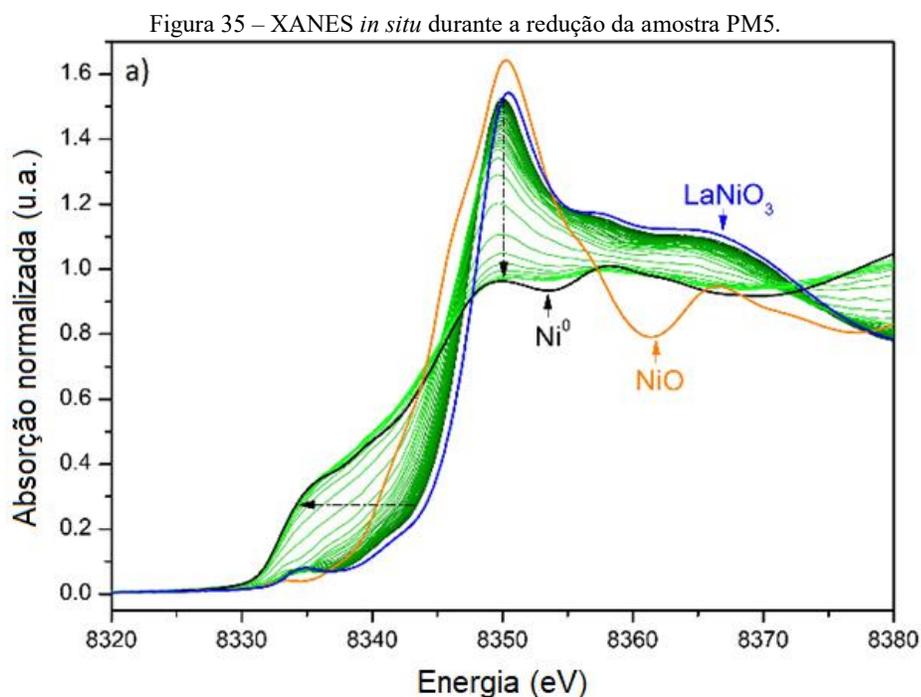
A Figura 34 apresenta os difratogramas de raios-X *in situ* da amostra PM5, na qual observa-se que ao aumentar a temperatura, da ambiente para 250 °C, ocorreu uma diminuição da intensidade relativa dos picos de difração característicos da perovskita LaNiO_3 , indicando que nesta temperatura a primeira etapa de redução (equação 27) deste composto está ocorrendo. Na temperatura de 330 °C ainda é observada a fase LaNiO_3 , com provável presença da perovskita $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$; como os picos de difração característicos das duas fases são muito próximos, é difícil afirmar com precisão a existência de apenas uma ou de ambas as fases. Já em 440 °C é possível observar picos de difração característicos de La_2O_3 , sendo esse óxido um produto da segunda etapa de redução da perovskita (equação 28). Com isso, pode-se relacionar o segundo pico de redução na análise de TPR com a segunda etapa de redução da perovskita.

Em 600 °C não é mais observado nenhum pico de difração que corresponda à estrutura perovskita, apenas picos característicos dos compostos pirocloro e La_2O_3 . A redução completa da perovskita gera La_2O_3 e Ni^0 ; porém, tanto em 600 quanto em 750 °C não são observados sinais de difração que correspondam a níquel metálico, sugerindo que esse metal está muito bem disperso.

Figura 34 - Difratogramas de raios-X *in situ* da amostra PM5.



Os resultados da análise de XANES na borda K do Ni, coletados durante a redução a temperatura programada com hidrogênio (XANES-TPR), estão apresentados na Figura 35. A diminuição da intensidade da linha branca durante a ativação da amostra em hidrogênio (direção da seta na Figura 35) ocorre devido à transformação de Ni^{3+} e Ni^{2+} em Ni^0 , de acordo com as reações 27 e 28. No início da análise, a linha branca diminuiu moderadamente entre cada espectro e isso pode ser atribuído à primeira etapa de redução do perovskita LaNiO_3 (equação 27). Após a diminuição da linha branca de maneira comedida entre cada espectro, o níquel foi reduzido de maneira muito mais rápida até se transformar totalmente em níquel metálico. Isso é observado pela maior distância entre cada espectro no mesmo intervalo de tempo; essa aceleração é então relacionada com a segunda etapa de redução da perovskita LaNiO_3 (equação 27). A menor intensidade da linha branca a 600 °C, indica a redução total do níquel catiônico para níquel metálico.



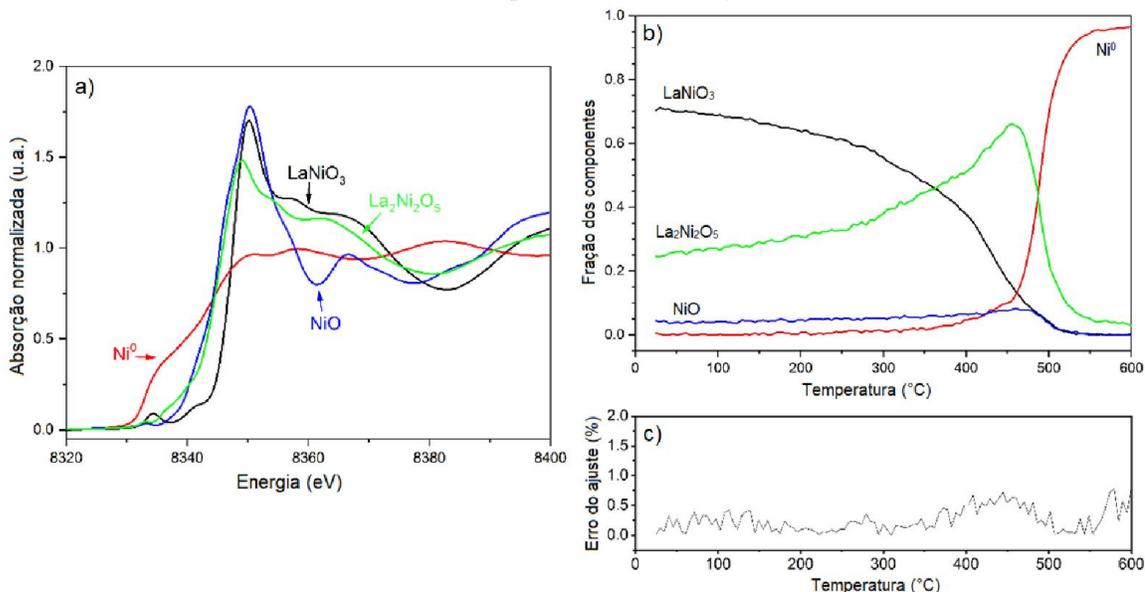
Embora o estado inicial de níquel na amostra PM5 seja semelhante ao de perovskita LaNiO_3 pura, na análise de XANES se a perovskita LaNiO_3 fosse a única fase com possibilidade de redução, a relação entre os consumos de H_2 entre o segundo e o primeiro pico na análise de TPR deveria ser igual a 2. No entanto, como já citado anteriormente, esse não foi o comportamento observado com esta amostra. A fim de verificar o número e a natureza das espécies que contêm níquel durante a redução dos materiais, foi realizada uma análise de

componentes principais (PCA) nos dados de XANES-TPR das amostras PM5 e HT5. Essa análise foi realizada com os dados das duas amostras ao mesmo tempo, com o intuito de aumentar a fidelidade da análise.

O melhor ajuste nos dados utiliza quatro componentes, mostrados na Figura 36. Essa análise mostrou que, além dos três padrões (LaNiO_3 , NiO e Ni^0), um componente extra (em verde) está presente desde a temperatura ambiente. Além disso, a sua quantidade aumenta com a temperatura. Este aumento corresponde à diminuição da fração de LaNiO_3 . Portanto, é plausível admitir que o material de partida não contém apenas pirocloro $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-8}$ e perovskita LaNiO_3 , como inicialmente observado por análise de DRX, mas também uma perovskita defeituosa de composição $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$.

Até onde se tem conhecimento, essa perovskita nunca foi encontrada antes à temperatura ambiente em um material calcinado; geralmente é sintetizada pela redução do perovskita LaNiO_3 (Alonso et al., 1997; Crespin et al., 1983; Takamatsu et al., 2010). A principal razão pela qual sua presença não é considerada em materiais calcinados é que, na análise de DRX, os picos de difração se sobrepõem aos da perovskita LaNiO_3 sem defeitos de oxigênio. Além disso, a análise PCA mostrou que apenas 4% do níquel total da amostra pode estar na forma de óxido de níquel, sendo que esse valor pode estar dentro da faixa de erro da análise. De qualquer maneira, esse dado confirma o observado na análise de DRX, onde picos referentes a óxido de níquel não foram encontrados, quer seja pela não existência ou pela quantidade muito baixa, não compatível com a capacidade de detecção do equipamento.

Figura 36 - Análise de PCA dos dados de XANES-TPR da amostra PM5 a) Espectros de absorção simulados; b) fração dos componentes; c) erro do ajuste.



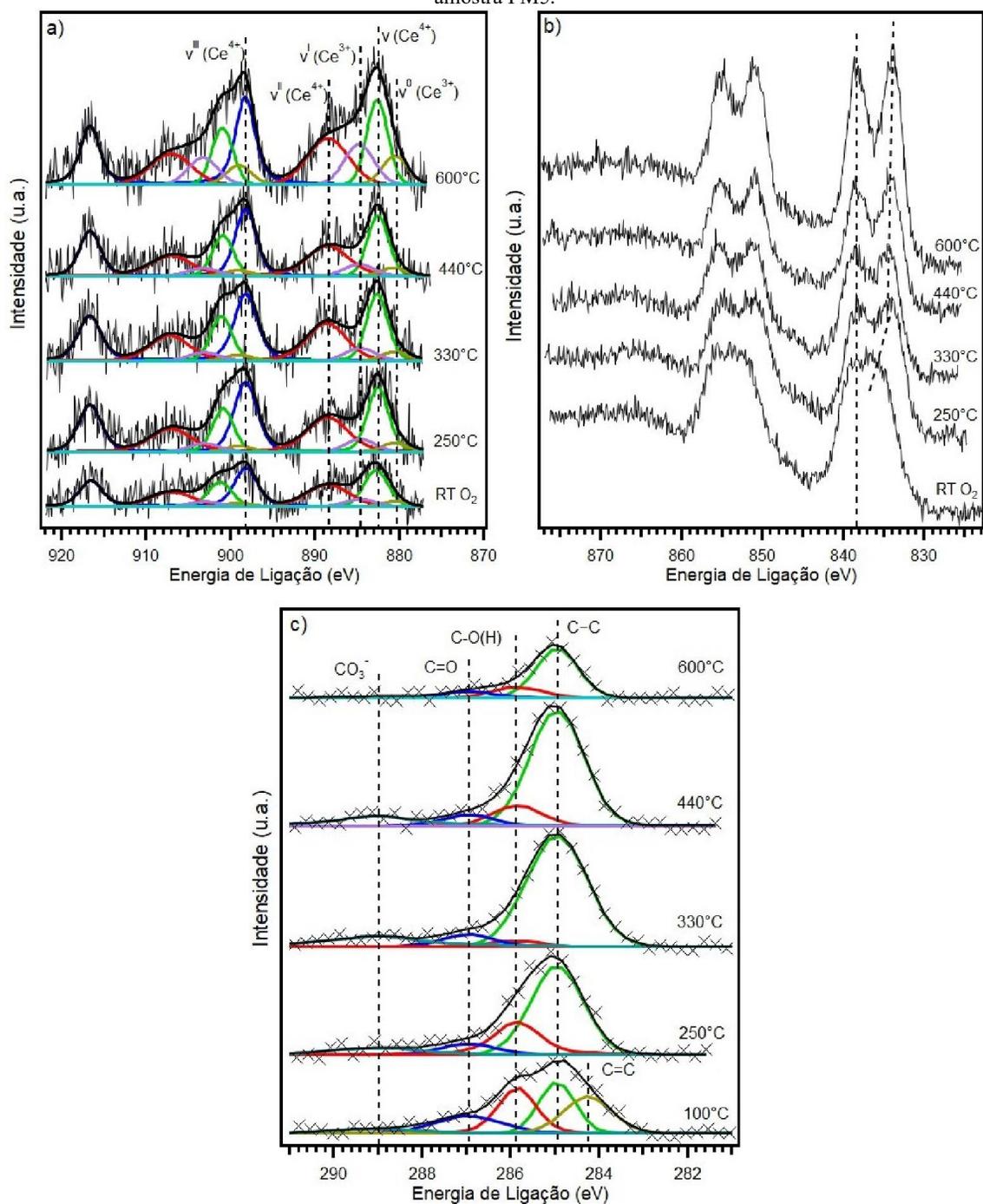
As contribuições dos elementos presentes na superfície das amostras, com exceção do níquel, foram estudadas através da análise de APXPS. A Figura 37 mostra os espectros de fotoemissão do Ce 3d (a), La 3d (b) e C 1s (c) durante a redução com H₂ e a Tabela 7 apresenta a quantidade de cério nos estados de oxidação 3+ e 4+. Essa análise evidencia que a redução de cério é muito menor em comparação à do níquel. No entanto, mesmo à temperatura ambiente, parte da superfície do cério já está reduzida. Como apontado por Lustemberg e colaboradores, a presença de átomos individuais e pequenos aglomerados de níquel em contato com o cério produz uma redução parcial do óxido de cério superficial, mesmo à temperatura ambiente (LUSTEMBERG et al., 2018). Esse princípio pode ser expandido para o caso do pirocloro La₂Ce₂O_{7-δ}, visto que este é uma solução sólida mista entre lantânio e cério e, além disso, a própria incorporação de lantânio na rede cristalina do cério facilita a redução do mesmo, como já citado na discussão das análises de TPR. Ademais, a quantidade de cério 3+ na amostra manteve-se igual à do valor inicial até 440 °C e somente no espectro coletado a 600 °C observou-se um aumento considerável, de 11 para 25%.

Tabela 7 - Quantidade de Ce⁴⁺ e Ce³⁺ durante a redução das amostras PM5.

	%Ce ⁴⁺	%Ce ³⁺
RT	89	11
250 °C	89	11
330 °C	89	11
440 °C	89	11
600 °C	75	25

*RT = Temperatura ambiente em atmosfera oxidante (O₂)

Figura 37 - Espectros de fotoemissão na região do Ce 3d (a), La 3d (b) e C 1s (c) durante a redução com H₂ da amostra PM5.



*RT = Temperatura ambiente em atmosfera oxidante (O₂)

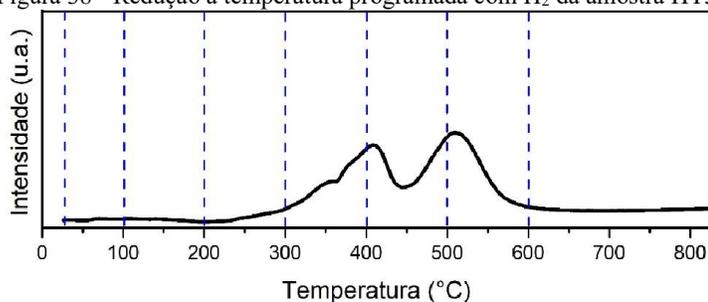
Em relação aos espectros de fotoemissão do lantânio (Figura 37-b), devido à sobreposição de picos do Ni 2p com o nível degenerado La 3d_{3/2}, a discussão será focada no nível degenerado La 3d_{5/2} (830-844 eV). Como pode ser observado com o auxílio das linhas

pontilhadas, a distância entre os dois picos (diferentes estados finais) aumenta com o aumento da temperatura, e de maneira ainda mais expressiva da temperatura ambiente a 250 °C. A intensidade e a energia de separação entre o pico principal (~834 eV) e o satélite (~837 eV) é extremamente sensível aos átomos ligantes (SUNDING et al., 2011), como exemplos, o carbonato de lantânio possui uma separação de 3,2 - 3,5 eV, o hidróxido de lantânio 3,8 - 3,9 eV e o óxido de lantânio 4,5 - 4,6 eV (LI et al., 2019; SUNDING et al., 2011). Além disso, sabe-se que os óxidos de terras raras, como o de lantânio, são altamente sensíveis à formação de hidróxidos e/ou carbonatos quando expostos a condições atmosféricas (LI et al., 2019; MICKEVIČIUS et al., 2006). Em virtude disso, admite-se que à temperatura ambiente o espectro possui o formato de um pico alargado devido a uma estrutura complexa constituída de uma mistura de carbonatos e hidróxidos. Com o aumento da temperatura, a distância entre pico principal e satélite aumenta, indicando a eliminação de moléculas de água e compostos carbonáceos da superfície do catalisador. Em 440 °C, assim como em 600 °C, a distância entre os picos é de 4,4 eV, indicando a predominância de óxido de lantânio; todavia, em 440 °C ainda é observado um ombro em cada pico, na parte interna dos mesmos, apontando a coexistência de compostos carbonáceos e/ou hidróxidos.

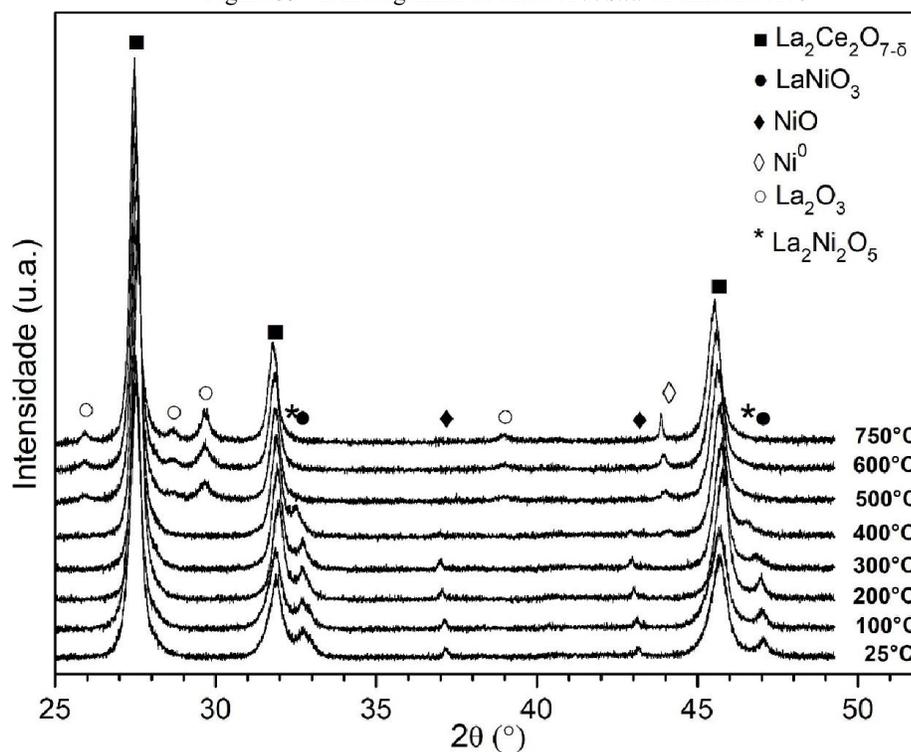
Os espectros coletados na região do C 1s estão apresentados na Figura 37-c e estão correlacionados com até 5 espécies de carbono, sendo o de menor energia de ligação, observado a 284,25 eV, atribuído a espécies C=C. Além disso, esse componente foi detectado apenas a 100 °C, enquanto o C-C (284,95 eV) foi o principal componente em todas as temperaturas (LI et al., 2019; PAWELEC et al., 2007). Além deste, C-O(H) (285,85 eV), C=O (286,95 eV) e CO₃⁻ (289,15 eV) também foram encontrados em todas as temperaturas, porém em concentrações similares (100 °C) ou menores (> 100°C) (ARTEAGA et al., 2019; BRIGGS; BEAMSON, 1992; CHEN; HONDA; ZHANG, 2005). Em baixas temperaturas (100-250 °C) foram encontradas grandes quantidades de C-O(H) e C=O, confirmando a presença de carbonatos ligados ao lantânio.

5.4.7.2 Catalisador HT5

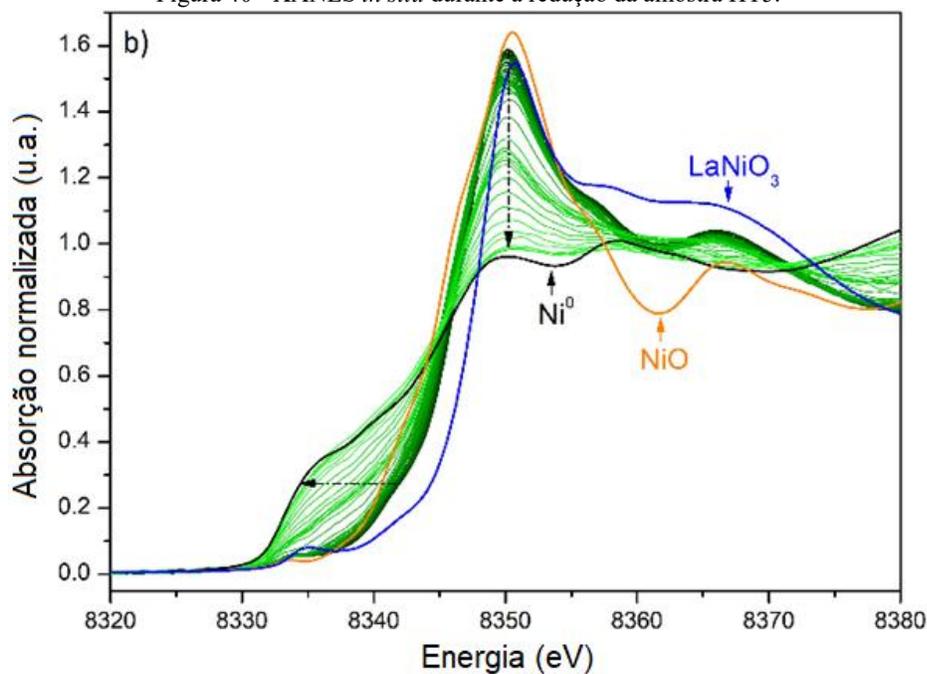
As temperaturas escolhidas para discussão dos dados foram baseadas no estudo de TPR, representadas pelas linhas verticais tracejadas na Figura 38.

Figura 38 - Redução a temperatura programada com H₂ da amostra HT5.

A Figura 39 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos *in situ* da amostra HT5 nas temperaturas selecionadas acima, na qual observa-se que os três primeiros difratogramas não apresentam nenhuma mudança considerável entre eles, apenas um pequeno deslocamento para menores ângulos devido ao aumento da temperatura, como citado anteriormente, o que está de acordo com a análise de TPR, visto que não há praticamente nenhum consumo de hidrogênio nessas temperaturas. Já em 300 °C, é possível observar a diminuição da intensidade relativa dos picos de difração característicos da perovskita LaNiO₃. Em 400 °C, além de adicional diminuição da fase LaNiO₃ e possível sobreposição com a fase La₂Ni₂O₅, também é observada a diminuição da intensidade relativa do pico referente ao NiO. Dessa maneira, é possível relacionar o primeiro pico de redução na análise de TPR como uma combinação da primeira etapa de redução da perovskita LaNiO₃ (equação 27) com a redução do NiO (equação 29). Em 500 °C já não são mais observados NiO nem LaNiO₃ e sim La₂O₃, indicando que o pico nesta temperatura presente no ensaio de TPR está relacionado com a segunda etapa da redução da perovskita (equação 28). Tanto em 600 quanto em 750 °C não é mais observado nenhum pico de difração característico de perovskita, apenas os referentes às fases pirocloro, La₂O₃ e níquel metálico, sendo que os dois últimos sofrem aumento de cristalinidade com o aumento da temperatura.

Figura 39 - Difratomogramas de raios-X *in situ* da amostra HT5.

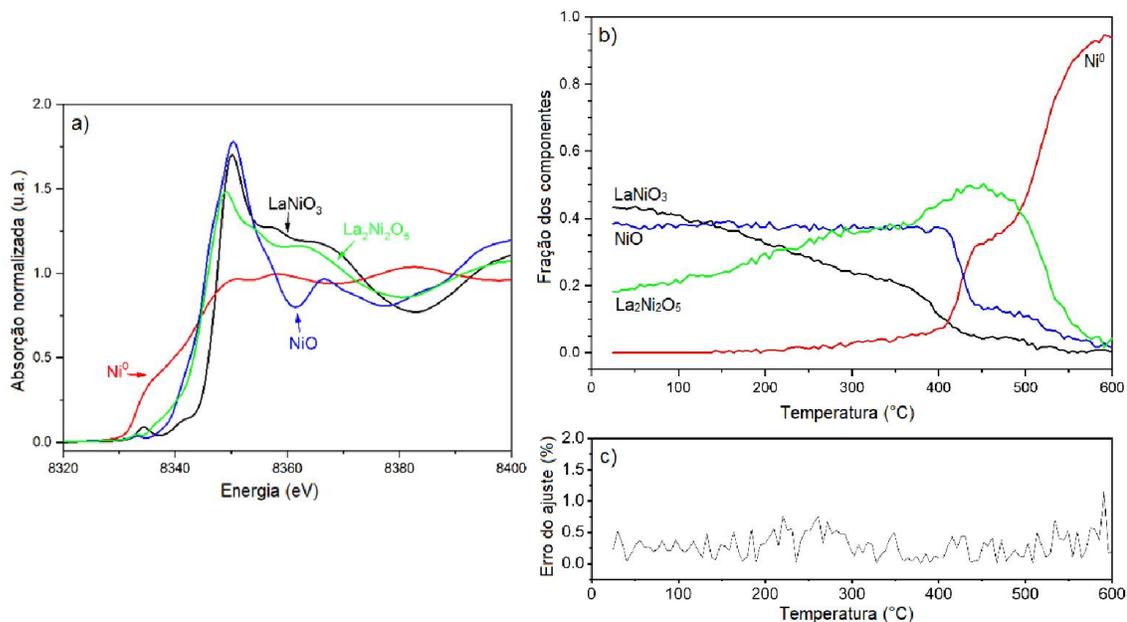
Os resultados dos estudos de XANES-TPR na borda K do Ni referentes à amostra HT5 estão apresentados na Figura 40. No início da redução, assim como na amostra PM5, a linha branca diminui levemente entre cada espectro e isso pode ser atribuído à primeira etapa de redução do perovskita LaNiO_3 (equação 27). No meio da diminuição da linha branca de maneira branda entre cada espectro, inicia-se a redução do NiO (equação 29), identificada pela maior distância entre cada espectro no mesmo intervalo de tempo. Ao final da diminuição de maneira branda da linha branca, tem-se novamente uma aceleração na redução do níquel em direção à níquel metálico, sendo característico da segunda etapa de redução da perovskita (equação 28). Assim como na amostra anterior, em 600 °C a menor intensidade da linha branca indica a redução total do níquel catiônico para níquel metálico. A fácil redução de níquel nesse tipo de material pode ser explicada pela doação de elétrons dos elementos lantanídeos para o níquel (de LIMA et al., 2010).

Figura 40 - XANES *in situ* durante a redução da amostra HT5.

Como citado anteriormente na discussão dos resultados de XANES a temperatura ambiente, essa amostra possui claramente uma mistura de LaNiO_3 e NiO . Com o auxílio da análise de PCA, a qual foi realizada com os dados das amostras PM5 e HT5 ao mesmo tempo visando aumentar a fidelidade da análise, foi possível estimar a fração dos componentes não só à temperatura ambiente como também durante a redução da amostra.

O melhor ajuste nos dados utiliza quatro componentes, mostrados na Figura 41. Conforme apontado previamente, essa análise mostrou que, além dos três padrões (LaNiO_3 , NiO e Ni^0), um componente extra (em verde) está presente desde a temperatura ambiente. Esse foi associado à perovskita $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ com defeitos provocados por vacâncias de oxigênio a qual, inicialmente, representava 18% do níquel total nessa fase. Ademais, o restante do níquel estava nas fases LaNiO_3 (44%) e NiO (38%). O aumento de temperatura ocasionou o aumento gradual da fase $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ e, na mesma proporção, a diminuição da fase LaNiO_3 . Em 300 °C é possível notar o aparecimento de níquel metálico (3%), cujo teor aumenta expressivamente em temperaturas mais elevadas. Apenas em 500 °C é observada a redução de 38% para 10% da fração de NiO e, além disso, nessa temperatura a perovskita LaNiO_3 praticamente não está mais presente (<3%). Em contrapartida, as fases $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ e Ni^0 representam 40 e 47% do níquel total na amostra, respectivamente. Já em 600 °C é detectado majoritariamente níquel metálico.

Figura 41 - Análise de PCA dos dados de XANES-TPR da amostra HT5 a) Espectros de absorção simulados; b) fração dos componentes; c) erro do ajuste.



A Figura 42 mostra os espectros de fotoemissão do Ce 3d (a) e do La 3d (b) e C 1s (c) durante a redução com H₂, enquanto a Tabela 8 apresenta a quantidade de cério nos estados de oxidação 3+ e 4+. O perfil de redução superficial da amostra HT5 foi similar ao da amostra PM5 nas três regiões aqui apresentadas. Assim como na amostra anterior, parte do cério superficial já se encontra na forma reduzida (Ce³⁺) em temperatura ambiente, em consequência da presença de átomos individuais e pequenos aglomerados de níquel em contato com a cério, além da própria incorporação de lantânio na rede cristalina do cério, que facilita a redução do mesmo.

Apesar da similaridade, devido à maior quantidade de NiO presente na amostra HT5, nos espectros da região do Ce 3d em temperatura ambiente e a 200 °C é observado o pico satélite do nível degenerado Ni 2p_{1/2} desse óxido. Além disso, essa amostra apresentou uma maior quantidade de Ce 3+ à temperatura ambiente (15%) do que a amostra PM5 (11%). Ainda que em temperaturas mais baixas essa amostra possua cério reduzido em maior quantidade, ao atingir 600 °C ambas as amostras apresentam a mesma quantidade de cério superficial reduzido (25%). Em relação aos espectros de fotoemissão do lantânio (Figura 42-b), a distância entre o pico principal e o satélite (linhas pontilhadas) aumenta com o aumento da temperatura. Assim como na amostra PM5 em baixas temperaturas, principalmente à temperatura ambiente, o espectro possui o formato de um pico alargado devido a uma estrutura complexa, a qual contém uma mistura de carbonatos e hidróxidos (LI et al., 2019; SUNDING et al., 2011). Com o

aumento da temperatura, a distância entre os picos principal e satélite aumenta, indicando a eliminação de moléculas de água e compostos carbonáceos da superfície do catalisador. Enquanto a 400 e 500 °C essa distância é de 4 eV, em 600 °C a distância entre os picos é de 4,2 eV, valor um pouco mais baixo do que o da amostra PM5 (4,4 eV), indicando a presença de quantidades um pouco maiores de hidróxidos e carbonatos nessa temperatura. Entretanto, assume-se a predominância de óxido de lantânio.

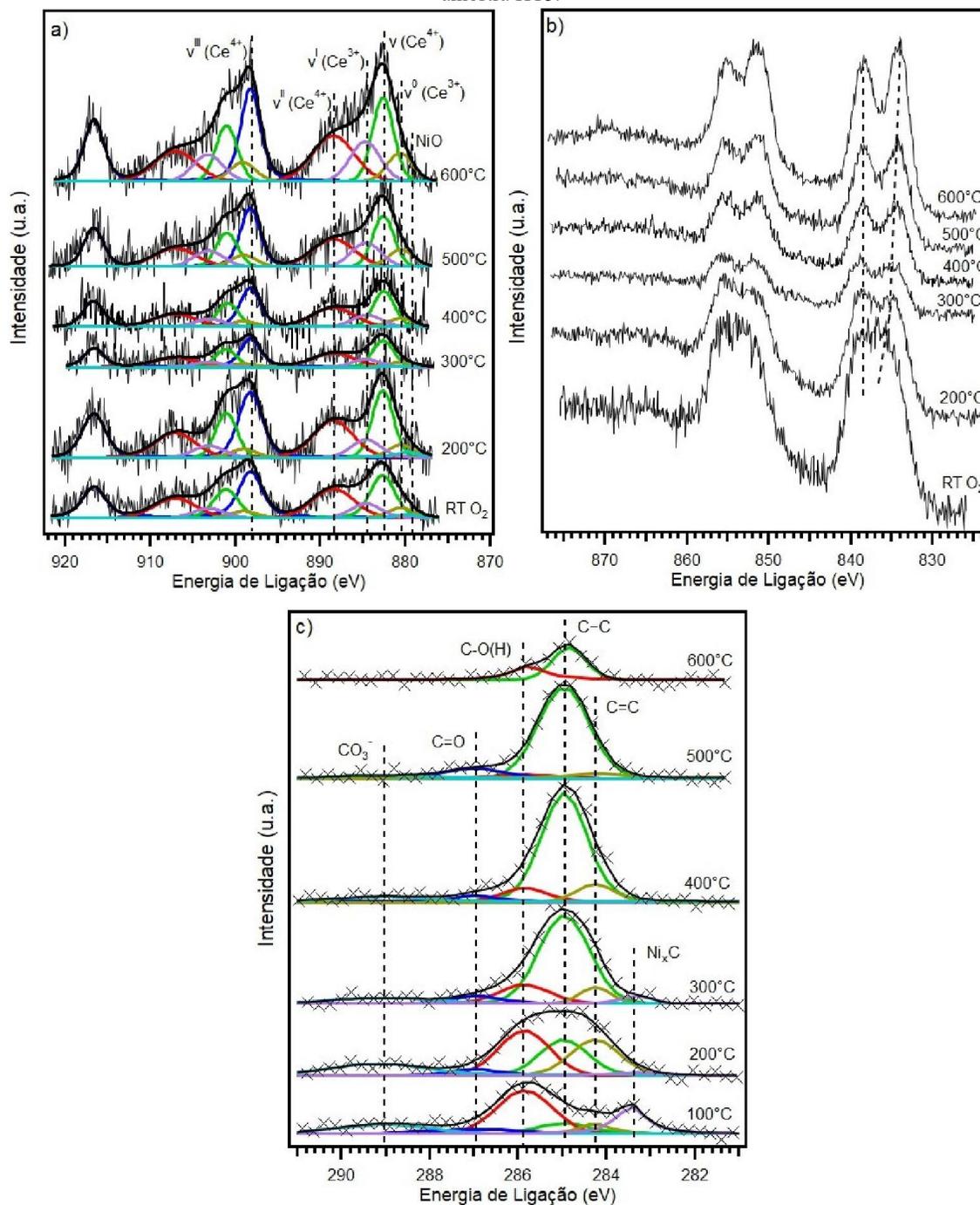
Os espectros coletados na região do C 1s estão apresentados na Figura 42-c) e além das 5 espécies de carbono correlacionadas na amostra PM5, na HT5 identifica-se carbonato de níquel com energia de ligação de 283,3 eV (KOVÁCS; BERTÓTI; RADNÓCZI, 2008; LUSTEMBERG et al., 2016; SENANAYAKE et al., 2011). Essa espécie está presente desde a temperatura ambiente até 300 °C. Além disso, diferentemente do observado com a amostra PM5, a espécie C=C está presente da temperatura ambiente até 500 °C. Ademais, maiores contribuições de C=O são observadas em baixas temperaturas, enquanto em 600 °C não são mais detectados C=O e CO₃⁻ (ARTEAGA et al., 2019; BRIGGS; BEAMSON, 1992; CHEN; HONDA; ZHANG, 2005). A presença de espécies carbonáceas em baixas temperaturas justifica o formato de pico alargado observado no espectro de lantânio.

Tabela 8 - Quantidade de Ce⁴⁺ e Ce³⁺ durante a redução das amostras HT5.

	%Ce ⁴⁺	%Ce ³⁺
RT	85	15
200 °C	85	15
300 °C	84	16
400 °C	81	19
500 °C	75	25
600 °C	75	25

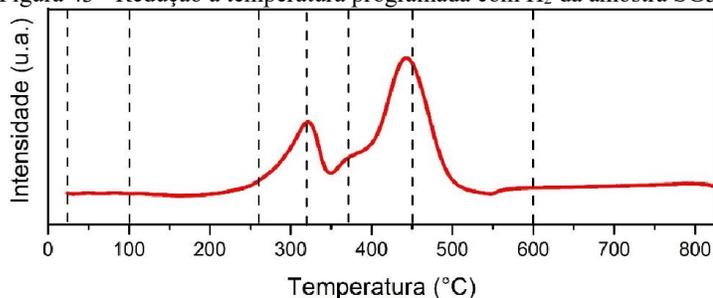
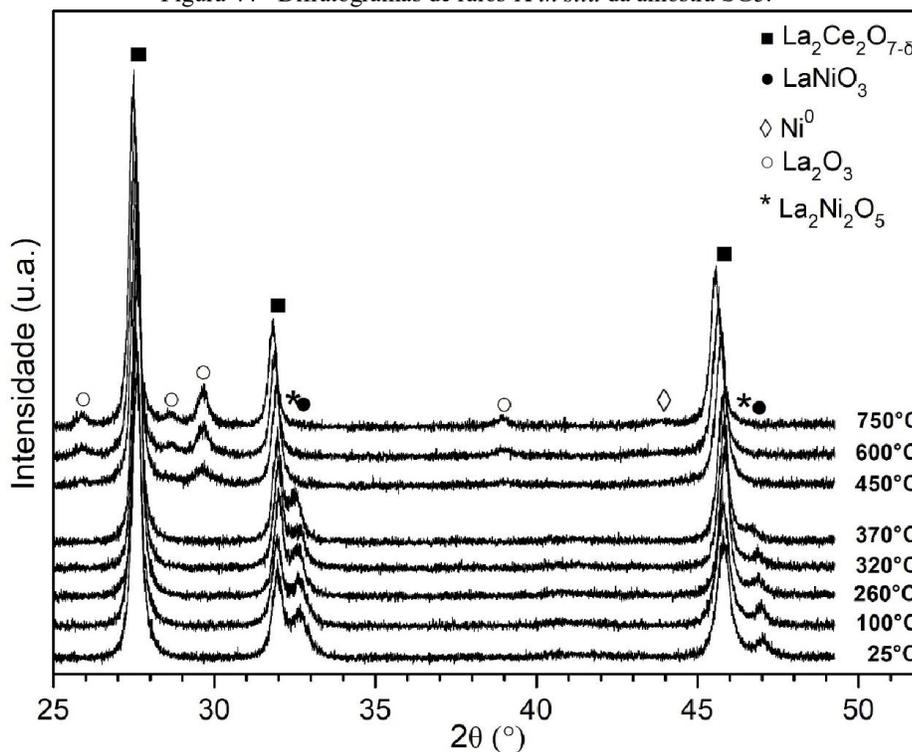
*RT = Temperatura ambiente em atmosfera oxidante (O₂)

Figura 42 - Espectros de fotoemissão na região do Ce 3d (a), La 3d (b) e C 1s (c) durante a redução com H₂ da amostra HT5.



5.5.7.3 Catalisador SG5

As temperaturas escolhidas para discussão dos dados de DRX *in situ* (Figura 44) foram baseadas no estudo de TPR, representadas por tracejados verticais na Figura 43.

Figura 43 - Redução a temperatura programada com H₂ da amostra SG5.Figura 44 - Difratogramas de raios-X *in situ* da amostra SG5.

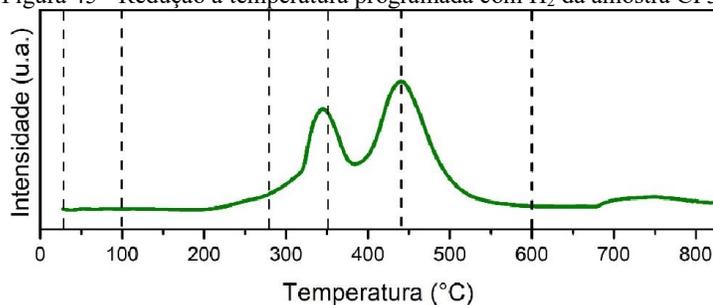
Os difratogramas da amostra SG5 obtidos a temperatura ambiente e a 100 °C são idênticos e mostram apenas as fases pirocloro $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$ e perovskita LaNiO_3 . Ao aumentar para 260 °C, observa-se uma diminuição na intensidade relativa da fase LaNiO_3 , indicando que a primeira etapa da redução (equação 27) está relacionada com o primeiro pico de redução no perfil obtido pela análise de TPR. Em 320 °C, o pico de difração principal da perovskita ($\sim 33^\circ$) aparenta estar mais alargado, sugerindo a coexistência das fases LaNiO_3 e $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$. Já em 370 °C, temperatura na qual se observa um ombro antes do segundo pico de redução na análise de TPR, o pico de difração em torno de 33° (2θ) apresenta aumento da intensidade relativa em comparação ao difratograma em 320 °C, sugerindo uma grande concentração da fase $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ nessa temperatura. Em 450 °C a fase La_2O_3 é detectada; sendo esse um produto da segunda

etapa de redução da perovskita (equação 28), pode-se correlacioná-lo com o segundo pico principal de redução na análise de TPR. Em 600 °C não é mais observado nenhum pico de difração que corresponda a alguma estrutura de perovskita, apenas picos característicos das fases pirocloro e La_2O_3 . A redução completa da perovskita gera La_2O_3 e Ni^0 , todavia, não são observados sinais de difração que correspondam a níquel metálico, sugerindo que esse metal esteja muito bem disperso.

5.5.7.4 Catalisador CP5

As temperaturas escolhidas para discussão dos dados de DRX *in situ* (Figura 46) foram baseadas no estudo de TPR, as quais estão indicadas por linhas tracejadas na Figura 45.

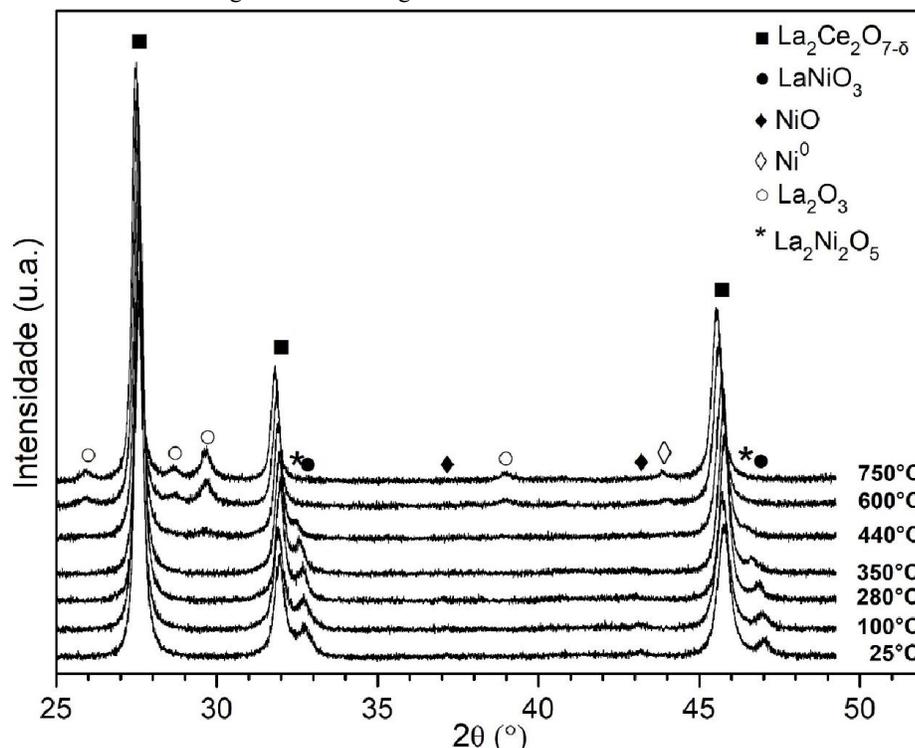
Figura 45 - Redução a temperatura programada com H_2 da amostra CP5.



Os difratogramas da amostra CP5, assim como das demais amostras, em temperatura ambiente e a 100 °C são idênticos, e nessa amostra são observadas as fases perovskita LaNiO_3 , pirocloro $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-8}$ e NiO . Em 280 °C, o pequeno pico de difração do óxido de níquel ainda está sendo difratado, mas como a intensidade do mesmo é baixa torna-se difícil afirmar se parte desse óxido foi reduzido nessa temperatura. Ademais, em 350 °C não são mais observados picos de difração característicos desse óxido. Todavia, os picos de difração da fase LaNiO_3 diminuem em sua intensidade relativa e estão deslocados para menores ângulos, sugerindo a coexistência das perovskitas LaNiO_3 e $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$. Com base nas análises de PCA das amostras PM5 e HT5, constata-se que a fase LaNiO_3 vai continuamente se reduzindo a $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ desde a temperatura ambiente até 350 °C (primeiro pico de redução no TPR); além disso, nessa temperatura o óxido de níquel existente também é reduzido, sendo isso evidenciado pelo aumento da intensidade do pico. Já em 440 °C, é observada claramente a diminuição das intensidades relativas dos picos característicos das perovskitas, associada ao aparecimento do pico de difração do La_2O_3 , sendo

esse um produto da segunda etapa de redução da perovskita (equação 28). Por consequência, o segundo pico de redução na análise de TPR pode ser atribuído a esta segunda etapa de redução.

Figura 46 - Difratomogramas de raios-X *in situ* da amostra CP5.

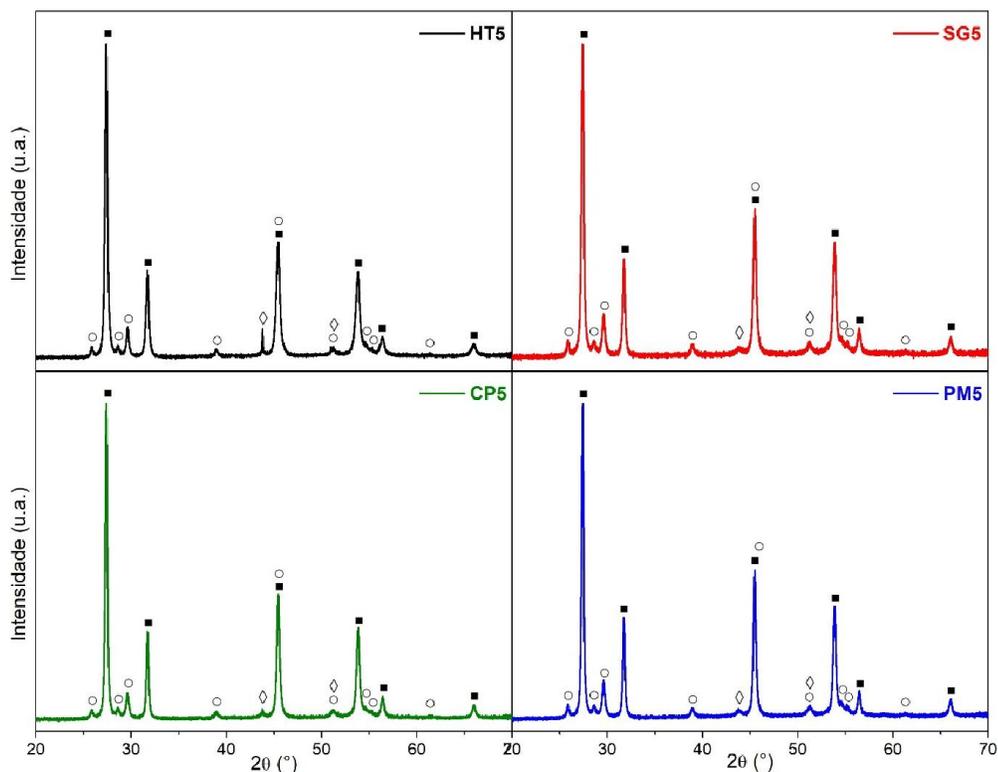


5.4.8 Difração de Raios X dos Materiais após Redução e após Reação

Na sequência do procedimento de redução *in situ*, os catalisadores foram mantidos a 750 °C durante 1 hora, ainda sob fluxo de hidrogênio. A Figura 47 apresenta os difratogramas normalizados das amostras HT5, SG5, CP5 e PM5 após este processo de redução.

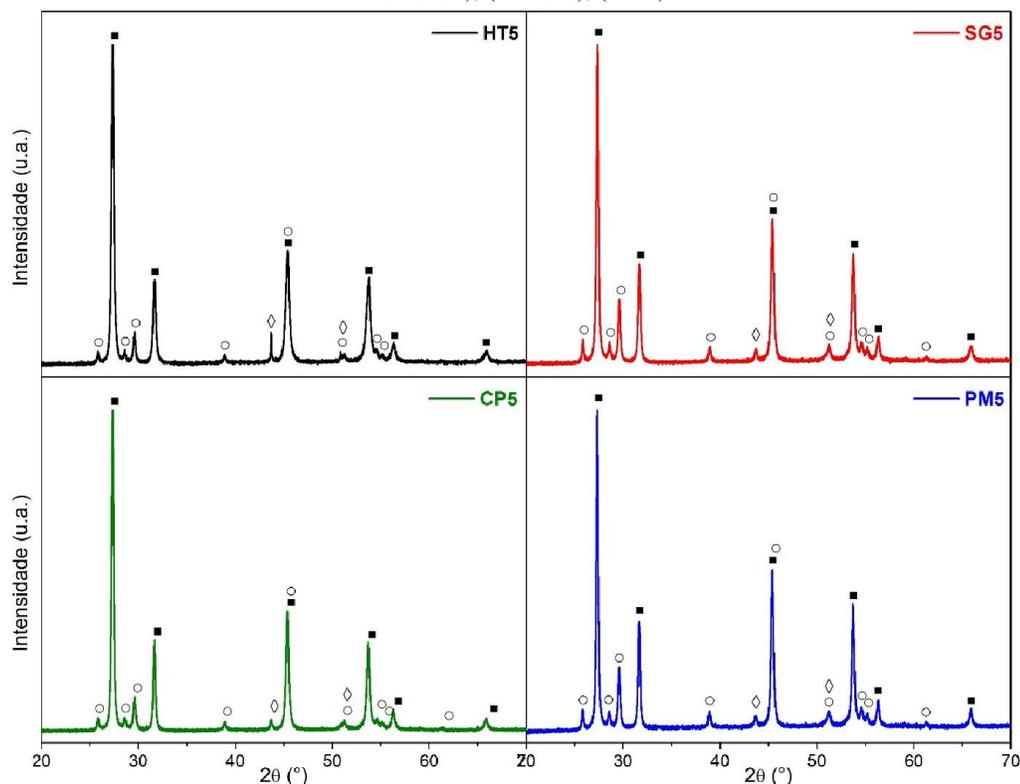
As amostras que inicialmente não apresentam sinais de NiO (SG5 e PM5) durante a sua redução *in situ*, também não exibem pico característico da fase Ni^0 até a temperatura de 750 °C. Entretanto, após 1 hora de redução nessa temperatura é possível ver claramente esse pico de difração. De fato, em todas as amostras ocorreu aumento da cristalinidade das fases secundárias (La_2O_3 e Ni^0), sendo a HT5 a que apresenta nitidamente o pico de Ni^0 mais intenso e a SG5 a que possui a fase La_2O_3 mais cristalina entre todas.

Figura 47 - Difratogramas do catalisador HT5, SG5, CP5 e PM5 após redução com H₂. (■ La₂Ce₂O_{7-δ}); (○ La₂O₃); (◇ Ni⁰).



Após 1 hora de redução, os mesmos catalisadores foram submetidos à reação de RSM por duas horas a 850 °C e então foram adquiridos os difratogramas que estão apresentados normalizados na Figura 48. Verifica-se que não ocorreu nenhuma mudança de fase quando comparados com os difratogramas obtidos após redução (Figura 47), apenas aumento de cristalinidade, tanto do óxido de lantânio quanto do níquel metálico. Isso sugere um aumento de tamanho de partícula durante a reação de reforma seca do metano.

Figura 48 - Difratogramas a 850°C dos catalisadores HT5, SG5, CP5 e PM5, após duas horas de reação. (■ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-8}$); (○ La_2O_3); (◇ Ni^0).



5.4.9 Tamanho Médio de Cristalito

A partir dos difratogramas apresentados nas Figuras 27, 47 e 48 foram calculados os tamanhos médios de cristalito de todas as fases encontradas em temperatura ambiente, após 1 e 2 horas de redução e reação, respectivamente. Esses valores estão apresentados na Tabela 9. O cálculo do tamanho médio de cristalito foi realizado pela equação de Scherrer, utilizando 3 picos de difração de cada fase quando estes não estavam sobrepostos.

No cálculo do tamanho médio do cristalito da fase $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-8}$ foram utilizados os picos de difração (2θ) 46,12, 54,68 e 67,28° na temperatura ambiente e 31,87 e 27,52° em 750 e 850 °C. O aumento de temperatura e diferentes atmosferas levou ao aumento do tamanho médio de cristalito dessa fase em todos os catalisadores, com exceção da amostra HT5, na qual após redução e reação o tamanho médio do cristalito permaneceu o mesmo. Além disso, esse catalisador foi o que apresentou menor tamanho de cristalito após 2 h de reação.

A fase perovskita LaNiO_3 , em temperatura ambiente, apresentou tamanhos médios de cristalito variando de 10 a 19 nm, sendo o menor correspondente à amostra preparada pelo método de coprecipitação e o maior àquela obtida por sol-gel (nesse cálculo foram utilizados

os picos de difração 2θ 32,92, 47,4 e 58,56°). Já o NiO apresentou tamanhos médios de 47,6 e 32,1 nm nas amostras preparadas pelos métodos hidrotérmico e coprecipitação, respectivamente (nesse cálculo foram utilizados os picos de difração 37,26, 46,29 e 62,89° (20)).

Após redução, a fase perovskita foi completamente degradada, formando-se La_2O_3 e Ni^0 . O óxido de lantânio apresentou tamanho médio de cristalito variando de 19 a 22 nm. Já após 2 h de reação, o tamanho médio de cristalito, em todas as amostras, aumentou. Os picos de difração utilizados para calcular o tamanho médio de cristalito dessa fase foram os localizados em 29,8 e 39,19° (20).

O níquel metálico apresentou, após 1 h de redução, tamanhos diferentes dependendo do método de síntese. O método de sol-gel foi o que gerou menores tamanhos médios (6 nm), seguido pelos métodos de Pechini modificado (8 nm) e coprecipitação (27 nm). Incontestavelmente, o método hidrotérmico gerou o maior tamanho médio de cristalitos de Ni^0 (87 nm). Apesar disso, após 2 h de reação não houve mudança significativa neste valor. De maneira oposta, os outros catalisadores sofreram considerável aumento do tamanho médio de cristalito.

Tabela 9 - Tamanho médio de cristalito (nm) das fases encontradas à temperatura ambiente, após 1 hora de redução e após 2 horas de reação.

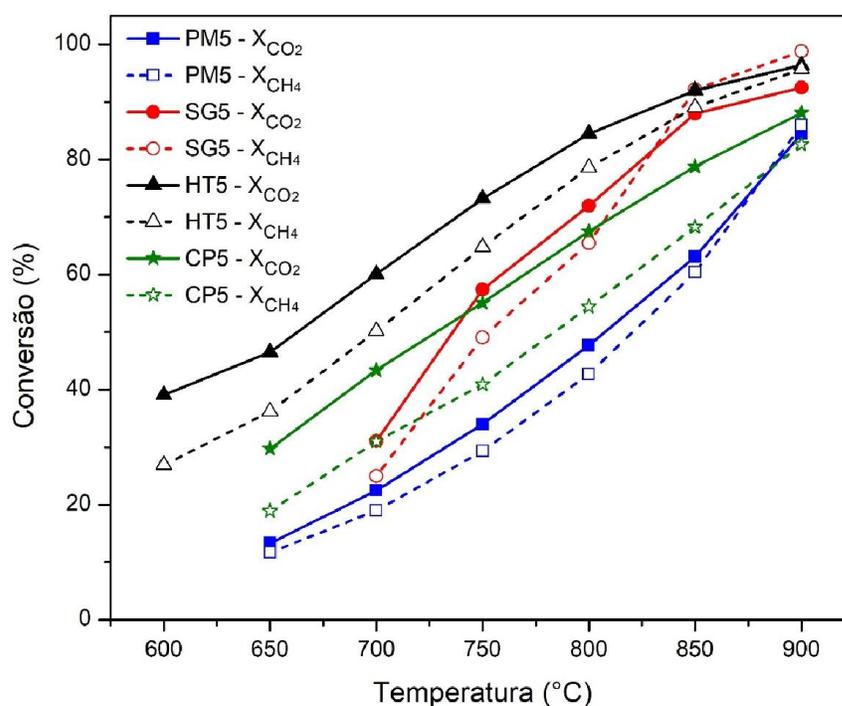
		SG5	PM5	HT5	CP5
$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$	$T_{\text{Amb.}}$	14	17	11	14
	1h redução	26	29	23	28
	2h reação	32	32	24	29
LaNiO_3	$T_{\text{Amb.}}$	19	11	13	10
NiO	$T_{\text{Amb.}}$	-	-	48	32
	1h redução	20	19	22	19
	2h reação	27	26	26	24
Ni^0	1h redução	6	8	87	27
	2h reação	22	19	87	35

5.4.10 Aplicação dos Catalisadores na Reação de Reforma Seca do Metano

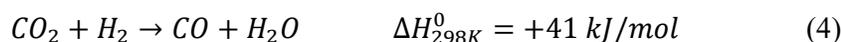
5.4.10.1 Ensaio catalítico com patamares de temperatura

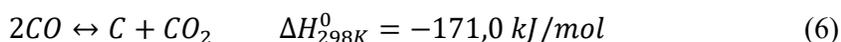
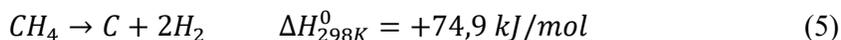
A Figura 49 mostra as conversões de CO_2 e de CH_4 , em função da temperatura, sobre os catalisadores CP5, HT5, SG5 e PM5. Os materiais sem níquel CP, HT, SG e PM não apresentaram atividade catalítica na reação de reforma seca do metano, nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, e por essa razão não estão apresentados na Figura 49.

Figura 49 - Conversões de CO_2 e CH_4 com catalisadores HT5, SG5, CP5 e PM5 em diferentes temperaturas.



A amostra PM5 mostrou-se ativa acima de 650 °C e o aumento da temperatura levou a aumento das conversões de CH_4 e CO_2 . Apesar de ser um catalisador com mais baixa conversão de reagentes em todas as temperaturas, foi o que levou a conversões muito próximas entre CH_4 e CO_2 . Isso indica que esse catalisador não favorece reações paralelas e indesejadas, como a reação reversa de *shift* (equação 4) e a reação de Boudouard (equação 6).





O catalisador CP5 também foi ativo acima de 650 °C. As conversões de CH₄ e de CO₂ foram maiores que na reação com PM5, em todas as temperaturas. Entretanto, a conversão de CO₂ foi muito maior que a de CH₄. Isso é consequência de reações paralelas, como a reversa de *shift* (equação 4) que é altamente endotérmica e favorecida até 820 °C, a decomposição do metano (equação 5), favorecida em temperaturas superiores a 500 °C e a reação de Boudouard (equação 6), favorecida até 700 °C (PAKHARE; SPIVEY, 2014). A reação reversa de *shift* é a principal responsável pela maior conversão do CO₂ em todas as temperaturas analisadas, pois foi observada a presença de água no reator, um dos produtos desta reação.

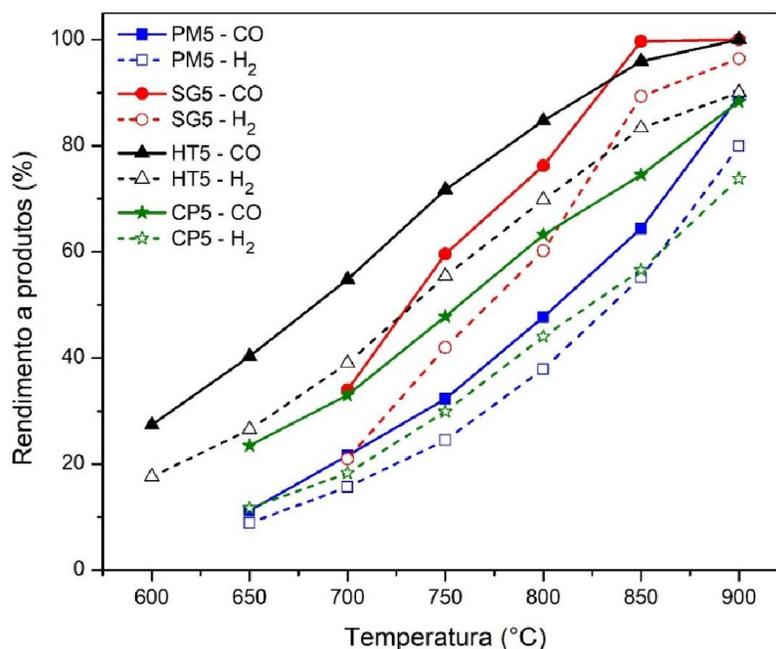
O catalisador SG5 só começou a apresentar atividade significativa em 700 °C, com conversões inferiores às obtidas com o CP5, porém a 750 °C estas já estavam próximas. Além disso, acima de 750 °C sua conversão foi superior às observadas nas reações que utilizaram os catalisadores CP5 e PM5. Com relação à fuga da idealidade da reação de RSM (equação 2), apenas em 750 e 800 °C a conversão de CO₂ foi ligeiramente superior à de CH₄. Isso possivelmente ocorreu devido à reação inversa de *shift* (equação 4), que é altamente endotérmica e favorecida até 820 °C, confirmada pela formação de água durante a reação. (PAKHARE; SPIVEY, 2014).

Com o catalisador HT5, a conversão dos reagentes foi superior às de todos os outros catalisadores testados nesse trabalho, além de ser o único ativo em temperaturas mais baixas (600 °C). Isso pode estar relacionado à maior interação entre o níquel e o suporte, uma vez que a temperatura de redução desse material é maior do que a de todos os outros. No entanto, abaixo de 850 °C a conversão do CO₂ foi superior à de CH₄, possivelmente devido à reversa de *shift* (equação 4), à decomposição do metano (equação 5) e à reação de Boudouard (equação 6) (PAKHARE; SPIVEY, 2014). De fato, observa-se que as diferenças entre conversões de CO₂ e CH₄ são maiores até 700 °C, indicando ocorrência destas reações paralelas. Acima desta temperatura a diferença diminui, indicando que a reação de Boudouard não é mais favorecida. Em 850 e 900 °C já não existe mais diferença significativa entre conversões de CO₂ e CH₄, sinalizando que ocorre preferencialmente a RSM.

A Figura 50 apresenta os rendimentos a produtos nas reações catalisadas pelas amostras CP5, HT5, SG5 e PM5. O rendimento a CO foi maior do que a H₂ com todos os catalisadores, até mesmo em altas temperaturas; esse comportamento está de acordo com a distribuição de

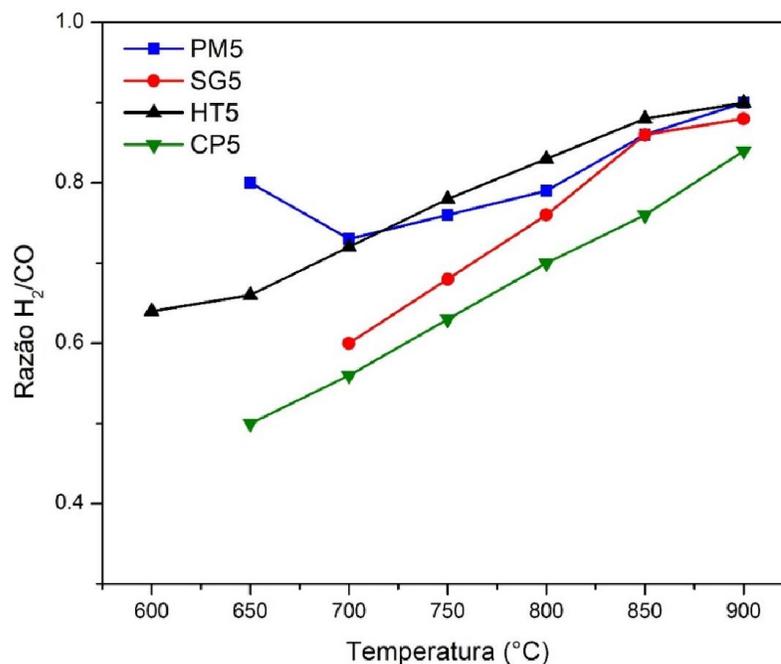
produtos no equilíbrio termodinâmico, quando se assume que não há formação de carbono durante a RSM, apresentada na Figura 1. Abaixo de 850 °C a reação reversa de *shift* é a principal responsável por esse comportamento, uma vez que consome H₂ e produz CO, além de ser termodinamicamente favorecida. No entanto, nas temperaturas mais altas, onde as conversões dos dois reagentes são muito próximas, a diferença nos rendimentos a produtos deveria ser menor. Provavelmente ocorreu sinterização dos sítios ativos e/ou possível formação de carbono em temperaturas mais baixas, os quais foram decompostos apenas em temperatura mais altas, alterando o rendimento esperado para as conversões apresentadas na Figura 49.

Figura 50 - Rendimento a H₂ e CO com as amostras HT5, SG5, CP5 e PM5 em diferentes temperaturas.



A Figura 51 mostra as razões de produtos H₂/CO formados na reforma seca do metano, em função da temperatura. De modo geral, o aumento de temperatura resultou em aumento desta razão com todos os catalisadores, o que indica um favorecimento da reação reversa de *shift* (equação 4) e, principalmente, da decomposição do metano (equação 5) com o aumento da temperatura.

Figura 51 - Razão H_2/CO das amostras HT5, SG5, CP5 e PM5 em diferentes temperaturas.



5.4.10.2 Ensaios de estabilidade de curta duração a 850 °C

A Figura 52 apresenta as conversões de CO_2 e de CH_4 sobre as amostras HT5, SG5, CP5 e PM5 durante os ensaios de estabilidade, por 8 horas, a 850 °C.

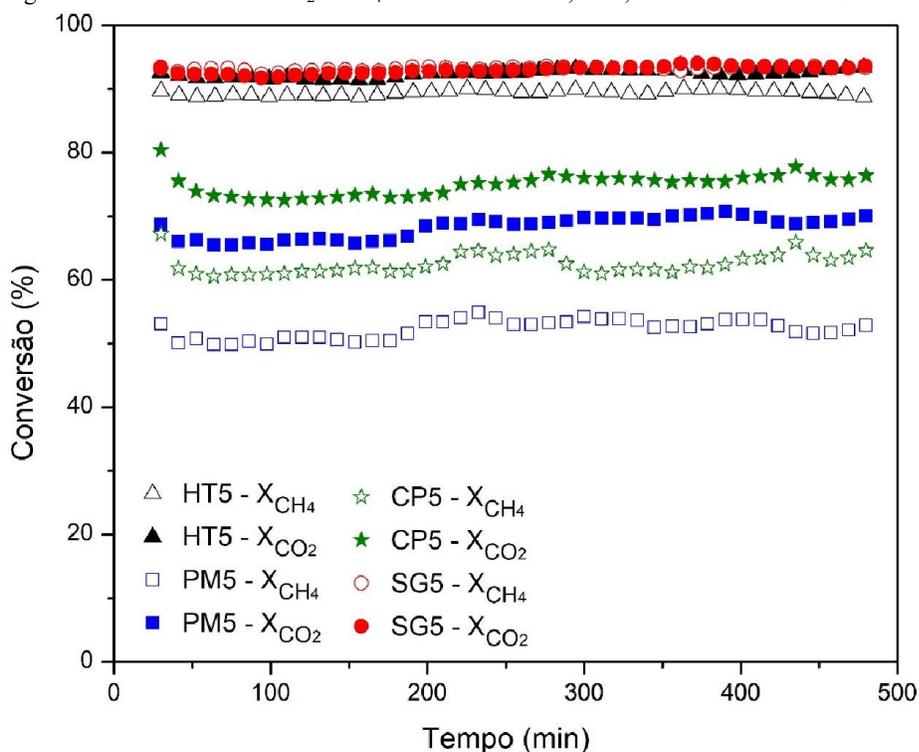
Como pode-se observar, nenhuma das amostras sofreu desativação, mantendo constantes os consumos de CO_2 e de CH_4 . Ainda que diferentes óxidos tenham sido formados em consequência dos diferentes métodos de preparo utilizados, o fato de nenhum dos catalisadores apresentar desativação sugere que a mistura de óxidos dos tipos pirocloro $La_2Ce_2O_{7-8}$ e perovskita $LaNiO_3$ consegue impedir e/ou inibir a formação e deposição de carbono na superfície do catalisador.

Com exceção do catalisador PM5, as conversões dos reagentes no teste em patamares de temperatura e no de estabilidade foram similares. Entretanto, com o catalisador PM5 nota-se diferença significativa entre os resultados dos dois testes, visto que no primeiro, a 850 °C as conversões de CH_4 e CO_2 foram similares e no teste de estabilidade a diferença foi de aproximadamente 17%. Já com o catalisador SG5, apesar do comportamento reacional não ter sido tão diferente quanto com a amostra PM5, nota-se que nas temperaturas de 850 e 900 °C, no ensaio de patamares de temperatura, a conversão do metano foi maior do que do dióxido de carbono. Visto que no experimento de estabilidade a 850 °C esse perfil não foi observado, pressupõe-se que no teste em patamares de temperatura ocorreu modificações no material no

decorrer do experimento. Provavelmente, em temperaturas mais baixas ocorreu sinterização do metal e/ou suporte, ou ainda, acúmulo carbono na superfície do material e, quando testado em temperaturas mais altas, deslocou o equilíbrio reacional.

As reações com os catalisadores SG5 e HT5 apresentam conversões de CH_4 e CO_2 muito próximas (90%) e isso sugere que em ambos os casos o processo reacional está ocorrendo preferencialmente de forma estequiométrica, ou seja, apenas a reação 2 está se desenvolvendo. De fato, com esses catalisadores não foi observada a formação de água. De maneira oposta, com os catalisadores CP5 e PM5 observa-se conversões de CO_2 maiores que as de CH_4 . Isso indica que a reação reversa de *shift* (equação 4) está ocorrendo de forma expressiva. Como confirmação desta possibilidade, verificou-se visualmente a formação de água como subproduto deste processo.

Figura 52 - Conversões de CO_2 e CH_4 das amostras HT5, SG5, CP5 e PM5 durante 8 horas.



As Figuras 53 e 54 apresentam os rendimentos a produtos e as razões entre H_2 e CO durante os testes de estabilidade. Pode-se observar na Figura 53 que o rendimento a CO foi sempre superior ao rendimento a H_2 . Com os catalisadores CP5 e PM5 esse comportamento era esperado, uma vez que a conversão do CO_2 foi maior do que a do CH_4 e também foi observada a formação de água, evidências claras de que a reação reversa de *shift* ocorreu de forma

expressiva. Entretanto, com os catalisadores SG5 e HT5 esse comportamento não foi observado e deve merecer investigações adicionais no futuro.

Figura 53 - Rendimento a H_2 e CO das amostras HT5, SG5, CP5 e PM5 durante 8 horas.

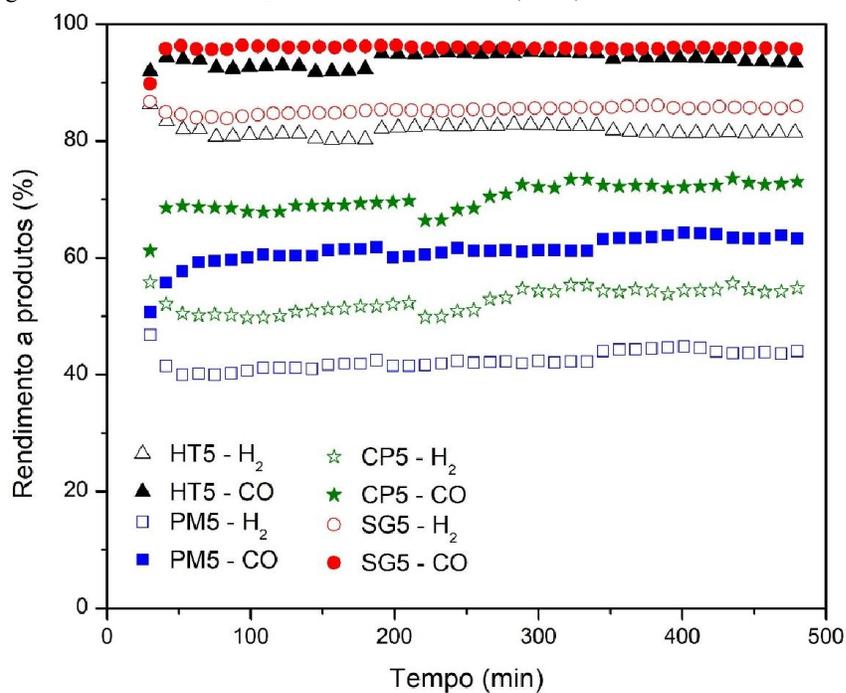
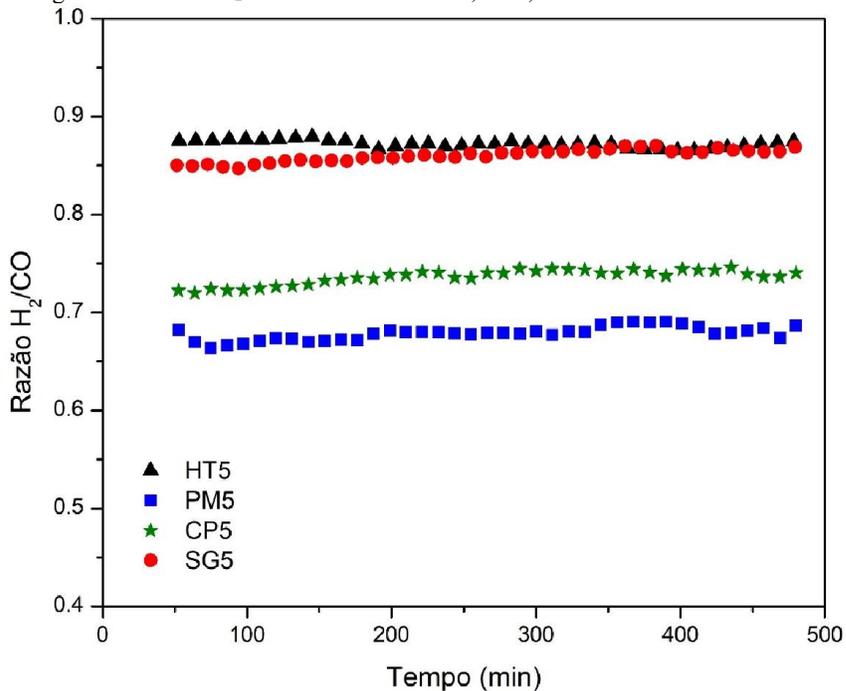


Figura 54 - Razão H_2/CO das amostras HT5, SG5, CP5 e PM5 durante 8 horas.



5.4.11 Estudos *in situ* Durante a Reação de RSM a 600 °C

A fim de entender o que acontece na superfície dos catalisadores durante a RSM, as amostras PM5 e HT5 foram analisadas através de APXPS em diferentes condições reacionais relacionadas à RSM. Esses catalisadores foram escolhidos por apresentarem o melhor e o pior desempenho catalítico durante os testes em patamares de temperatura e de estabilidade, apresentados nas Figuras 49 e 52, respectivamente. Devido às limitações do sistema de aquecimento (laser infravermelho), os experimentos foram realizados à temperatura de 600 °C na faixa de 0,5 a 1 mbar. Os experimentos foram realizados estequiometricamente nessa sequência: 1) H₂; 2) CH₄ + CO₂; 3) CH₄ + N₂; 4) CH₄ + CO₂; 5) CO₂ + N₂; 6) CH₄ + CO₂; 7) CH₄ + CO₂ + H₂O. Além de APXPS, essa sequência de experimentos, nessa mesma temperatura, foi realizada similarmente na análise de XANES (Figura 57).

A Figura 55 e a Tabela 10 mostram, respectivamente, os espectros de fotoemissão nas regiões do Ce 3d e do La 3d e as quantidades de cério 3+ e 4+ nas amostras HT5 e PM5, nos diferentes meios reacionais. Nota-se que em atmosfera de hidrogênio, ambas as amostras possuíam 25% de Ce 3+, entretanto, ao trocar para CH₄ e CO₂ essa porcentagem diminuiu consideravelmente, passando a 6 e 11% nas amostras PM5 e HT5, respectivamente. Constatou-se também que em todas as vezes em que o experimento foi retornado a esse meio reacional, a quantidade de cério reduzido foi a mesma, indicando boa reprodutibilidade do experimento. Ademais, a fim de verificar a contribuição individual de cada reagente na reprodutibilidade do cério, estes foram adicionados separadamente com nitrogênio; este foi utilizado para manter proporcionalmente a mesma pressão que se estabelece quando se admite simultaneamente os dois reagentes da RSM. No caso de apenas metano e nitrogênio, as duas amostras permaneceram com a mesma quantidade de cério reduzido. Todavia, quando dióxido de carbono e nitrogênio foram introduzidos, a quantidade de cério 3+ permaneceu a mesma na superfície da amostra HT5, contudo a amostra PM5 apresentou redução ainda maior desse valor (1%).

Figura 55 - Espectros de fotoemissão e deconvolução na região do Ce 3d das amostras HT5 (a) e PM5 (b) em diferentes condições.

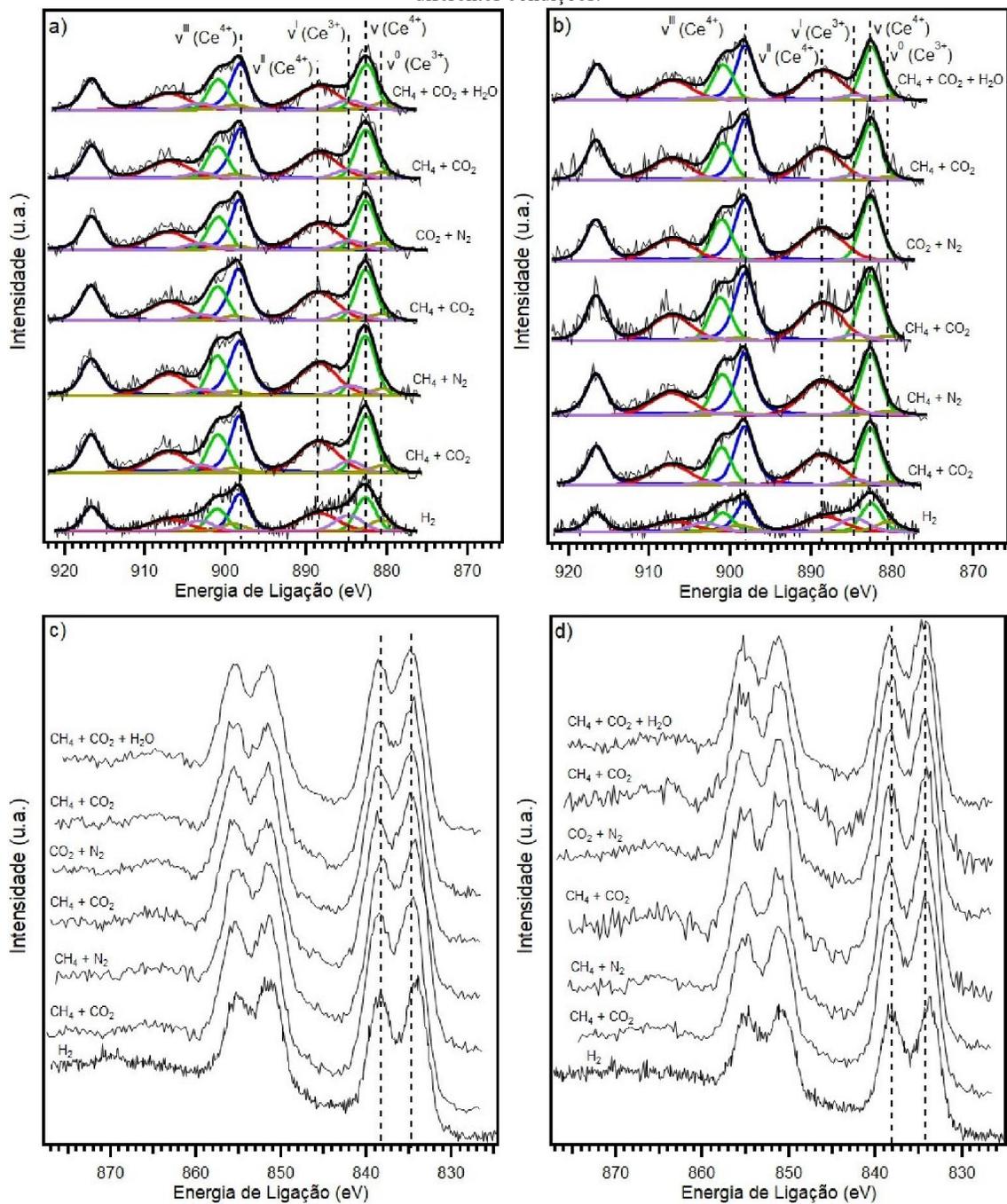


Tabela 10 - Quantidade de Ce^{4+} e Ce^{3+} das amostras HT5 e PM5 em diferentes condições atmosféricas.

	HT5		PM5	
	% Ce^{4+}	% Ce^{3+}	% Ce^{4+}	% Ce^{3+}
H₂	75	25	75	25
CH₄ + CO₂	89	11	94	6
CH₄ + N₂	89	11	94	6
CH₄ + CO₂	89	11	94	6
CO₂ + N₂	89	11	99	1
CH₄ + CO₂	89	11	94	6
CH₄ + CO₂ + H₂O	87	13	94	6

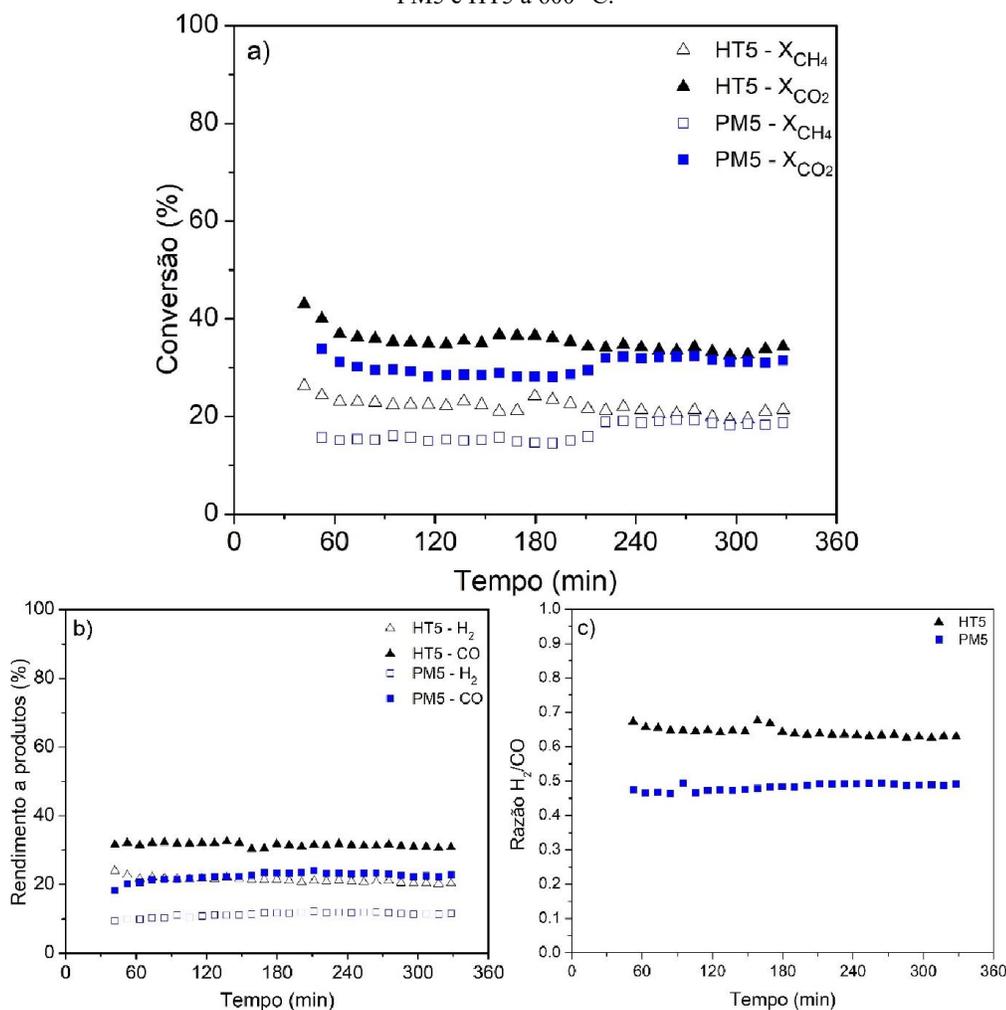
Conversão do metano menor que a de dióxido de carbono (Figura 56) é um indicativo que a reação reversa de *shift* está ocorrendo de forma intensa, portanto, a presença de água no meio reacional, em grande parte do leito catalítico, é presumível. Em vista disso, no experimento utilizando $CH_4 + CO_2 + H_2O$ foi assumido que a diferença entre as conversões dos reagentes na RSM (~13%) fosse referente somente à reação reversa de *shift* e com isso foi ajustada a pressão de vapor pertinente a essa porcentagem. Dessa forma, foi constatado que no catalisador PM5 a água não alterou a quantidade presente de cério reduzido, enquanto que no catalisador HT5 ocorreu um leve aumento neste valor. Esse aumento, entretanto, pode ser referente aos danos causados pelo feixe de fótons devido ao longo tempo de exposição.

Em relação aos espectros de fotoemissão na região do La 3d (Figura 55-b), a partir das linhas pontilhadas no nível degenerado La $3d_{5/2}$, nota-se que a distância entre o pico principal e o satélite se mantém constante em todas as atmosferas reacionais. Contudo, nas duas amostras essa distância é um pouco menor de que quando o material está em atmosfera de hidrogênio. Como citado anteriormente, a distância entre o pico principal e o satélite é sensível aos átomos ligantes ao lantânio, por isso é razoável assumir que ao menos parte do lantânio superficial está ligado a espécies de carbono e/ou hidroxilas (LI et al., 2019; SUNDING et al., 2011).

A Figura 56 apresenta as conversões de metano e dióxido de carbono (a), rendimento a produtos (b) e a razão entre hidrogênio e monóxido de carbono durante a reação de RSM a 600 °C. Em ambas as amostras, as conversões de dióxido de carbono e rendimento a monóxido de carbono foram maiores que as conversões de metano e rendimento a hidrogênio. Isso indica que a reação reversa de *shift* (equação 4) está ocorrendo de forma expressiva. Para a amostra HT5 os valores encontrados de conversão, rendimento e razão H_2/CO foram similares aos encontrados no teste em patamares de temperatura. Entretanto a amostra PM5 não apresentou o mesmo comportamento. No teste em patamares de temperatura, essa amostra não apresentou conversões significativas (<2%) dos reagentes e, por isso, não são apresentados os dados de

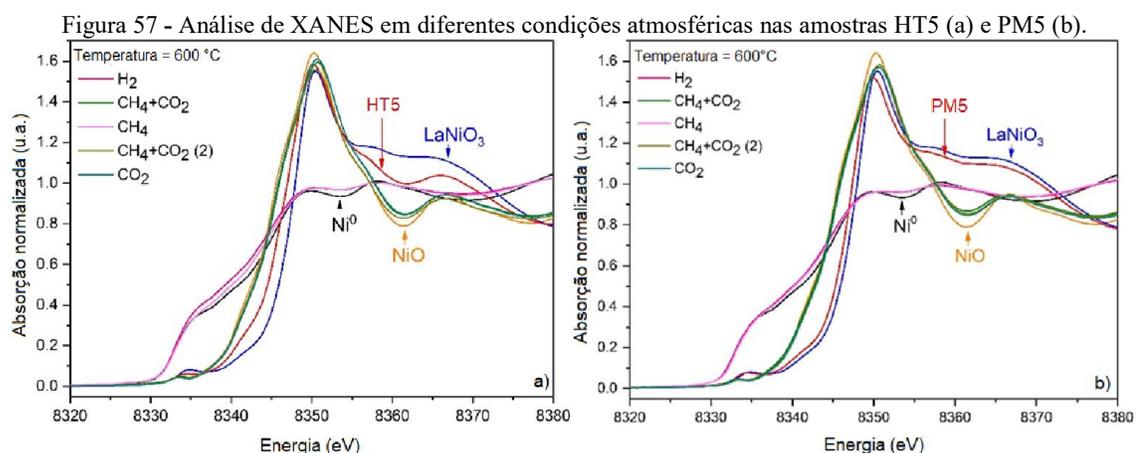
conversão, rendimento e razão H_2/CO nessa temperatura (Figuras 49, 50 e 51, respectivamente). Alguns trabalhos na literatura, como o desenvolvido por Pino e colaboradores, mostram que diferentes temperaturas de redução influenciam a atividade catalítica e estabilidade do material durante a RSM (PINO et al., 2017). Em vista disso, é provável que para a amostra sintetizada pelo método de Pechini modificado a redução da temperatura de redução de 750 para 600 °C tenha beneficiado a atividade catalítica.

Figura 56 - Conversão de CH_4 e CO_2 (a), rendimento a produtos (b) e razão entre H_2 e CO (c) dos catalisadores PM5 e HT5 à 600 °C.



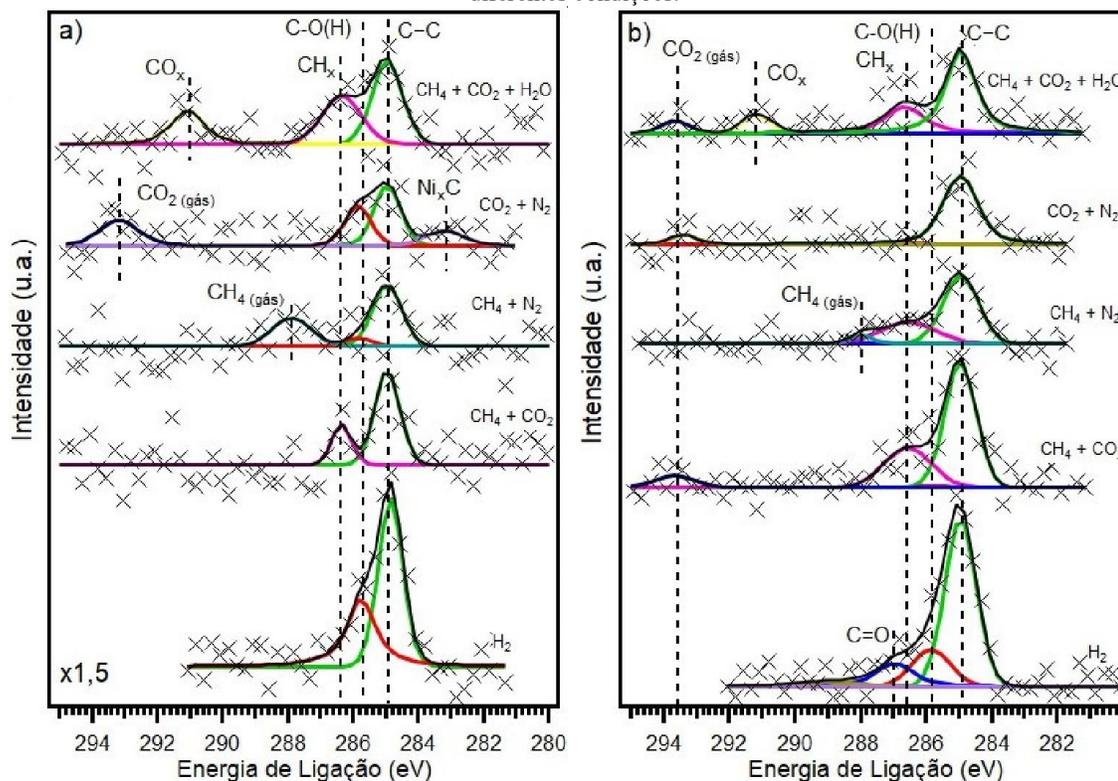
Uma vez que não foi possível analisar o níquel superficial pela técnica de APXPS em virtude da complexidade nas sobreposições das regiões dos espectros entre Ni 2p, La 3d e Ce 3d, foi realizada a mesma sequência de experimentos pela técnica de XANES na borda K do níquel e os resultados obtidos são mostrados na Figura 57. Nas duas amostras, as análises mostraram apenas dois estados de oxidação, Ni^{2+} (do NiO) e Ni^0 , ademais, nenhuma das

condições reacionais levou à reoxidação da amostra para Ni^{3+} . Primeiramente, em atmosfera de hidrogênio, como esperado, ambas as amostras foram totalmente reduzidas a níquel metálico. Ao mudar para a mistura reacional ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) foi observada mudança do estado de oxidação de Ni^0 para Ni^{2+} em poucos minutos. Na sequência, os materiais foram expostos a apenas metano e, visto que o metano é um composto redutor, com o tempo o níquel voltou para o estado metálico. Para confirmar o papel do dióxido de carbono na reação, voltou-se às condições iniciais de reação ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) e ao estabilizar a fase NiO , os materiais foram expostos a apenas dióxido de carbono. Nesse ambiente, o níquel presente foi observado apenas no estado de oxidação +2.



Em relação aos espectros na região do C 1s obtidos com diferentes atmosferas reacionais relacionadas à RSM, é importante citar que quando adquiridos com energia de excitação de 1200 eV não foi observado nenhum pico referente a carbono em todas os meios reacionais e, por isso, diminuiu-se a energia de excitação para 700 eV e aumentou-se a sensibilidade da análise. A Figura 58 a e b mostram os espectros na região do C 1s das amostras HT5 e PM5, respectivamente, obtidos nesta nova situação. Ainda que esses espectros tenham sido adquiridos em alta sensibilidade e em alta resolução, a quantidade de carbono foi mínima, sendo difícil distinguir os picos do ruído de fundo. Ademais, a intensidade dos picos na amostra HT5 foi menor do que as da PM5, a Figura 58-a está ampliada em 1,5 vezes em relação a Figura 58-b, sendo ainda mais difícil identificar os picos relativos a alguma espécie de carbono. Isso já indica menor quantidade e/ou tempo de permanência das espécies de carbono na superfície do catalisador HT5. Ademais, em todos os espectros, nas duas amostras, sempre foi observado a presença de carbono C-C (284,95 eV) em maior ou menor quantidade (KOVÁCS; BERTÓTI; RADNÓCZI, 2008; PAWELEC et al., 2007).

Figura 58 - Espectros de fotoemissão e deconvolução na região do C 1s das amostras HT5 (a) e PM5 (b) em diferentes condições.



No ensaio com os reagentes da RSM ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$), em ambas as amostras foram observadas espécies intermediárias CH_x (286,35 eV) adsorvidas na superfície do catalisador, ademais, na amostra PM5 CO_2 na fase gás (293,2 eV) também foi identificado (LUSTEMBERG et al., 2016, 2018). Ao substituir dióxido de carbono por nitrogênio no meio reacional, como esperado, não foi identificado dióxido de carbono na fase gás em nenhuma das amostras. Além disso, em ambas as amostras foi identificado metano na fase gás, em grande quantidade na amostra HT5 e em quantidade pouco expressiva na amostra PM5, todavia, essa apresentou maior quantidade de espécies CH_x adsorvidas. Ademais, na amostra HT5 identificou-se um pequeno pico de C-O(H).

No experimento com atmosfera de dióxido de carbono e nitrogênio foi observado pico de CO_2 na fase gás em ambas amostras. Na amostra PM5, além do próprio reagente, foram identificadas apenas espécies C-C. Já na amostra HT5, além do reagente e de espécies C-C, também foram identificadas espécies C-O e Ni_xC (283,3 eV) (LUSTEMBERG et al., 2016; SENANAYAKE et al., 2011), indicando uma maior reatividade entre o CO_2 e o sítios de níquel. Já no experimento realizado com adição de água ao meio reacional, uma nova espécie de carbono é observada. Espécies CO_x foram encontrados em 291,1 eV (LUSTEMBERG et al.,

2016, 2018; SENANAYAKE et al., 2011) e podem indicar outro caminho reacional na presença de água.

Os espectros de fotoemissão coletados na região do O 1s das amostras HT5 e PM5, com energia de excitação de 700 eV, estão apresentados na Figura 59 a e b, respectivamente. Os espectros foram deconvolvidos em 3 picos principais, sendo o de mais baixa energia (529,7 eV) referente às ligações entre O-Ce(IV). Já o pico em 530,95 eV pode ser atribuído às ligações O-Ce(III) e/ou O-La (BECHE et al., 2012; MULLINS; OVERBURY; HUNTLEY, 1998). O pico de fotoemissão em 532,5 eV é normalmente reportado na literatura como sendo referente ao grupo hidroxila (RABELO-NETO et al., 2018; SOHN et al., 2017; SUTTHIUMPORN; KAWI, 2011) e/ou a compostos carbonáceos (MERINO et al., 2006; RABELO-NETO et al., 2018; XU et al., 2019a), entretanto, em alguns estudos mais específicos da superfície do La₂O₃, como os reportados por Sunding e colaboradores e Li e colaboradores, esse pico foi atribuído à diferente coordenação do oxigênio na estrutura cristalina, sendo este de coordenação igual a seis, distinto do citado anteriormente (530,95 eV), com número de coordenação igual a quatro (LI et al., 2019; SUNDING et al., 2011).

Figura 59 - Espectros de fotoemissão e deconvolução na região do O 1s das amostras HT5 (a) e PM5 (b) em diferentes condições.

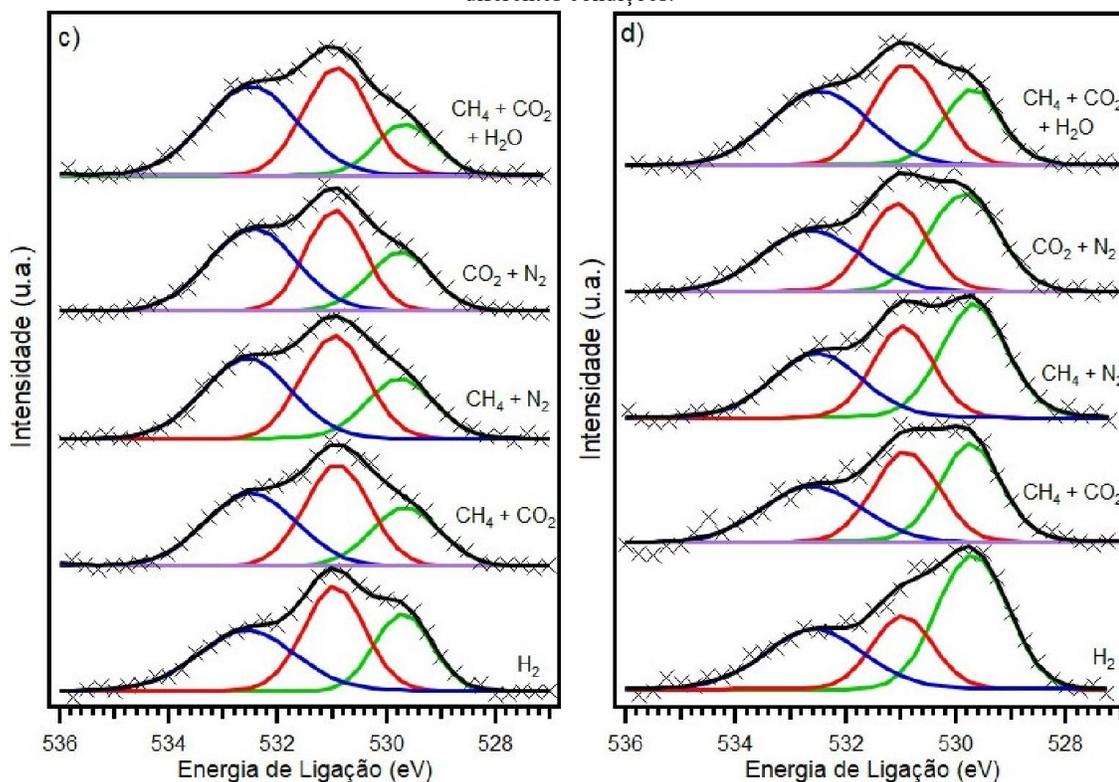


Tabela 11 - Quantidade dos diferentes picos de oxigênio na amostra HT5, em diferentes condições atmosféricas.

	Ce-O (IV) (%)	Ce-O (III)/La-O (%)	OH/Carbonatos (%)
H₂	26	38	36
CH₄ + CO₂	23	38	39
CH₄ + N₂	24	37	39
CO₂ + N₂	23	35	42
CH₄ + CO₂ + H₂O	16	39	45

Tabela 12 - Quantidade dos diferentes picos de oxigênio na amostra PM5, em diferentes condições atmosféricas.

	Ce-O (IV) (%)	Ce-O (III)/La-O (%)	OH/Carbonatos (%)
H₂	46	23	31
CH₄ + CO₂	36	33	31
CH₄ + N₂	40	29	31
CO₂ + N₂	37	30	33
CH₄ + CO₂ + H₂O	25	36	39

Visto que nos espectros de fotoemissão na região do C 1s (Figura 58) apenas uma pequena quantidade de compostos carbonáceos foi encontrada, considera-se que o principal componente que influencia esse pico é o oxigênio ligado ao lantânio com número de coordenação igual a seis. Ademais, deve ser levado em consideração a contribuição de compostos carbonáceos e de grupos hidroxilas mesmo que de maneira mais branda, principalmente os ligados ao lantânio, uma vez que a presença desses foi observado nos espectros de fotoemissão na região do La 3d (Figura 55).

Ao observar as Figura 59 a e b e as Tabela 11 e Tabela 12, nota-se que a principal diferença entre as amostras HT5 e PM5 foi a quantidade de oxigênios superficiais ligados ao cério (IV) (pico em verde), sendo que a amostra PM5, em todas as condições testadas, apresentou maior porcentagem desse componente quando comparado à HT5. Em hidrogênio, por exemplo, a amostra HT5 continha apenas 26% do oxigênio superficial ligado ao cério (IV) enquanto a amostra PM5 apresentava 46%. Em contrapartida, ainda em hidrogênio, a quantidade de oxigênio superficial ligado ao cério (III) e/ou lantânio foi maior na amostra HT5 (38%) do que na amostra PM5 (23%).

Nas condições reacionais da RSM (CH₄ + CO₂), em ambas as amostras houve decréscimo da quantidade de oxigênios ligados ao cério (IV), todavia, isso ocorreu de maneira muito mais expressiva na amostra PM5. A diminuição desse componente, nessa amostra, foi

diretamente proporcional ao aumento do pico em 530,95 eV. Por outro lado, a diminuição da quantidade de oxigênio ligado a cério IV na amostra HT5 foi diretamente proporcional ao aumento de compostos carbonáceos e/ou grupos hidroxilas.

A fim de avaliar a contribuição individual de cada reagente na superfície dos catalisadores foram realizados experimentos apenas com metano ou dióxido de carbono e nitrogênio. Na amostra HT5, a distribuição dos oxigênios ligados a outros compostos não se alterou significativamente na presença de apenas metano, entretanto, em atmosfera de dióxido de carbono ocorreu um leve aumento da quantidade de compostos carbonáceos e/ou grupos hidroxilas mediante a diminuição do pico em 530,95 eV. Diferentemente da amostra HT5, na amostra PM5, em presença de metano, houve aumento da quantidade de oxigênios ligados ao cério (IV) e, conseqüentemente, diminuição de oxigênios ligados ao cério (III) e/ou lantânio. Já em atmosfera de dióxido de carbono, observou-se nessa amostra a mesma quantidade de oxigênios ligados a cério III existente em atmosfera reacional, entretanto, ocorreu uma diminuição do pico em 530,95 eV e aumento dos compostos carbonáceos e/ou grupos hidroxilas. Ademais, ao adicionar água no sistema reacional, em ambas as amostras diminuiu a concentração de oxigênio ligado ao cério IV e, como esperado, aumentou a quantidade de grupos hidroxilas presentes na superfície dos materiais.

5.4.12 Busca por Compostos de Carbono Depositados na Superfície do Catalisador

As análises termogravimétricas possibilitam determinar a perda de massa derivada da combustão de compostos sólidos contendo carbono presentes nos catalisadores, assim como acompanhar as etapas de perda de massa durante o aquecimento, relacionando a temperatura em que ocorre a combustão com o tipo de coque presente na superfície do catalisador.

Após os ensaios de estabilidade, os catalisadores CP5, HT5, PM5 e SG5 foram submetidos a análises termogravimétricas. Nenhuma das amostras sofreu perdas de massa que indicassem a existência de quantidades significativas de carbono (<2% em 8 h), o que comprova a resistência que esta mistura de óxidos dos tipos pirocloro $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$ e perovskita LaNiO_3 impõem à desativação por formação de depósitos de carbono em seus sítios ativos.

5.5 INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE NÍQUEL

Em virtude do objetivo inicial do trabalho ser o estudo da combinação das fases $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\lambda}$ e LaNiO_3 e, além disso, ser observado desempenho catalítico similar nas amostras

HT5 e SG5 durante os testes de estabilidade a 850 °C (Figura 52), escolheu-se estudar o efeito do teor de níquel no catalisador preparado pelo método sol-gel, visto que, ao contrário do material sintetizado método hidrotérmico, no material sintetizado pelo método sol-gel não foi identificada a formação da fase cristalina NiO.

5.5.1 Quantificação dos Elementos Presentes nas Amostras por Fluorescência de Raios X

A Tabela 13 mostra os resultados obtidos pela técnica de FRX, utilizada para quantificar os teores dos metais presentes nas amostras. Nesse cálculo foram tomadas como base as composições nominais $\text{La}_2\text{Ce}_{1,883}\text{Ni}_{0,117}\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Ce}_{1,775}\text{Ni}_{0,225}\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Ce}_{1,665}\text{Ni}_{0,335}\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Ce}_{1,56}\text{Ni}_{0,44}\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Ce}_{1,46}\text{Ni}_{0,54}\text{O}_7$ para os catalisadores SG1, SG2, SG3 SG4 e SG5, respectivamente.

Apesar da técnica não quantificar oxigênio e de não sabermos a estrutura exata que o material possui, é possível notar que todos os catalisadores apresentaram quantidades de níquel um pouco inferiores do que a almejada. A quantificação exata dos elementos por essa técnica depende de conhecer todas os compostos presentes e a quantidade de cada fase e, com isso, calcular a quantidade de oxigênio presente.

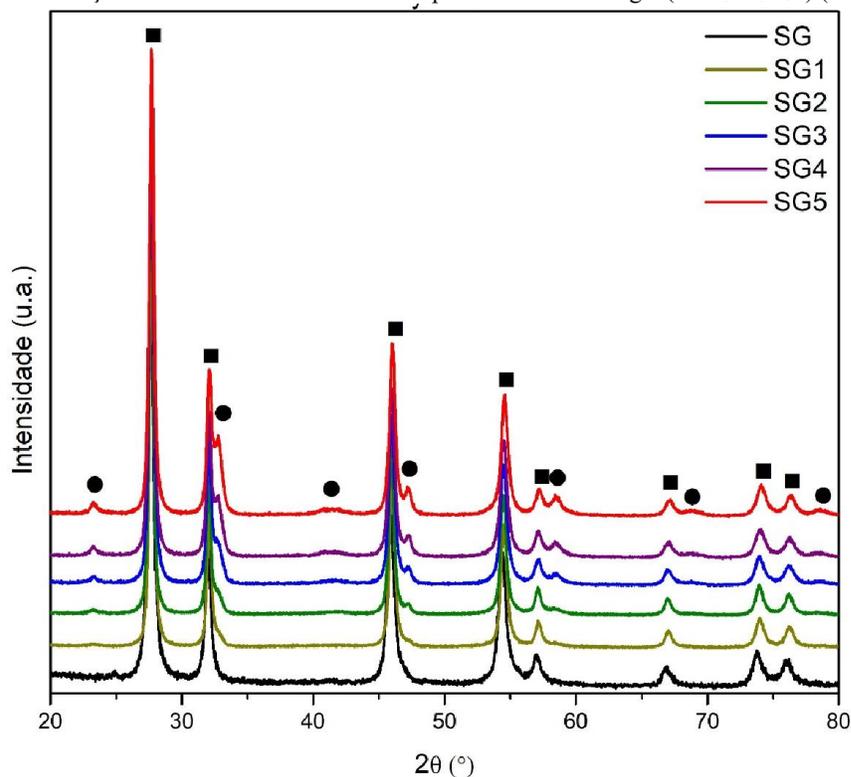
Tabela 13 - Teor mássico dos metais dos catalisadores sintetizados pelo método sol-gel, determinados por FRX.

	Valor nominal de Ni (%)	La (%)	Ce (%)	Ni (%)	O (%)
SG1	1	43,2	38,9	0,9	17
SG2	2	43,3	37,7	1,8	17,2
SG3	3	43,2	36,6	2,8	17,4
SG4	4	43,4	35,3	3,7	17,6
SG5	5	43,8	33,5	4,8	17,9

5.5.2 Estruturas Avaliadas por Difração de Raios X

Os difratogramas normalizados de raios X, obtidos em temperatura ambiente, das amostras recém calcinadas SG, SG1, SG2, SG3, SG4 e SG5 estão apresentados na Figura 60. Em todas as amostras contendo Ni constata-se a formação da perovskita LaNiO_3 além da fase $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$. Além disso, é possível notar que com aumento da quantidade de níquel presente no catalisador aumentou a intensidade relativa da perovskita, ou seja, uma maior quantidade dessa fase foi formada.

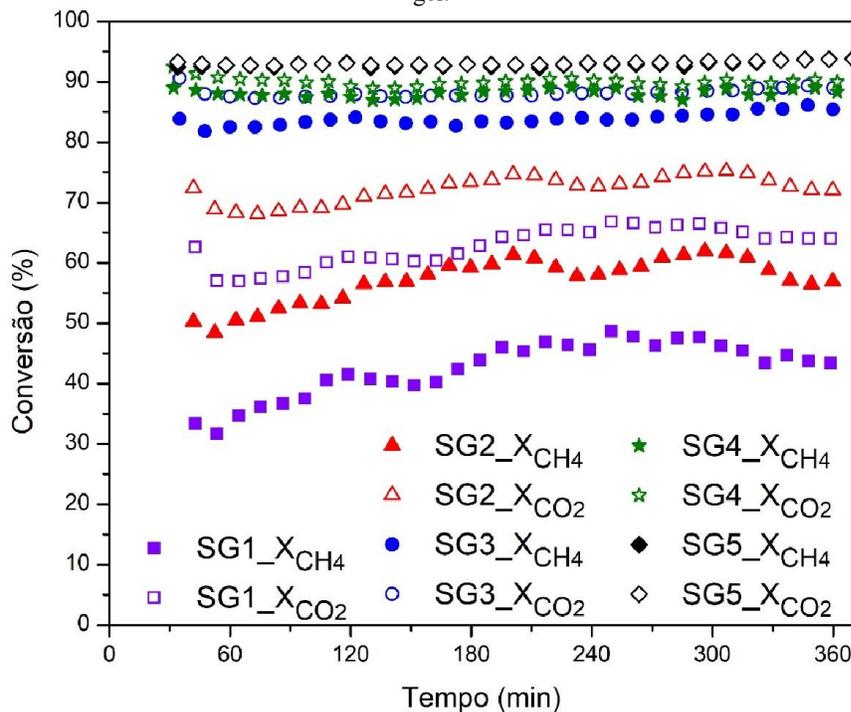
Figura 60 - Difração dos catalisadores sintetizados pelo método de sol-gel (■ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-6}$) (● LaNiO_3).



5.5.3 Ensaio de Estabilidade de Curta Duração a 850° C

A Figura 61 apresenta as conversões de CO_2 (símbolo aberto) e de CH_4 (símbolo sólido) sobre os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel SG1 (em lilás), SG2 (em vermelho), SG3 (em azul), SG4 (em verde) e SG5 (em preto) durante os ensaios de estabilidade de curta duração (6 horas), a 850 °C. Como citado anteriormente, o suporte SG não apresentou atividade catalítica na reação de reforma seca do metano nas condições experimentais utilizadas neste trabalho e, por essa razão, não foi incluído na Figura 61. Como pode-se observar, nenhuma das amostras sofreu desativação com o tempo, mantendo-se constantes as conversões de CO_2 e de CH_4 . Ademais, a oscilação observada principalmente nos catalisadores contendo 1 e 2 % (m/m) de níquel, provavelmente ocorreu devido a erros experimentais como, por exemplo, flutuações do fluxo de entrada dos reagentes.

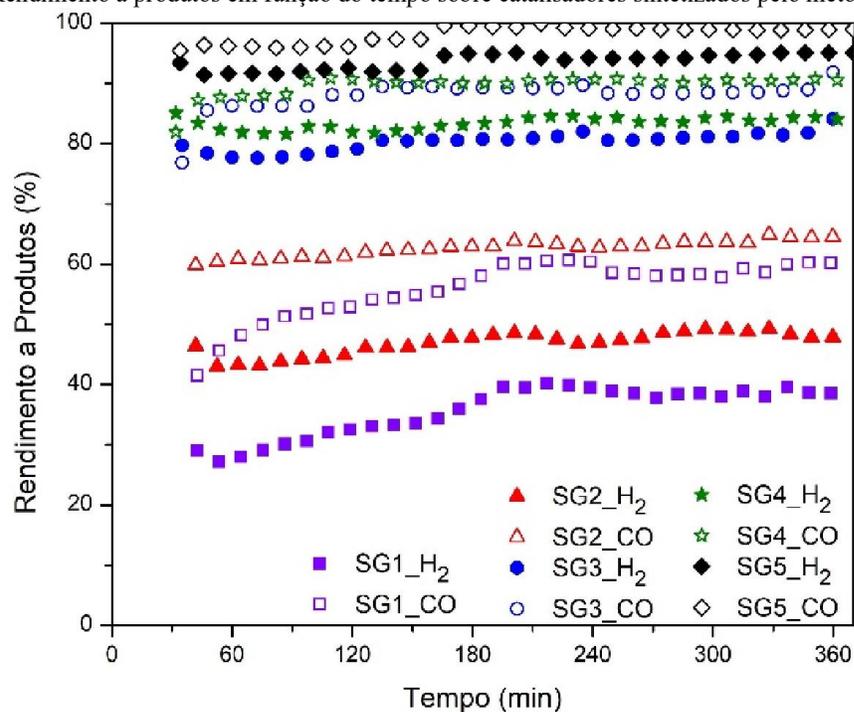
Figura 61 - Conversão de CH₄ e CO₂ em função do tempo sobre catalisadores sintetizados pelo método de sol-gel.



Verifica-se na Figura 61 que o composto SG1 apresentou a menor atividade catalítica; isso já era esperado, pois esse material é o que possui menor teor de Ni dentre os testados, restringindo assim a quantidade de sítios metálicos disponíveis para que a reação ocorra. Além disso, é interessante notar que apesar das atividades catalíticas serem altas e muito próximas nos catalisadores SG3, SG4 e SG5, a diferença entre as conversões de CH₄ e CO₂ diminuiu com o aumento da quantidade de Ni presente na amostra. Dessa forma, pode-se dizer que quanto menor a quantidade de Ni, maior é o favorecimento da reação reversa de *shift* (equação 4), o que pode ser corroborado pela Figura 62-a, na qual observa-se que quanto menor o teor de Ni no catalisador maior é a diferença entre o rendimento a CO e a H₂. Além disso, ao final das 6 horas de reação, quanto menor o teor de Ni maior foi o volume coletado de água.

Em vista disso, pode-se considerar que esse comportamento está relacionado com a proporção entre sítios metálicos e sítios básicos presentes nos catalisadores, uma vez que, nessa temperatura, provavelmente o CH₄ se adsorve nos sítios metálicos e o CO₂ nos sítios básicos (PAKHARE; SPIVEY, 2014).

Figura 62 - Rendimento a produtos em função do tempo sobre catalisadores sintetizados pelo método de sol-gel.



5.5.4 Busca por Compostos de Carbono Depositados na Superfície do Catalisador

Após os ensaios de estabilidade por 6 horas, os catalisadores SG1, SG2, SG3, SG4 e SG5, foram submetidos a análises termogravimétricas. Assim como os outros catalisadores sintetizados nesse trabalho, em nenhuma dessas amostras foram encontradas quantidades significativas de carbono (sempre <2%).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do estudo do efeito da temperatura de calcinação na formação de fases durante as sínteses de Pechini modificado e de sol-gel, foi possível constatar que, de modo geral, calcinações em condições mais severas levaram a decréscimos da quantidade de fases perovskita. Mais especificamente, pode-se notar que em calcinações em temperaturas até 1000 °C houve maior tendência à formação da fase perovskita LaNiO_3 . Acima de 1000 °C, com precursores obtidos pelo método de sol-gel, formou-se majoritariamente a fase perovskita La_2NiO_4 . Em contrapartida, nos compostos preparados pelo método de Pechini modificado, além da perovskita La_2NiO_4 ocorreu também a formação de quantidade expressiva da perovskita LaNiO_3 .

Por meio da combinação de técnicas de caracterização aplicadas *in situ*, como TPR, DRX, XANES, APXPS e análise de PCA, foi possível acompanhar as etapas de redução dos materiais contendo 5% (p/p) de Ni. Pela análise de DRX foi observado que os diferentes métodos de síntese levaram à formação de fases distintas. Os quatro materiais, antes da redução, apresentavam as fases cristalinas $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-8}$ e LaNiO_3 , além de NiO, presente nas amostras CP5 e HT5. Entretanto, apesar de não se observar picos de difração referentes a NiO nas amostras SG5 e PM5, é plausível admitir que possa ter ocorrido a formação do mesmo, visto que, se estiverem presentes em baixa quantidade e com tamanho de cristal muito pequeno, os sinais de difração dessa fase podem estar abaixo da capacidade de detecção do equipamento de DRX.

Apesar da técnica de DRX não mostrar claramente a presença de $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, visto que seus picos de difração característicos se sobrepõem aos da fase LaNiO_3 , através da análise de PCA aplicada aos dados de XANES-TPR foi constatada a presença dessa fase, até mesmo em temperatura ambiente. Nessa análise também foi observado que a perovskita LaNiO_3 vai se reduzindo lentamente a $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ antes mesmo da aparição dos picos característicos de redução na análise de TPR, ou seja, mesmo em temperaturas baixas (<200 °C) a fase LaNiO_3 vai sofrendo rearranjo dos átomos internos na presença de hidrogênio, de modo a expelir átomos de oxigênio da estrutura, resultando no aparecimento de vacâncias na perovskita.

Através da análise de APXPS foi observado que, mesmo à temperatura ambiente, parte da superfície do cério já está reduzida, devido ao contato de átomos individuais e pequenos aglomerados de níquel com a cério. Além disso, através dos espectros nas regiões do La 3d e C 1s foi observado grande quantidade de compostos carbonáceos e hidroxilas em temperatura ambiente, os quais são removidos da superfície do material com o aumento da temperatura.

Durante os testes reacionais em patamares de temperatura, o catalisador sintetizado pelo método hidrotérmico com 5% (m/m) de níquel levou a conversões superiores aos sintetizados pelos outros métodos. A conversão do dióxido de carbono e o rendimento a monóxido de carbono foram maiores que a conversão do metano e o rendimento ao hidrogênio em quase todas as temperaturas, como consequência de reações paralelas, como a decomposição do metano, a reação de Boudouard e principalmente a reversa de *shift*, visto que visualmente foi observada a formação de água durante os experimentos.

Nos ensaios de estabilidade de curta duração, tanto a 600 quanto a 850 °C, foi observado que nenhuma das amostras sofreu desativação com o tempo (5 a 8 horas de reação). Nos testes a 850 °C, os catalisadores SG5 e HT5 apresentaram conversões de metano e dióxido de carbono muito próximas, em torno de 90%, e isso indica que a reação de RSM está ocorrendo preferencialmente de forma estequiométrica nessa temperatura. Por outro lado, os catalisadores PM5 e CP5 apresentaram conversões de dióxido de carbono maiores que as de metano e, além disso, foi observado a formação de água durante esse teste, o que confirma a ocorrência de forma acentuada da reação reversa de *shift*. Já nos ensaios a 600 °C com as amostras PM5 e HT5, ambas apresentaram conversões maiores de dióxido de carbono do que de metano.

A razão H_2/CO produzida pelos materiais sintetizados nesse trabalho variou de 0,5 a 0,9, dependendo do material e das condições de reação utilizadas. Esse gás de síntese poderia ser utilizado no processo de Fischer-Tropsch visando a produção de hidrocarbonetos C_5+ , no processo de produção de oxoalcoois, entre outros. Apesar de serem bastante promissores, a utilização desses materiais em escala industrial ainda requer maiores estudos para testar sua viabilidade. Como por exemplo, aplicá-los em condições mais severas, tal como, fluxo de reagentes mais alto e ensaios de estabilidade em tempos bem mais longos que os aqui aplicados.

Apesar do catalisador sintetizado pelo método sol-gel ter apresentado desempenho catalítico similar ao sintetizado pelo método hidrotérmico no teste de estabilidade a 850 °C, a amostra SG5 apresentou conversões inferiores em temperaturas mais baixas no teste em patamares de temperatura. Dessa maneira, o melhor catalisador estudado nesse trabalho foi o sintetizado pelo método hidrotérmico. Ainda que neste catalisador não tenha se formado apenas as fases cristalinas $La_2Ce_2O_{7-8}$ e $LaNiO_3$, esse material apresentou a maior temperatura de redução do níquel na análise de TPR e, além disso, a menor temperatura de redução do cério. Esses resultados sugerem uma maior interação entre níquel e cério nesse material, o que pode ser a principal razão pelo qual apresenta melhor desempenho catalítico na reação de RSM.

Os catalisadores PM5 e HT5 foram testados em diferentes meios reacionais a 600 °C utilizando-se as técnicas de XANES e APXPS. Os resultados obtidos nesse estudo sugerem

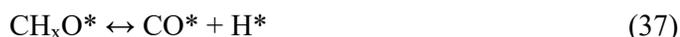
que, primeiramente, o metano adsorve e dissocia-se nos sítios metálicos de níquel formando espécies CH_x e H adsorvido, de acordo com as reações 30 e 31. Simultaneamente, o dióxido de carbono é adsorvido e dissocia-se nos sítios metálicos de níquel e nos sítios básicos formando CO e O adsorvidos, conforme as reações 32 e 33. Posteriormente, pelo menos uma parte do oxigênio adsorvido reage com o hidrogênio formando hidroxilas (reação 34).



Na sequência, as espécies CH_x reagem com grupos hidroxila e oxigênio adsorvido na superfície do catalisador formando o intermediário CH_xO , etapas estas representadas pelas reações 35 e 36, respectivamente.



O intermediário CH_xO é então decomposto em hidrogênio e monóxido de carbono adsorvidos, representado na reação 37. Posteriormente os átomos de hidrogênio formam moléculas H_2 , as quais são desorvidas da superfície, etapas representadas pelas reações 38 e 39, respectivamente. Da mesma maneira o CO adsorvido na superfície do catalisador desorve como monóxido de carbono gasoso (reação 40).



Além das reações 30 a 40, as quais estão relacionadas com o mecanismo preferencial da reação da RSM, reações paralelas como, por exemplo, do hidrogênio adsorvido com grupos hidroxilas formando água, representadas pelas reações 41 e 42, também foram identificadas nesse trabalho, seja pela análise de APXPS ou visualmente durante as reações.



Visto que na análise de XANES em meio reacional da RSM ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) foi observado que o níquel se encontrava na forma de NiO e, além disso, pela análise de APXPS foram observados os intermediários CH_x e OH, é plausível admitir que a reação na superfície desses materiais entre espécies CH_x e hidroxilas e/ou oxigênio é a etapa limitante na reação de RSM a 600 °C. Todavia, estudos cinéticos com esses materiais são necessários para confirmar essa hipótese.

7 CONCLUSÕES

Os resultados desse trabalho mostram que óxidos mistos dos tipos perovskita LaNiO_3 e pirocloro $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$, apesar da baixa área superficial específica ($\leq 4\text{m}^2/\text{g}$), quando combinados apresentam-se ativos e estáveis para catalisar a reação de reforma seca do metano. Além disso, mostra também que um aumento no teor de Ni de 1% para até 5% (m/m) levou a uma maior atividade catalítica sem prejuízo da estabilidade dos catalisadores, como estabelecido como objetivo inicial desse trabalho.

Os quatro métodos de síntese estudados levaram à formação das fases $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$ e LaNiO_3 . Entretanto, pelos métodos de coprecipitação e hidrotérmico também ocorreu a formação da fase cristalina NiO. Além disso, através da análise de PCA aplicada aos dados de XANES durante a redução foi observado a fase $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$.

O melhor catalisador obtido nesse trabalho foi o sintetizado pelo método hidrotérmico. Dentre todos os materiais estudados, esse catalisador apresentou as maiores conversões e rendimentos em temperaturas de 600 a 900 °C. Além disso, em 850 °C apresentou conversões de ~90% e direcionou o caminho reacional de maneira preferencialmente estequiométrica, o que é ideal para a reação de RSM. O melhor desempenho desse material foi relacionado com a maior interação entre níquel e cério.

O mecanismo reacional proposto nesses materiais leva em consideração os intermediários CH_x e OH, os quais foram observados na análise de APXPS *in situ*. Ademais, a etapa limitante reacional é provavelmente a reação na superfície dos catalisadores entre espécies CH_x e oxigênio/hidroxilas.

Através do estudo da influência da quantidade de Ni no desempenho do catalisador, foi observado o aumento da intensidade relativa da fase LaNiO_3 com o aumento do teor de Ni. Além disso, nos ensaios catalíticos foi observado o favorecimento da reação reversa de *shift* com a diminuição do teor de Ni, indicando relação com a quantidade de sítios metálicos e básicos disponíveis em cada catalisador.

Por meio de análises termogravimétricas das amostras usadas nos ensaios a temperatura constante, foi observado que nenhum dos catalisadores testados neste trabalho continha quantidades significativas de carbono ($< 2\%$ p/p). Isso mostra que a mistura de óxidos mistos do tipo pirocloro $\text{La}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ e perovskita LaNiO_3 é efetiva em inibir a deposição de carbono na superfície do catalisador.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, sugere-se os seguintes trabalhos futuros:

- Realizar um estudo do efeito da temperatura de redução dos materiais, relacionando com a atividade catalítica dos mesmos;
- Estudar a influência da basicidade, área metálica e do grau de dispersão da fase ativa na reação de RSM;
- Aplicar esses catalisadores em condições mais severas, como por exemplo fluxo de reagentes mais alto, e realizar testes de estabilidade de longa duração;
- Confirmar o mecanismo e cinética reacional através de caracterizações adicionais, como por exemplo, a utilização de isótopos CH_4/CD_4 .

REFERÊNCIAS

ABDELSAYED, V. et al. Synthesis, characterization, and catalytic activity of Rh-based lanthanum zirconate pyrochlores for higher alcohol synthesis. **Catalysis Today**, v. 207, p. 65–73, 2013.

ABDULRASHEED, A. et al. A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 108, n. April, p. 175–193, 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2019**. Rio de Janeiro, 2020.

ALMEIDA, E. L. F. DE et al. **O Renascimento De Uma Tecnologia Madura : O Processo Fischer- Tropsch De Conversão De Gás Em Combustíveis Líquidos**. XXII Simpósio de Gestão da Inovação Tecnológica. **Anais**. 2002.

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

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

BAGUS, P. S.; ILTON, E.; NELIN, C. J. Extracting Chemical Information from XPS Spectra: A Perspective. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 7, p. 1785–1802, 2018.

BECHE, E. et al. An XPS investigation of (La₂O₃)_{1-x}(CeO₂)_{2x}(ZrO₂)₂ compounds. **Surface and Interface Analysis**, v. 44, n. 8, p. 1045–1050, 2012.

BELLIÈRE, V. et al. Phase segregation in cerium-lanthanum solid solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 20, p. 9984–9990, 2006.

BERRY, D. A. et al. **Pyrochlore-type catalysts for the reforming of hydrocarbon fuels**. United States patent, , 2012.

BHARADWAJ, S. S.; SCHMIDT, L. D. Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. **Fuel Processing Technology**, v. 42, n. 2–3, p. 109–127, 1995.

BRASIL. Lei nº 9.478 de 6 de agosto de 1997. **Diário Oficial da União**: seção 2, Brasília, DF,

p. 16925, ago. 1997.

BRIGGS, D.; BEAMSON, G. Primary and Secondary Oxygen-Induced C1s Binding Energy Shifts in X-ray Photoelectron Spectroscopy of Polymers. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 15, p. 1729–1736, 1992.

BRISSE, F.; KNOP, O. Pyrochlores. II. An investigation of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ by neutron diffraction. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 45, p. 609, 1967.

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

CALORIC. **CARBON MONOXIDE GENERATION PLANTS AND PRODUCTION TECHNOLOGIES**. Disponível em: <<https://www.caloric.com/en/product/carbon-monoxide-generation-plants/>>. Acesso em: 3 set. 2020.

CALVIN, S. **XAFS for Everyone**. CRC press, 2013.

CHEN, X.; HONDA, K.; ZHANG, Z. G. $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ reforming over $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in fixed/fluidized-bed multi-switching mode. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, n. 1–2, p. 263–271, 2005.

CHEN, Y.-S.; LEE, C.-S. **Synthesis and Catalytic Performance of $\text{Y}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$ ($x=0\text{--}0.4$) on Autothermal Ethanol Steam Reforming Reaction**. Renewable Energy Research and Applications (ICRERA). **Anais**. Nagasaki: 2012

CHENG, J. et al. Catalytic combustion of methane over $\text{La}_2\text{TM}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}\text{O}_{7-\delta}$ (TM=Mn, Fe, and Co) pyrochlore oxides. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 8, p. 1170–1173, 2009.

CLEAVE, A. R. **Atomic Scale Simulations for Waste Form Applications**. Imperial College of Science, Technology and Medicine, 2006.

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

CZEKAJ, I. et al. Characterization of surface processes at the Ni-based catalyst during the methanation of biomass-derived synthesis gas: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). **Applied Catalysis A: General**, v. 329, p. 68–78, 2007.

DE LIMA, S. M. et al. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ Perovskite Oxides: Characterization and Catalytic Reactivity in Dry Reforming of Methane. **Catalysis Letters**, v. 124, n. 3–4, p. 195–203, 2008.

DE LIMA, S. M. et al. Evaluation of the performance of $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ catalyst prepared from LaNiO_3 perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and

oxidative steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 377, n. 1–2, p. 181–190, 2010.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. São Carlos, 2012.

DRY, M. E. Present and future applications of the Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, n. 1–2, p. 1–3, 2004.

ENERGIA, M. DE M. E et al. **Estudo sobre o Aproveitamento do Gás Natural do Pré-Sal** Rio de Janeiro Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, , 2020. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/livros-e-revistas/5702-estudo-sobre-o-aproveitamento-do-gas-natural-do-pre-sal>>

ER-RBIB, H.; BOUALLOU, C.; WERKOFF, F. **Dry reforming of methane - Review of feasibility studies**. Chemical Engineering Transactions. **Anais...**2012

GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES. Exame e avaliação de dez descobertas e prospectos selecionadas no play do pré-sal em águas profundas na Bacia de Santos, Brasil. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural & Bicombustíveis (ANP)**, p. 105, 2010.

GALASSO, F. S. **Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds**. Pergamon Press, 1969.

GALLEGO, G. S. et al. CO₂ reforming of CH₄ over La-Ni based perovskite precursors. **Applied Catalysis A: General**, v. 311, n. 1–2, p. 164–171, 2006.

GAUR, S. et al. CO₂ reforming of CH₄ over Ru-substituted pyrochlore catalysts: Effects of temperature and reactant feed ratio. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 4, p. 1989–1998, 2012.

GAUR, S.; HAYNES, D. J.; SPIVEY, J. J. Rh, Ni, and Ca substituted pyrochlore catalysts for dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 403, n. 1–2, p. 142–151, 2011.

GRANGER, P. et al. **Perovskites and Related Mixed Oxides: Concepts and Applications**. John Wiley & Sons, 2016.

GROUP, T. L. **Innovative dry reforming process**. Disponível em: <<https://www.linde-engineering.com/en/innovations/innovate-dry-reforming/index.html>>. Acesso em: 3 set. 2020.

HAN, W.; LI, Z.; LIU, H. La₂Ce₂O₇ supported ruthenium as a robust catalyst for ammonia synthesis. **Journal of Rare Earths**, v. 37, n. 5, p. 492–499, 2019.

HAYNES, D. J. et al. Catalytic partial oxidation of a diesel surrogate fuel using an Ru-

substituted pyrochlore. **Catalysis Today**, v. 155, n. 1–2, p. 84–91, 2010.

HEIDE, P. VAN DER. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices**. John Wiley & Sons, 2011.

IONASHIRO, M. **Giolito - Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial**. Giz Editorial, 2004.

JOULIA, A.; VARDELLE, M.; ROSSIGNOL, S. Synthesis and thermal stability of $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (Re=La, Gd) and $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_{7-\delta}$ compounds under reducing and oxidant atmospheres for thermal barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 13–14, p. 2633–2644, 2013.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. John Wiley & Sons, 1976.

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

KUMAR, N. et al. Methane reforming over Ni-based pyrochlore catalyst: deactivation studies for different reactions. **Applied Petrochemical Research**, v. 6, n. 3, p. 201–207, 2016.

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

LIMA, S. M. DE; ASSAF, J. M. Synthesis and Characterization of LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ Perovskite Oxides for Catalysis Application. **Materials Research Bulletin**, v. 5, n. 3, p. 329–335, 2002.

LIMA, S. M. et al. Structural features of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ mixed oxides and performance for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 311, n. 1–2, p. 94–104, 2006.

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

LUSTEMBERG, P. G. et al. Room-Temperature Activation of Methane and Dry Re-forming with CO_2 on Ni- $\text{CeO}_2(111)$ Surfaces: Effect of Ce^{3+} Sites and Metal-Support Interactions on C-H Bond Cleavage. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 12, p. 8184–8191, 2016.

LUSTEMBERG, P. G. et al. Direct Conversion of Methane to Methanol on Ni-Ceria Surfaces: Metal-Support Interactions and Water-Enabled Catalytic Conversion by Site Blocking. **Journal**

of the American Chemical Society, v. 140, n. 24, p. 7681–7687, 2018.

MA, W. et al. The mechanical and thermophysical properties of $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 660, p. 85–92, 2016.

MA, Y. et al. Nickel-supported on $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlores for methane steam reforming: Insight into the difference between tin and zirconium in the b site of the compound. **ChemCatChem**, v. 6, n. 12, p. 3366–3376, 2014.

MANSOUR, A. N. X-Ray Absorption Fine Structure Spectra and the Oxidation State of Nickel in Some of Its Oxycompounds. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 141, n. 6, p. L69, 1994.

MATUS, E. V. et al. Effect of the support composition on the physicochemical properties of $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_y$ catalysts and their activity in an autothermal methane reforming reaction. **Kinetics and Catalysis**, v. 58, n. 5, p. 610–621, 2017.

MERINO, N. A. et al. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides Identification of the surface oxygen species by XPS. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 3, p. 1489–1493, 2006.

MICKEVIČIUS, S. et al. Investigation of epitaxial LaNiO_{3-x} thin films by high-energy XPS. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 423, n. 1-2 SPEC. ISS., p. 107–111, 2006.

MORADI, G. R.; RAHMANZADEH, M. The influence of partial substitution of alkaline earth with la in the LaNiO_3 perovskite catalyst. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 169–172, 2012.

MULLINS, D. R.; OVERBURY, S. H.; HUNTLEY, D. R. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces. **Surface Science**, v. 409, n. 2, p. 307–319, 1998.

NAM, J. W. et al. Methane dry reforming over well-dispersed Ni catalyst prepared from perovskite-type mixed oxides. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 119, p. 843–848, 1998.

NARAYANAN, V. et al. Aqueous CSD approach for the growth of novel, lattice-tuned $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_\delta$ epitaxial layers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 17, p. 8476, 2012.

NEWVILLE, M. Fundamentals of XAFS. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 78, p. 33–74, 2014.

NIE, L.; WANG, J.; TAN, Q. In-situ preparation of macro/mesoporous NiO/LaNiO_3 perovskite composite with enhanced methane combustion performance. **Catalysis Communications**, v.

97, n. February, p. 1–4, 2017.

NIEMANTSVERDRIET, I.; W., C. J. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. Wiley-VCH, 2003.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos De Ferro E Suas Aplicações Em Processos Catalíticos: Uma Revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

PAKHARE, D. et al. Role of metal substitution in lanthanum zirconate pyrochlores ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) for dry (CO_2) reforming of methane (DRM). **Applied Petrochemical Research**, v. 2, n. 1–2, p. 27–35, 2012.

PAKHARE, D. et al. Effect of reaction temperature on activity of Pt- and Ru-substituted lanthanum zirconate pyrochlores ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) for dry (CO_2) reforming of methane (DRM). **Journal of CO2 Utilization**, v. 1, p. 37–42, 2013a.

PAKHARE, D. et al. Characterization and activity study of the Rh-substituted pyrochlores for CO_2 (dry) reforming of CH_4 . **Applied Petrochemical Research**, v. 3, n. 3–4, p. 117–129, 2013b.

PAKHARE, D. et al. Kinetic and mechanistic study of dry (CO_2) reforming of methane over Rh-substituted $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlores. **Journal of Catalysis**, v. 316, p. 78–92, 2014.

PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7813–7837, 2014.

PAUFLER, P. Structure of Metals. **Kristall und Technik**, v. 16, n. 9, p. 982–982, 1981.

PAWELEC, B. et al. Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO_2 . **Applied Catalysis A: General**, v. 323, p. 188–201, 2007.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. Springer, 2009.

PECHINI, M. P.; ADAMS, N. **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same To Form a Capacitor** Sprague Electric Co, 1967.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981–2017, 2001.

PENG, H. et al. Methane dry reforming on $\text{Ni/La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ treated by plasma in different atmospheres. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 416–424, 2015.

- PIENKOWSKI, L. et al. Use of HTGR process heat with catalysts for dry reforming of methane using CO₂ to singas for the chemical industry. **Horizon 2020 research and innovation programme**, n. 755478, p. 65, 2018.
- PINO, L. et al. Ce_{0.70}La_{0.20}Ni_{0.10}O_{2-Δ} catalyst for methane dry reforming: Influence of reduction temperature on the catalytic activity and stability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 218, p. 779–792, 2017.
- PROVENDIER, H. et al. Dry reforming of methane. Interest of La-Ni-Fe solid solutions compared to LaNiO₃ and LaFeO₃. **Studies in Surface Science and Catalysis: Natural Gas Conversion V**, v. 119, p. 741–746, 1998.
- QIN, D.; LAPSZEWICZ, J. Study of mixed steam and CO₂ reforming of CH₄ to syngas on MgO-supported metals. **Catalysis Today**, v. 21, n. 2–3, p. 551–560, 1994.
- RABELO-NETO, R. C. et al. CO₂ reforming of methane over supported LaNiO₃ perovskite-type oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, n. June 2017, p. 349–361, 2018.
- RAMON, A. P. **Síntese e desempenho de catalisadores com estrutura do tipo pirocloro para produção de gás de síntese**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2016.
- RAMOS, A. L. D. et al. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1704–1716, 2011.
- RIBEIRO, E. S. et al. Princípios básicos de XAS e XPS. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1–23, 2018.
- RIVAS, M. E. et al. Structural features and performance of LaNi_{1-x}Rh_xO₃ system for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 344, n. 1–2, p. 10–19, 2008.
- ROMERO, O. J.; PEREIRA, F. R. Modelagem computacional da injeção de dióxido de carbono como método de recuperação de petróleo. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 10, n. 1, p. 10–23, 2014.
- ROUQUEROL, J. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. Second ed. Academic Press, 2012.
- ROY, K.; ARTIGLIA, L.; VAN BOKHOVEN, J. A. Ambient Pressure Photoelectron Spectroscopy: Opportunities in Catalysis from Solids to Liquids and Introducing Time Resolution. **ChemCatChem**, v. 10, n. 4, p. 666–682, 2018.

RYAN, K. M. et al. Measurements of the lattice constant of ceria when doped with lanthana and praseodymia - the possibility of local defect ordering and the observation of extensive phase separation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, n. 2, p. L49–L58, 2003.

SANTOS, E. M. DOS. **Gás natural: estratégias para uma energia nova no Brasil**. Annablume, 2002.

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

SCHMAL, M. **CATALISE HETEROGENEA**. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2011.

SENANAYAKE, S. D. et al. Water-gas shift and CO methanation reactions over Ni-CeO₂(111) catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 54, n. 1–4, p. 34–41, 2011.

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

SILVA, M. F. P.; MATOS, J. R.; ISOLANI, P. C. Synthesis, characterization and thermal analysis of 1:1 and 2:3 lanthanide(III) citrates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 94, n. 1, p. 305–311, 2008.

SOHN, H. et al. Oxygen Mobility in Pre-Reduced Nano- and Macro-Ceria with Co Loading: An AP-XPS, In-Situ DRIFTS and TPR Study. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 11, p. 2863–2876, 2017.

SONG, X. et al. Effects of Fe partial substitution of La₂NiO₄/LaNiO₃ catalyst precursors prepared by wet impregnation method for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 526, p. 132–138, 2016.

STARR, D. E. et al. Investigation of solid/vapor interfaces using ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 13, p. 5833–5857, 2013.

STOCH, J.; GABLANKOWSKA-KUKUCZ, J. The effect of carbonate contaminations on the XPS O 1s band structure in metal oxides. **Surface and Interface Analysis**, v. 17, n. 3, p. 165–167, 1991.

SUBRAMANIAN, M. A.; ARAVAMUDAN, G.; RAO, G. V. S. OXIDE PYROCHLORES - A REVIEW. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 15, p. 55–143, 1983.

SUNDING, M. F. et al. XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide

using tailored charge referencing and peak fitting procedures. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 184, n. 7, p. 399–409, 2011.

SUTTHIUMPORN, K.; KAWI, S. Promotional effect of alkaline earth over Ni-La₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of CH₄: Role of surface oxygen species on H₂ production and carbon suppression. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14435–14446, 2011.

TEUNER, S. C.; NEUMANN, P.; VON LINDE, F. The Calcor standard and Calcor economy processes. **Oil Gas European Magazine**, v. 27, n. 3, p. 44–46, 2001.

TIAN, J. et al. High surface area La₂Sn₂O₇ pyrochlore as a novel, active and stable support for Pd for CO oxidation. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 4, p. 2270–2281, 2015.

UVAROV, V.; POPOV, I. An estimation of the correctness of XRD results obtained from the analysis of materials with bimodal crystallite size distribution. **CrystEngComm**, v. 17, n. 43, p. 8300–8306, 2015.

VALDERRAMA, G. et al. Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 785–791, 2005.

VAN DER LAAN, G. P.; BEENACKERS, A. A. C. M. Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 41, n. 3–4, p. 255–318, 1999.

WANG, Y. et al. Preparation and characterization of LaNiO₃ nanocrystals. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 8, p. 1565–1570, 2006.

WANG, Y. et al. Influence of different surfactants on crystal growth behavior and sinterability of La₂Ce₂O₇ solid solution. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4305–4310, 2014.

WELLER, M. et al. **Inorganic Chemistry**. 6. ed. Bookman, 2017.

WENG, S.-F.; WANG, Y.-H.; LEE, C.-S. Autothermal steam reforming of ethanol over La₂Ce_{2-x}Ru_xO₇ (x = 0–0.35) catalyst for hydrogen production. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 134–135, n. 135, p. 359–366, 2013.

WENG, S. F.; HSIEH, H. C.; LEE, C. S. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol on nickel-substituted pyrochlore phase catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 5, p. 2849–2860, 2017.

WILKES, M. F.; HAYDEN, P.; BHATTACHARYA, A. K. Catalytic studies on ceria lanthana solid solutions III. Surface segregation and solid state studies. **Journal of Catalysis**, v. 219, n.

2, p. 305–309, 2003.

XU, J. et al. Developing reactive catalysts for low temperature oxidative coupling of methane: On the factors deciding the reaction performance of $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ with different rare earth A sites. **Applied Catalysis A: General**, v. 552, p. 117–128, 2018.

XU, J. et al. Optimizing the Reaction Performance of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ -Based Catalysts for Oxidative Coupling of Methane (OCM) at Lower Temperature by Lattice Doping with Ca Cations. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2019, n. 2, p. 183–194, 2019a.

XU, J. et al. Constructing $\text{La}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (B = Ti, Zr, Ce) Compounds with Three Typical Crystalline Phases for the Oxidative Coupling of Methane: The Effect of Phase Structures, Superoxide Anions, and Alkalinity on the Reactivity. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 5, p. 4030–4045, 2019b.

YAMAMOTO, T. Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds: electric dipole or quadrupole? **X-Ray Spectrometry**, v. 37, n. 6, p. 572–584, nov. 2008.

ZHANG, Y. et al. Tailoring $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ catalysts for low temperature oxidative coupling of methane by optimizing the preparation methods. **Catalysis Today**, n. April, p. 0–1, 2019.

APÊNDICE A – Média e desvio padrão da análise de FRX

Visto que o equipamento de FRX utilizado não analisa oxigênio, foi realizado uma triplicata na amostra SG5 onde foi empregado como base de cálculo a estrutura $\text{La}_2\text{Ce}_{1,46}\text{Ni}_{0,54}\text{O}_7$ para quantificar a porcentagem mássica de cada elemento quando na presença de oxigênio. Uma vez que nesse cálculo, assim como nos demais deste trabalho, foi utilizada a composição teórica e não a real, a princípio desconhecida, variações nas quantidades de oxigênio podem levar a valores ligeiramente diferentes das quantidades mássicas reais. A Tabela 14 mostra os valores obtidos nas 3 medidas, assim como a média e o desvio padrão para cada elemento.

Tabela 14 - Valores de 3 análises de FRX da mesma amostra, média e desvio padrão dos elementos La, Ce e Ni.

	Valores (% m/m)	Média (% m/m)	Desvio Padrão
La	43,727	43,79	0,077
	43,744		
	43,899		
Ce	33,673	33,620	0,086
	33,873		
	33,499		
Ni	4,702	4,693	0,015
	4,672		
	4,705		