

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

**Síntese e desempenho de catalisadores com estrutura do tipo pirocloro para
produção de gás de síntese**

ADRIANA PAULA RAMON

SÃO CARLOS
SÃO PAULO - BRASIL
2016

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

**Síntese e desempenho de catalisadores com estrutura do tipo pirocloro para
produção de gás de síntese**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito necessário à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Mansur Assaf

SÃO CARLOS
SÃO PAULO – BRASIL
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R175s Ramon, Adriana Paula
Síntese e desempenho de catalisadores com
estrutura do tipo pirocloro para produção de gás de
síntese / Adriana Paula Ramon. -- São Carlos :
UFSCar, 2016.
75 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2016.

1. Síntese. 2. Catalisadores. 3. Produção de gás.
I. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE ADRIANA PAULA RAMON APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 31 DE MARÇO DE 2016.

BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf
Orientador, UFSCar



Alessandra Fonseca Lucrédio
Alessandra Fonseca Lucrédio
USP



Francisco Guilherme Esteves Nogueira
UFSCar

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado paciência e força para vencer essa etapa de minha vida.

Aos meus pais, Lorena e Francisco, pelo apoio e suporte incondicional.

Ao professor Dr. José Mansur Assaf pela orientação.

Aos técnicos Eudoro, Oscar e Rômulo pela disponibilidade em ajudar.

Aos colegas de mestrado: Alexandre, Aline, Alisson André, Andreza, Chaiane, Laiane e Leticia que compartilharam os momentos de dificuldade e de diversão do dia a dia.

Aos amigos do grupo de pesquisa pelos ensinamentos repassados. Em especial a Aline e o Alisson pelas batalhas diárias no laboratório sem os quais essa etapa seria muito mais difícil.

A Cristiane, Camila, Karen e Willian pela disponibilização de tempo e conhecimento repassado.

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

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar pela análise de Fluorescência de Raios X e de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A Capes pela bolsa concedida.

E a todos que contribuíram de alguma forma nessa caminhada.

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 apresenta grande interesse industrial em diversos processos, como na obtenção de combustíveis líquidos por Fischer-Tropsch. O maior problema da RSM é a grande formação de depósitos de carbono sobre o catalisador. Catalisadores do tipo pirocloro, $A_2B_2O_7$, apresentam distribuição uniforme dos metais ativos na estrutura cristalina, o que resulta em um metal disperso ligado na estrutura cristalina, reduzindo a sinterização do metal e também a desativação por deposição de carbono. Neste trabalho foram sintetizados catalisadores $La_2Zr_2O_7$ com substituição parcial de Zr por Ni, Co e Ru, e catalisadores $La_2Ce_2O_7$ e $La_2Sn_2O_7$ com substituição parcial de Ce e Sn, respectivamente, por Ni através do método de Pechini modificado. Esses foram caracterizados por difração de raios X, redução a temperatura programada com H_2 , fluorescência de raios X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia dispersiva de raios X. A atividade catalítica dos materiais foi testada em temperaturas entre 500 a 800°C, em intervalos de 50°C. Os catalisadores contendo Ce e Sn no sítio B não se mostraram ativos na reação de reforma seca do metano, assim como o catalisador contendo Co e Zr no sítio B. Durante o teste de estabilidade observou-se que o catalisador LaZrNi desativou-se rapidamente. O catalisador contendo Ru foi sempre mais ativo que os contendo Ni como metal ativo. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que estruturas óxidas do tipo pirocloro são promissoras para catalisar reações de reforma de metano com CO_2 , pois mostraram-se ativas mesmo com teores de Ni e Ru na superfície muito baixos.

Abstract

Dry reforming of methane (DRM) is a promising process in syngas generation with low molar H_2/CO ratio. Syngas production is of great interest for many processes, such as obtaining liquid fuels by Fischer-Tropsch. The main problem in DRM is the large formation of carbon depositions over the catalyst. Catalyst with pyrochlore structure, $A_2B_2O_7$, presents uniform distribution of active metals into the lattice, resulting in a dispersed metal with good interaction with surface, reducing metal sintering and deactivation by carbon deposition. In this work, Zr was partially substituted by Ni, Co and Ru on the B site of $La_2Zr_2O_7$ and Ni was added on the B site of $La_2Ce_2O_7$ and $La_2Sn_2O_7$. All the catalysts were prepared by a modified Pechini method. These catalysts were characterized by X-ray diffraction, temperature programmed reduction with H_2 , fluorescence X-ray, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy coupled to energy dispersive spectroscopic. The catalytic activity was tested in temperatures from 500 to 800°C, at intervals of 50°C. The catalysts containing Ce and Sn in the B site were not active in the dry reforming of methane, neither the catalyst containing Co and Zr in the B site. During stability runs, it was observed that $LaZrNi$ was not stable, presenting rapid deactivation. The containing Ru catalysts were most active than the Ni ones. The results in this study indicate that oxides with pyrochlore structure are promising to catalyze dry (CO_2) reforming of methane, they proved to be active even with Ni and Ru content very low at the catalyst surface.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do Pirocloro (1/8 célula unitária). As esferas azuis são íons A^{3+} , as pequenas esferas amarelas são íons B^{4+} e as esferas vermelhas são íons O^{2-}	15
Figura 2 - Estrutura de uma Fluorita desordenada	16
Figura 3 - Difratomogramas dos catalisadores $La_2Zr_2O_7$ com substituição parcial de Zr por Fe, Mn e Co.	18
Figura 4 - Identificação de fases por difração de raios-X. a) $La_2Ce_{2-x}Ru_xO_7$ ($x = 0-0,35$); b) $La_2Ce_{2-x}Ni_{0,5x}O_{7-1,5x}$ ($x= 0-1,2$).	19
Figura 5 . Difrátograma dos suportes $La_2Sn_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$ e $\gamma-Al_2O_3$ recém calcinados.	20
Figura 6 - Fluxograma de síntese pelo método de Pechini modificado.	25
Figura 7 - Fluxograma da linha de reação.	34
Figura 8 - Difrátograma dos catalisadores pirocloro sem metal ativo. (\square) $La_2Ce_2O_7$ (JCPDS-43-1002); (\star) $La_2Zr_2O_7$ (JCPDS- 17-0450); (\diamond) $La_2Sn_2O_7$ (JCPDS-13-0082).	39
Figura 9 – Comparação entre difratogramas dos catalisadores contendo Ce antes e após reação de RSM. (\square) $La_2Ce_2O_7$ (JCPDS-43-1002).	40
Figura 10 - Comparação entre difratogramas dos catalisadores contendo Zr antes e após reação de RSM. (\square) $La_2Zr_2O_7$ (JCPDS- 17-0450).....	40
Figura 11 - Comparação entre difratogramas dos catalisadores contendo Sn antes e após reação de RSM. (\square) $La_2Zr_2O_7$ (JCPDS-13-0082); (\circ) SnO_2 (JCPDS-01-077-0450).	41
Figura 12 - Difrátograma do $La_2Zr_2O_7$ com substituição parcial de Zr. a) Calcinado; b) Após RSM. (\square) Pirocloro $La_2Zr_2O_7$ (JCPDS- 17-0450)	42
Figura 13 . Refinamento de Rietveld $La_2Sn_2O_7$. a) $La_2Sn_2O_7$; b) $LaSnNi$	43
Figura 14 - Perfil de TPR dos catalisadores contendo Zr no sítio B.	48
Figura 15 - Perfil de TPR dos catalisadores contendo Ce no sítio B.	50
Figura 16 - Perfil de TPR dos catalisadores contendo Sn no sítio B	51
Figura 17 – Micrografia da amostra $LaZrRu$	52
Figura 18 - Micrografia da amostra $LaZrCo$	52
Figura 19 - Micrografia da amostra $LaZrNi$	53
Figura 20 – Micrografia da amostra $LaCeNi$	53
Figura 21 – Micrografia da amostra $LaSnNi$	53
Figura 22 - Análise de MEV-EDX: a) $LaZrRu$; b) $LaZrCo$; c) $LaZrNi$; d) $LaCeNi$; e) $LaSnNi$	54
Figura 23 - Mapeamento da amostra $LaZrRu$ realizada em MEV.	56

Figura 24 - Mapeamento da amostra LaZrNi realizada em MEV.....	56
Figura 25 - Mapeamento da amostra LaZrCo realizada em MEV.	57
Figura 26 - Mapeamento da amostra LaCeNi realizada em MEV.	57
Figura 27 - Mapeamento da amostra LaSnNi realizada em MEV.	58
Figura 28 - Conversões de CO ₂ e CH ₄ durante a RSM em catalisadores contendo Ni como metal ativo.	59
Figura 29 - Rendimento a produtos e razão H ₂ /CO da amostra LaZrNi.	61
Figura 30. Conversões do CO ₂ e CH ₄ na RSM em catalisadores contendo Zr no sítio B.....	62
Figura 31 - Rendimentos de CO e H ₂ durante a RSM nos catalisadores LaZrRu e LaZrNi. ...	63
Figura 32 - Razões H ₂ /CO durante a RSM nas amostras LaZrRu e LaZrNi.....	64
Figura 33 - Conversões do CO ₂ e CH ₄ para as amostras LaZrRu e LaZrNi durante teste de estabilidade à 750°C.	65
Figura 34 - Rendimentos de CO e H ₂ durante teste de estabilidade nos catalisadores LaZrRu e LaZrNi	66
Figura 35 - Razões H ₂ /CO durante teste de estabilidade nas amostras LaZrRu e LaZrNi.	67
Figura 36 - Análise de deposição de carbono após reação de RSM. a) LaZrNi; b) LaZrRu. .	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do biogás.....	11
Tabela 2 - Raios iônicos dos elementos estudados.....	16
Tabela 3 - Relação de raios iônicos de A e B.....	17
Tabela 4 - Catalisadores sintetizados e nomenclatura utilizada.....	26
Tabela 5 - Tamanho médio dos cristalitos.....	41
Tabela 6. Parâmetros de cela unitária das $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, La_2O_3 , SnO_2 , SnO , Sn e NiO utilizados no refinamento de Rietveld.....	44
Tabela 7. Parâmetros de cela unitária resultantes do refinamento de Rietveld do suporte $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	44
Tabela 8. Parâmetros de cela unitária resultantes do refinamento de Rietveld da amostra LaSnNi	45
Tabela 9. Teores de cada composto nas amostras $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e LaSnNi	45
Tabela 10. Parâmetros de qualidade do refinamento das amostras $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e LaSnNi	45
Tabela 11 - Teor mássico de dos metais de interesse, determinados por FRX.....	46
Tabela 12 – Área específica para os óxidos pirocloros.....	47
Tabela 12 - H_2 consumido e redutibilidade.....	49
Tabela 13 – Porcentagem média mássica dos elementos presentes nas amostras sintetizadas obtida através da análise de MEV-EDX.....	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1	Gás Natural	11
2.1.1	Biogás	11
2.2	Gás de síntese.....	12
2.3	Reforma a vapor do metano.....	13
2.4	Reforma seca do metano.....	14
2.5	Estrutura Pirocloro.....	15
2.5.1	Pirocloro como catalisadores.....	17
2.6	Desativação dos catalisadores.....	21
2.6.1	Formação e deposição de coque.....	21
2.6.2	Sinterização	21
3	OBJETIVOS.....	23
4	METODOLOGIA	24
4.1	Preparação dos catalisadores	24
4.2	Caracterização.....	27
4.2.1	Difração de Raios X (DRX)	27
4.2.2	Fluorescência de Raios X (FRX).....	30
4.2.3	Determinação de área específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.)	30
4.2.4	Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Termogravimétrica Derivada (DTG)	31
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDX)	32
4.2.6	Redução a Temperatura Programada (TPR).....	32
4.3	Ensaio catalíticos.....	34

4.3.1	Ensaio catalítico com patamares de temperatura	35
4.3.2	Ensaio catalítico de estabilidade	36
4.3.3	Análise da composição dos efluentes.....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Difração de Raios X.....	38
5.1.1	Refinamento de Rietveld	42
5.2	Fluorescência de raios X (FRX)	46
5.3	Área específica através do método de BET	46
5.4	Redução a Temperatura Programada (TPR).....	47
5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia dispersiva de Raios X (EDX).....	52
5.5.1	Análise semi-quantitativa através de MEV-EDX.....	53
5.5.2	Análise qualitativa através de MEV - Mapeamento.....	55
5.6	Ensaio catalítico com patamares de temperatura.....	58
5.6.1	Efeito do componente no sítio B	58
5.6.2	Efeito da substituição parcial do Zr por Ru, Ni e Co	61
5.7	Ensaio de estabilidade	64
5.8	Avaliação de coque depositado na superfície do catalisador.....	67
6	CONCLUSÕES.....	69
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

1 INTRODUÇÃO

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. O principal interesse no gás de síntese, $\text{CO} + \text{H}_2$, é a sua utilização para produção de combustíveis líquidos de alto valor agregado pela síntese de Fischer-Tropsch e também para produção de 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 do metano. Esses processos resultam em diferentes razões H_2/CO do gás de síntese gerado. (PAKHARE et al., 2014).

A reforma seca do metano produz razões H_2/CO adequadas para aplicação na síntese de Fischer-Tropsch, uma vez que razões inferiores à unidade permitem um aumento na seletividade em relação a hidrocarbonetos de cadeia longa. A reforma seca tem o menor custo operacional entre os processos de reforma do metano e também recebe atenção do ponto de vista ambiental já que utiliza dois compostos que na atmosfera contribuem com o aquecimento global, CH_4 e CO_2 . Entretanto, essa reação apresenta desvantagens como alta endotermicidade, necessitando de altas temperaturas de reação e também grande potencial de formação e deposição de carbono na superfície do catalisador (PAKHARE; SPIVEY, 2014).

Catalisadores do tipo pirocloro possuem fórmula geral $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ e apresentam duas propriedades interessantes para reação de reforma seca do metano. A primeira é a possibilidade de substituição isomórfica de metais de transição cataliticamente ativos no sítio B; isso tornaria o catalisador mais resistente à sinterização nas altas temperaturas que são necessárias para reação. A segunda é a mobilidade de oxigênio devido às vacâncias criadas durante a síntese, o que poderia facilitar a migração de oxigênio e contribuir para minimizar a formação e deposição de carbono (PAKHARE et al., 2014).

Neste trabalho, foram sintetizados catalisadores com estrutura do tipo pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, todos com substituição parcial do sítio B por Ni. O catalisador do tipo pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ também foi substituído parcialmente por Co e Ru a fim de observar a influência do metal ativo na estrutura e no desempenho catalítico.

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 aos processos naturais pelos quais passou. Todavia, o principal componente do gás natural é o metano e menores frações de dióxido de carbono, etano, propano, entre outros, também estão presentes (SANTOS, 2002).

Segundo o Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis de 2015, o Brasil possui reservas provadas de aproximadamente 470 bilhões de m³ e reservas totais de aproximadamente 860 bilhões de m³ de gás natural. Estas são suficientes para abastecer o país durante muitas décadas (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2008).

Apesar da origem fóssil desta matéria-prima, o gás natural apresenta vantagens ambientais em comparação a outros combustíveis como diesel e gasolina, uma vez que emite uma menor carga de poluentes na atmosfera (VIEIRA et al., 2005).

2.1.1 Biogás

O biogás é um combustível gasoso, semelhante ao gás natural, gerado na fermentação anaeróbia de resíduos orgânicos domésticos, industriais e rurais. (SOUZA; PEREIRA; PAVAN, 2004). A Tabela 1 mostra os principais componentes do biogás e suas concentrações.

Tabela 1 - Composição do biogás.

Gás	% no Biogás
Metano	50 - 80
Dióxido de Carbono	20 - 40
Hidrogênio	1 - 3

Nitrogênio	0,5 – 3
Sulfídrico e Outros	1 - 5

Fonte: (SOUZA; PEREIRA; PAVAN, 2004)

Como pode ser observado na Tabela 1, os principais componentes do biogás são CH₄ e CO₂ que, se liberados para a atmosfera, agravam o efeito estufa.

2.2 Gás de síntese

O gás de síntese é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono que é matéria-prima para produção de combustíveis com alto valor agregado. Em locais remotos com grandes reservas de gás, torna-se desejável sua conversão para produtos líquidos, uma vez que o transporte destes é economicamente mais atraente. (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995). Além da redução de custos de transporte, os produtos líquidos gerados apresentam vantagens ambientais uma vez que esses combustíveis são classificados como ultra limpos (*ultra-clean fuels*), livres da presença de enxofre, aromáticos e metais (ALMEIDA et al., 2002).

O gás de síntese pode ser utilizado como matéria-prima na produção de oxoálcoois, ácido acético e nas reações de Fischer-Tropsch. O processo de Fischer-Tropsch chama atenção por ser uma opção de produção de combustíveis mais “limpos” e também para produção de produtos químicos com alto valor agregado. Esse processo 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 2.1). 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)



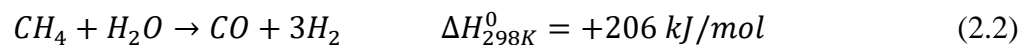
As reações de Fischer-Tropsch produzem combustíveis de alta qualidade uma vez que apresentam baixa aromaticidade e ausência de enxofre. A combinação da reação de Fischer-Tropsch com outros processos tem como resultado produtos valiosos como por exemplo: eteno, propeno, α -olefinas, cetonas, solventes, álcoois e ceras. (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

No entanto, esse processo ainda possui um alto custo envolvido, em que 60-70% do custo do processo global está associado com a geração de gás de síntese. (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995).

A geração de gás de síntese é realizada basicamente a partir do metano (PAKHARE et al., 2014). Devido a esse fato e em virtude da grande disponibilidade de gás natural e biogás no Brasil, como descrito anteriormente, torna-se interessante o desenvolvimento de métodos economicamente viáveis para produção de gás de síntese.

2.3 Reforma a vapor do metano

Atualmente, a reforma a vapor do metano (RVM), representada pela equação 2.2, é responsável por 80-85% da produção de hidrogênio no mundo. Dependendo da razão entre vapor de água e carbono utilizado na reação o gás de síntese gerado terá composições diferentes. (SIMPSON; LUTZ, 2007).

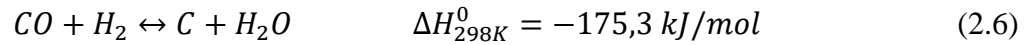
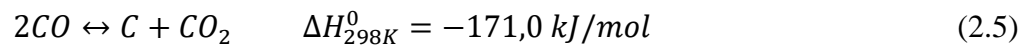
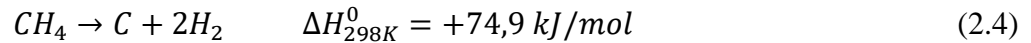


O CO produzido na reação acima, é consumido na reação de deslocamento gás-água, conhecida como reação *shift* (equação 2.3), utilizando a água disponível na corrente de gás de síntese ou pela adição de água no sistema. (SIMPSON; LUTZ, 2007).



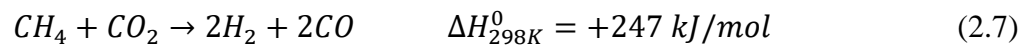
Como pode-se observar, a reforma a vapor do metano (equação 2.2) é altamente endotérmica, necessitando altas temperaturas de reação, acima de 800°C (Armor, 1999). Ao utilizar altas temperaturas, os catalisadores (suporte e metais de interesse) tendem a sinterizar causando diminuição da atividade do catalisador.

A desativação do catalisador não é causada somente pela sinterização, mas também pela formação e deposição de carbono na superfície do catalisador. Normalmente, para contornar esse problema utiliza-se excesso de vapor d'água, porém, isso acarreta em um aumento de custo do processo para vaporizar esse excesso de água. A formação de carbono na reforma a vapor do metano pode ser representada pelas equações de 2.4 a 2.6 (Armor, 1999).



2.4 Reforma seca do metano

Atualmente, a reforma seca do metano (RSM) tem atraído cada vez mais atenção na produção de gás de síntese e de hidrogênio devido à crescente preocupação ambiental sobre os gases de efeito estufa, CH_4 e CO_2 . A equação 2.7 representa a reação de reforma seca do metano. (PENG et al., 2015).



A reforma seca do metano apresenta dois problemas principais: a deterioração térmica do metal de interesse e/ou suporte e a formação e deposição de carbono. O primeiro é devido sua alta endotermicidade, de maneira a necessitar altas temperaturas para que a reação ocorra, tipicamente acima de 700°C . O segundo é o grande potencial para formação e deposição de carbono sobre o catalisador, já representado pelas equações 2.4 a 2.6. (PAKHARE et al., 2013a).

A deposição de carbono na reforma seca do metano também depende do metal ativo utilizado no catalisador. Em geral, os metais nobres têm mostrado maior resistência à deposição de carbono do que os metais não nobres. Lobo, Trimm e Figueiredo¹, citados por Qin e Lapszewicz (1994), sugerem que metais nobres não tendem a apresentar deposição de carbono, devido à taxa de dissolução mais baixa de carbono na massa de metal em comparação com metais não nobres como o Ni. Porém, o elevado custo dos metais nobres e sua disponibilidade limitada acaba dificultando seu uso. O Ni é um metal com custo/benefício interessante, uma vez que possui baixo custo e atividade apreciável. (Gaur, et al. 2012).

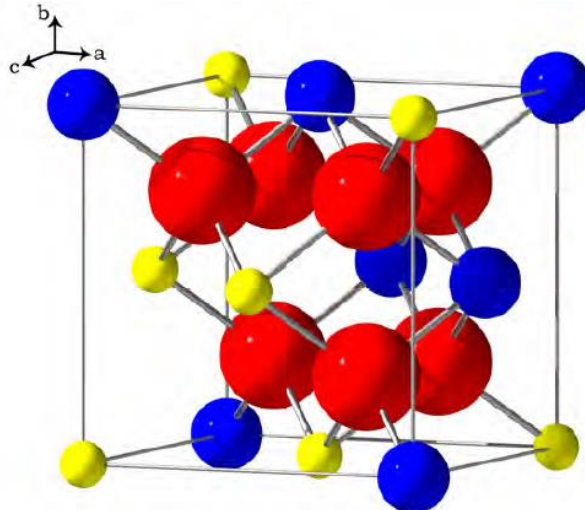
¹Lobo, L. S.; Trimm, D. L.; Figueiredo, J. L. Proc. 5th Int. Congr. Catal. Palm Beach, 1972, 2 (1973), p. 1125.

2.5 Estrutura 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 pirocloro 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).

A estrutura pirocloro pode ser descrita como óxidos de metais ternários com base na estrutura de fluorita, com vacâncias de oxigênio, com uma célula unitária cúbica e fórmula geral de $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. O sítio A da fórmula geral 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 1). Esses defeitos são considerados como um personagem importante para aplicações catalíticas uma vez que auxiliam na mobilidade de oxigênio (CHEN; LEE, 2012).

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

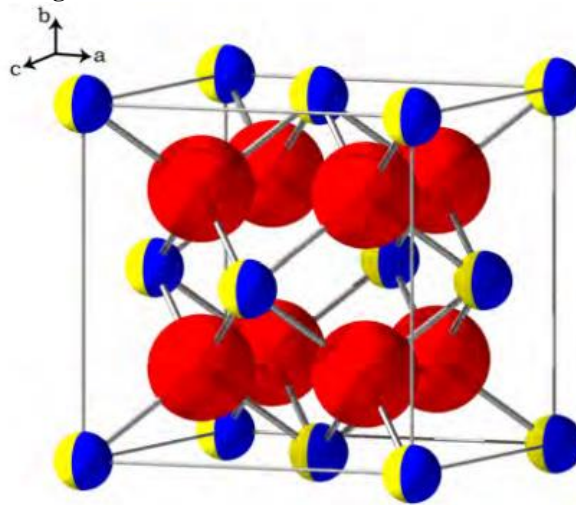


Fonte: (CLEAVE, 2006).

Existem compostos que se formam com a estequiometria pirocloro ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$), mas na verdade, não apresentam a estrutura cúbica típica do pirocloro. Existem pelo menos duas variantes, uma é a fluorita desordenada ($[\text{AB}]_2\text{O}_7$) e a outra é uma estrutura monoclinica (Figura 2). 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 (CLEAVE, 2006). Se esta relação é superior a 1,78 Å, uma fase perovskita pode ser formada. Abaixo de uma proporção de 1,46 Å, uma estrutura fluorita é formada (PAKHARE et al., 2013a). 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 da razões de raios iônicos na qual é questionável se há ou não a formação da estrutura pirocloro.

Figura 2 - Estrutura de uma Fluorita desordenada



Fonte: (CLEAVE, 2006).

Através da listagem e comparação de raios iônicos com diferentes estados de coordenação obtidos por Shannon em 1976 (Tabela 2), foi possível observar a relação dos raios iônicos de A e B dos catalisadores estudados (Tabela 3).

Tabela 2 - Raios iônicos dos elementos estudados.

Cátion	A³⁺ [Coordenação VIII]	B⁴⁺ [Coordenação VI]
La	1,16	-
Zr	-	0,72
Sn	-	0,69
Ce	-	0,87

Fonte: (SHANNON, 1976).

Tabela 3 - Relação de raios iônicos de A e B.

	r_A/r_B
La₂Zr₂O₇	1,61
La₂Sn₂O₇	1,68
La₂Ce₂O₇	1,33

Fonte: Arquivo Pessoal.

Pode-se observar a partir da Tabela 3 que os compostos La₂Zr₂O₇ e La₂Sn₂O₇ se enquadram como pirocloro na classificação de Cleave e ficam muito próximos ao limite superior da estrutura pirocloro na classificação de Brisse e Knop. Já o composto La₂Ce₂O₇, segundo a classificação de Cleave, tem o formato de uma estrutura fluorita e conforme a classificação de Brisse e Knop tem a forma de pirocloro.

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 actínídeos e outros resíduos nucleares. (CLEAVE, 2006).

2.5.1 Pirocloro como catalisadores

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, 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 a desativação por carbono do que em sítios maiores (BERRY et al., 2012).

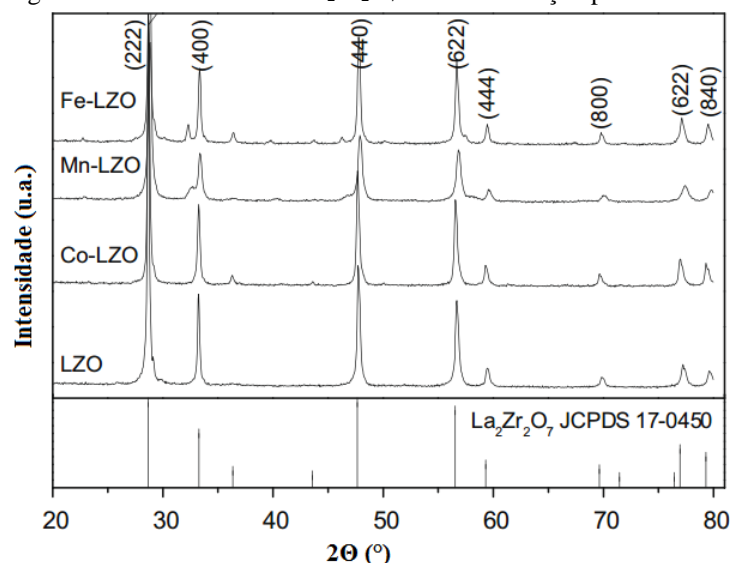
Uma vez que o principal problema da reforma seca do metano é a desativação do catalisador, principalmente quando se utiliza metais de transição, pela formação e deposição de carbono na superfície, a estrutura do tipo pirocloro é uma possível maneira de contornar essa limitação.

Gaur, Haynes, & Spivey (2011), investigaram catalisadores pirocloro do tipo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ com substituição parcial de Zr por 2%p/p de Rh, 1%p/p de Rh com adição de Ca, 1% de Ni e também sem metal ativo. Esse estudo mostrou que o catalisador contendo Rh e Ca foi o mais ativo e o catalisador contendo Ni se desativou rapidamente. Em todos os catalisadores estudados não houve alteração da estrutura pirocloro após reação de RSM.

Pakhare e colaboradores (2013) também investigaram catalisadores pirocloro do tipo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, porém com substituição parcial do Zr por 2% p/p de Ru e 3,78%p/p de Pt. O catalisador contendo Ru apresentou maiores conversões de CO_2 e CH_4 do que o contendo Pt. Em relação à deposição de carbono, ambos os catalisadores diminuíram as taxas de deposição com o aumento de temperatura.

A Figura 3 apresenta os difratogramas encontrados por Cheng e colaboradores (2009) onde os autores sintetizaram catalisadores $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ com substituição parcial de Zr por Fe, Mn e Co para utilização da reação de combustão do metano e encontraram os picos de difração característicos de pirocloro em $2\Theta = \sim 29, 48$ e 57° , atribuídos aos planos cristalinos (222), (440) e (622) do zirconato de lantânio.

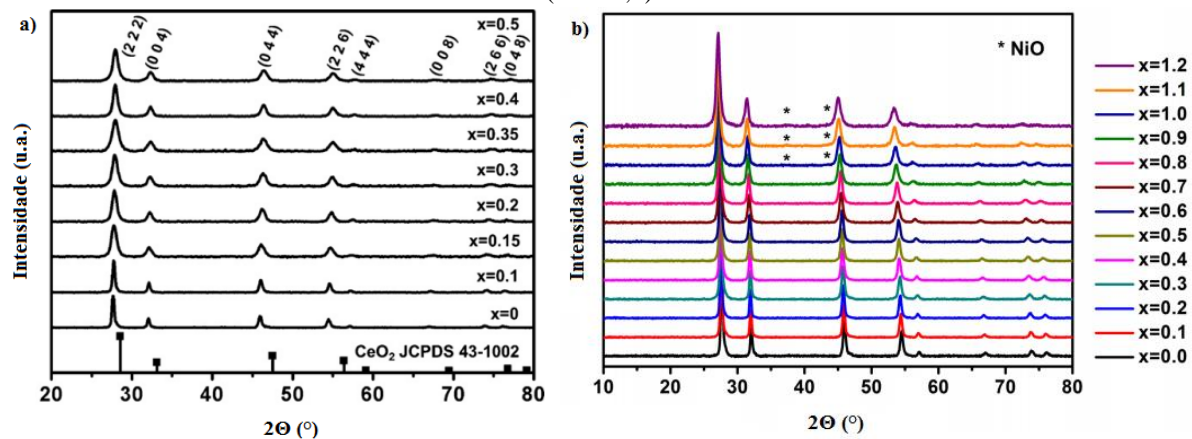
Figura 3 - Difratogramas dos catalisadores $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ com substituição parcial de Zr por Fe, Mn e Co.



Fonte: (CHENG et al., 2009)

Catalisadores pirocloro do tipo $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ainda não foram estudados na reação de reforma seca do metano. Entretanto, foram estudados nas reações de reforma a vapor e oxidativa simultâneas do etanol por Weng, Wang, & Lee (2013) e por Weng & Lee (2012). O primeiro utilizou de 0,45 até 4,8% p/p de Ru como metal ativo e obteve como resultado um catalisador estável que após teste de 48h apresentou uma diminuição de 5-10% na taxa de produção de H_2 . O segundo utilizou de 1,5 até 5,4% p/p de Ni como metal ativo e obteve conversões de até 100% do etanol com seletividade a H_2 de até 80%. A Figura 4-a mostra os difratogramas encontrados pelos autores onde se observam picos da estrutura $\text{La}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$ com x variando de 0 a 0,5. O autor observou também a formação de uma fase segregada de RuO_2 quando $x > 0,5$. A Figura 4-b mostra os difratogramas da estrutura $\text{La}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ni}_{0,5x}\text{O}_{7-1,5x}$ com x variando de 0 a 1,2 em que a partir de $x > 0,9$ observou-se a formação de NiO.

Figura 4 - 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).

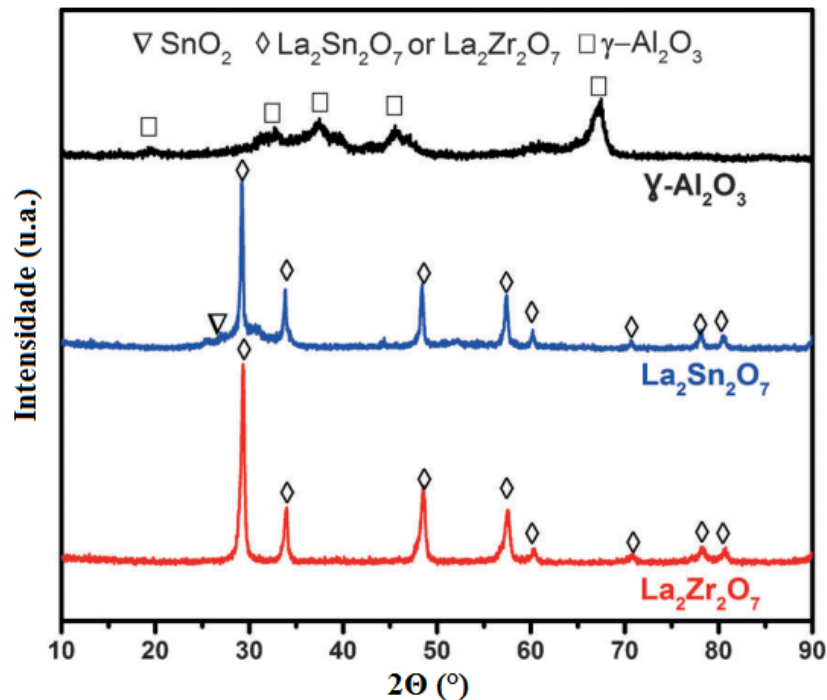
Ma e colaboradores (2014) compararam 12% p/p de Ni suportado em dois óxidos do tipo pirocloro diferentes, $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, na reação de reforma seca do metano. Os autores também os compararam ao composto 12% p/p de Ni suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e observaram que o Ni suportado em ambos os pirocloros apresentaram uma performance muito mais estável do que quando suportado em alumina, isso está relacionado com o fato de que em ambos pirocloros não foi detectado presença de carbono após a reação, ao contrário do catalisador contendo alumina que apresentou uma quantidade significativa de carbono após reação (~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% p/p de níquel suportado em $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ foi atribuído à presença de Ni_3Sn_2 e Ni_3Sn após a redução. Estudos anteriores têm

demonstrado 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 a 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 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, está relacionada pela não finalização da reação entre La_2O_3 e SnO_2 .

Figura 5. Difratograma 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)

Haynes e colaboradores (2010) estudaram estruturas pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 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. Isto está de acordo com o fato de que existe um limite para a substituição nos sítios A e B, além do qual o excesso do metal substituído separa-se como uma fase perovskita. (PAKHARE et al., 2012).

2.6 Desativação dos catalisadores

2.6.1 Formação e deposição de coque

A formação e deposição de carbono é a maior responsável pela desativação de catalisadores, uma vez que o carbono formado se deposita na superfície do catalisador bloqueando seus poros e sítios ativos. Na reação de reforma seca do metano, a formação de coque é resultado das reações de decomposição do metano (equação 2.4) e/ou desproporcionamento do CO (equação 2.5), de maneira que a decomposição do metano é favorecida em altas temperaturas e o desproporcionamento do CO é favorecida em baixas temperaturas. (GAUR et al., 2012).

A formação de carbono depende das condições de reação e da composição dos reagentes. Mesmo que o acúmulo de carbono seja termodinamicamente favorável, ele deve ser cineticamente limitado, como por exemplo através da adição de água na reação ou através de escolhas de temperatura de reação nas quais a formação de carbono ocorre mais brandamente.

Existem várias abordagens para minimizar a formação de carbono como, por exemplo, o controle do tamanho de partículas, uma vez que a formação de coque necessita de um conjunto de sítios maiores do que os necessários para a reação de reforma, minimizando assim a formação de carbono. Uma outra medida de controle seria a prevenção da formação de carbetos, já que este foi sugerido como intermediário essencial na rota de formação do coque. (TRIMM, 1999).

A utilização de catalisadores com estrutura do tipo pirocloro poderia, a princípio, minimizar a deposição de carbono formado uma vez que as vacâncias criadas durante a síntese (defeitos intrínsecos) facilitam a migração de íons oxigênio pela estrutura.

2.6.2 Sinterização

A sinterização é um processo de desativação da fase ativa induzida pelo calor. Esse processo baseia-se na aglomeração de partículas menores gerando partículas maiores e esse crescimento provoca uma diminuição na área específica do metal ativo. Uma outra consequência da sinterização é a queda da área do suporte devido ao colapso da sua estrutura.

Esse processo pode transformar fases cataliticamente ativas em outras não ativas como, por exemplo, a transformação de Ni/Al₂O₃ em NiAl₂O₄. (CREPLIVE, 2008)

Os processos de sinterização são influenciados pela temperatura, pela estrutura e composição do suporte e pela atmosfera e tempo de exposição à reação. Geralmente a sinterização ocorre a altas temperaturas, acima de 500°C. (CREPLIVE, 2008).

3 OBJETIVOS

Em virtude ao grande interesse industrial no gás de síntese, nesse trabalho estudou-se a o desenvolvimento de catalisadores para obtenção de gás de síntese a partir da reação de metano com dióxido de carbono. Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Sintetizar catalisadores com estrutura do tipo pirocloro com diferentes metais no sítio B e avaliar a contribuição do suporte no desempenho catalítico na reação de reforma seca do metano;
- Sintetizar catalisadores com estrutura do tipo pirocloro com substituição parcial do sítio B por metais de transição Ni, Co e Ru e avaliar o desempenho catalítico dos diferentes metais na reação de reforma seca do metano;
- Analisar o efeito da composição dos catalisadores na formação de carbono sobre os catalisadores durante a reação.

4 METODOLOGIA

Materiais utilizados:

- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)
- $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)
- $\text{Cl}_2\text{OZr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)
- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (J. T. Baker)
- Ácido cítrico (Synth)
- Etileno glicol (Ecibra)
- Água deionizada;
- Hidrogênio
- Metano (Linde);
- Dióxido de carbono (White Martins);
- Nitrogênio
- Hélio

4.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores com estrutura do tipo pirocloro foram preparados pelo método de Pechini modificado, visando a obtenção uma distribuição uniforme do metal de interesse na estrutura cristalina (GAUR; HAYNES; SPIVEY, 2011). A Figura 6 mostra um fluxograma do processo de síntese pelo método utilizado.

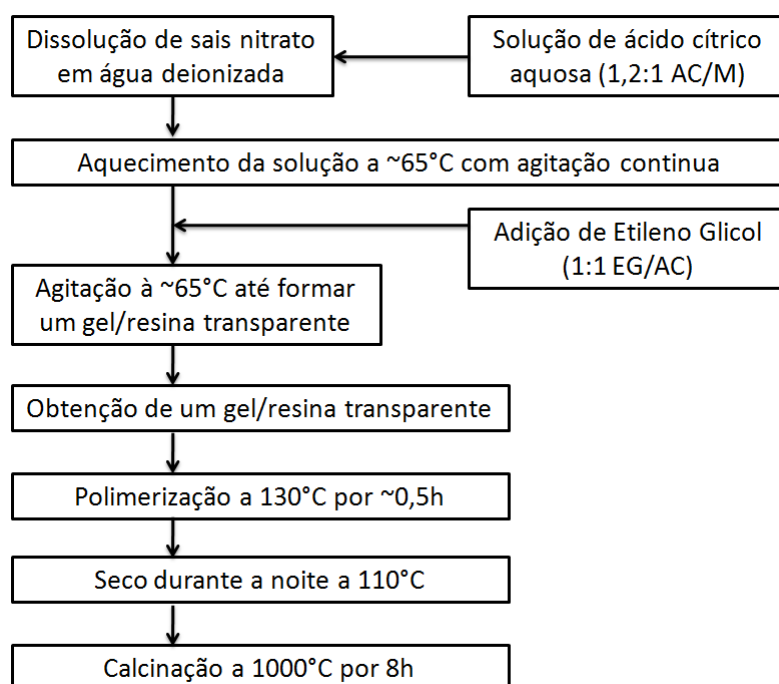
Nessa síntese foram utilizados nitratos e/ou cloretos contendo os metais de interesse. Como exemplo do método, foram utilizados 0,1617g de nitrato de níquel [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 4,7227g de nitrato de lantânio [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] e 3,339 de cloreto de zircônio [$\text{Cl}_2\text{OZr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] para síntese do catalisador LaZrNi. Esses sais foram solubilizados separadamente em água deionizada e então misturados. Nessa mistura aquosa de sais foi adicionada solução de ácido cítrico (4,9792g), mantendo a proporção molar com metal de 1,2:1 (AC:M); o sistema foi mantido em agitação constante.

Em seguida, a mistura contendo ácido cítrico e metais foi aquecida até aproximadamente 65°C em banho de glicerina, sempre sob agitação. Ao atingir essa temperatura, o etileno glicol (1,6086g) foi adicionado à solução, na proporção 1:1 entre ácido cítrico e etileno glicol. Após a adição, a solução foi deixada nessa temperatura até a formação de uma resina/gel transparente.

No momento em que o gel foi formado, aumentou-se a temperatura do banho para 130°C. O sistema foi deixado nessa temperatura durante 30 minutos a fim de promover a reação de poliesterificação entre o etileno glicol e o ácido cítrico, nessa etapa observa-se a formação de um “puff”. Após esse período, o béquer contendo o composto preparado foi transferido para uma estufa previamente aquecida em 110°C onde permaneceu durante a noite.

Posteriormente, o conteúdo do béquer foi retirado e transferido para um cadinho de porcelana e levado para calcinar em uma mufla a 1000°C, durante 8 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Figura 6 - Fluxograma de síntese pelo método de Pechini modificado.



Fonte: Arquivo Pessoal

A Tabela 4 mostra todos os catalisadores sintetizados pelo método de Pechini modificado, o valor teórico de metal ativo em cada catalisador e também a nomenclatura que será utilizada no decorrer do texto.

Tabela 4 - Catalisadores sintetizados e nomenclatura utilizada.

Nomenclatura utilizada	Catalisador	Metal teórico (% p/p)
La₂Zr₂O₇	La ₂ Zr ₂ O ₇	-
LaZrNi	La ₂ Zr _{2-x} Ni _x O _{7-δ} , x=0,1	1% Ni
LaZrCo	La ₂ Zr _{2-x} Co _x O _{7-δ} , x=0,1	1% Co
LaZrRu	La ₂ Zr _{2-x} Ru _x O ₇ , x=0,06	1% Ru
La₂Ce₂O₇	La ₂ Ce ₂ O ₇	-
LaCeNi	La ₂ Ce _{2-x} Ni _{0,5x} O _{7-1,5x} , x=0,9	1% Ni
La₂Sn₂O₇	La ₂ Sn ₂ O ₇	-
LaSnNi	La ₂ Sn _{2-x} Ni _x O _{7-δ} , x=0,11	1% Ni

Fonte: Arquivo Pessoal

Nesse trabalho, foram utilizadas pequenas concentrações de metais ativos com a intenção de formar apenas a estrutura do tipo pirocloro, sem a segregação de outras fases. A fim de avaliar o efeito da composição do suporte utilizou-se no sítio B os metais zircônio, cério e estanho.

Pakhare e colaboradores em 2014 citam que a atividade dos metais na reação de reforma seca do metano diminui na seguinte ordem Ru, Rh > Ir > Ni, Pt, Pd > Co > Fe, Cu. Tendo em vista essa relação, utilizou-se nesse trabalho Ru em virtude de ser o metal mais ativo na reação estudada, porém devido ao seu alto custo em comparação a metais não nobres, foram estudados também catalisadores contendo Ni e Co. O grande problema da utilização de metais não nobres é a desativação, onde as principais causas são: a sinterização da fase ativa e a formação de carbono na superfície do catalisador.

Como já citado no capítulo de revisão da literatura, as duas principais características da estrutura pirocloro, segundo Pakhare e colaboradores (2013a) são: a condutividade iônica do oxigênio e a substituição uniforme de metais ativos no sítio B. Onde a primeira tem a função de diminuir a formação e deposição de carbono e a segunda a de dificultar a sinterização da fase ativa.

4.2 Caracterização

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X pode ser utilizada para a investigação da estrutura fina da matéria. Os dados experimentais resultantes podem ser utilizados para identificar e/ou confirmar a fase e composição de um material, juntamente com pesquisa e comparação em 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 4.1), a qual relaciona o ângulo de difração, comprimento de onda e espaçamento interplanar.

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

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 foram realizadas em difratômetro Rigaku Multiflex com variação do ângulo 2θ de 20 a 80°, com velocidade do goniômetro de $2\theta/\text{min}$ e passo de $0,02 \theta^\circ$. Foi utilizado para realização das análises radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 40 kV-30 mA).

As fases cristalinas foram comparadas com informações da literatura e também com padrões de referência dos bancos de dados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

Com o método de difração de raios X é possível determinar o tamanho dos cristalitos menores que $1\mu\text{m}$. 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):

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

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;

θ = ângulo de Bragg

4.2.1.1 Refinamento de Rietveld

O método de Rietveld é um método complexo de refinamento de estruturas, que utiliza não só reflexões individuais de Bragg, mas também reflexões sobrepostas como um todo. A ideia por trás do método é considerar um padrão de difração inteiro utilizando uma série de parâmetros refináveis, com intenção de extrair o máximo de informações possível a partir desse padrão (WILL, 2006).

Com o desenvolvimento da tecnologia computacional, o método de Rietveld permite que uma quantidade maior de informações possa ser extraída dos difratogramas, considerando que este método tem como base a minimização da diferença entre um difratograma experimental e um calculado através do método de mínimos quadrados. Os parâmetros informados inicialmente são refinados ou “melhorados” iterativamente através de um processo cuja convergência resulta no ajuste da curva teórica (WILL, 2006; RIETVELD, 1969).

O método de Rietveld permite realizar refinamentos de célula unitária e de estrutura cristalina, também permite realizar análise de microestrutura e de quantidade de fases, bem como determinar a orientação preferencial (YOUNG, 1991).

Os resultados encontrados pela técnica de difração de raios X, foram refinados matematicamente através do método de Rietveld com auxílio do programa EXPGUI GSAS (General Structure Analysis System) (LARSON; VON DREELE, 2000; TOBY, 2001). A

aferição dos resultados foi realizada através da constante avaliação da linearidade (Chi^2), dos parâmetros de qualidade (R_p e R_{wp}) além da qualidade do gráfico diferencial, gerados durante cada iteração.

O parâmetro de qualidade do Perfil (R_p) é definido como (SCARDI et al., 1999):

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum_i |y_i(\text{obs})|} \quad (4.3)$$

Em que:

$y_i(\text{obs})$ = intensidade observada no ponto $2\Theta_i$;

$y_i(\text{calc})$ = intensidade calculada no ponto $2\Theta_i$.

O parâmetro de qualidade do Perfil Ponderado (R_{wp}) é definido como (SCARDI et al., 1999):

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i w_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|^2}{\sum_i w_i |y_i(\text{obs})|^2} \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

Em que:

w_i = peso estatístico observado no ponto $2\Theta_i$.

A qualidade de ajuste (Chi^2) é a razão entre os dois parâmetros de qualidade, em que (SCARDI et al., 1999):

$$\text{Chi}^2 = \frac{R_{wp}}{R_p} \quad (4.5)$$

A razão entre os dois parâmetros de ajustes (Chi^2) deve aproximar-se de 1. Entretanto, deve-se avaliar cuidadosamente a coleta dos dados de difração de raios X, uma vez que se os dados tiverem sido coletados em passos muito pequenos (erros não dominados pela contagem estatística), R_{wp} será muito pequeno e Chi^2 para uma estrutura completamente refinada muito maior que 1. Por outro lado, se os dados tiverem sido coletados demasiadamente depressa, R_p será grande e Chi^2 poderia ser inferior a 1 (SCARDI et al., 1999).

4.2.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise por fluorescência de raios X baseia-se na produção e detecção de raios X. No processo de medição, as amostras são expostas a um feixe de radiação que desloca um elétron das camadas mais internas do átomo e, em seguida, outro elétron de uma das camadas mais externas substitui o elétron perdido, liberando energia na forma de raios X fluorescentes, emitindo assim comprimentos de onda característicos de cada elemento, de intensidade proporcional à concentração. (SANTOS, E. S.; GAMA, E. M.; FRANÇA, R. DA S.; SOUZA, A. S.; MATOS, 2013)

A técnica de FRX tem a capacidade de determinar elementos químicos de forma rápida, com baixo custo operacional e sem destruir a amostra. Ela não só permite identificar os elementos presentes na amostra (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.

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

A área superficial específica das amostras foi obtida 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 4.3) é possível determinar o volume de N₂ necessário para cobrir uma monocamada no material adsorvente.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4.3)$$

Em que:

P = pressão de operação;

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

P_0 = pressão de saturação de N_2 líquido;

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

V_m = volume de N_2 para cobrir uma monocamada.

Uma vez que o volume da monocamada é conhecido, é possível determinar a área específica das amostras pela equação 4.4.

$$S = \frac{V_m N_A \alpha}{VM} \quad (4.4)$$

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.

A área superficial dos precursores deste trabalho foi obtida 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 resfriados a $-195,8^\circ\text{C}$, à pressão atmosférica.

4.2.4 Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Termogravimétrica Derivada (DTG)

Análise termogravimétrica é uma técnica termoanalítica 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 ATG, onde a derivada da variação da massa em relação ao tempo é mostrada em função da temperatura ou do tempo, permitindo identificar a temperatura para a qual a velocidade de perda de massa é máxima. (DENARI; CAVALHEIRO, 2012)

As análises foram realizadas num equipamento Simultaneous DTA-TG Apparatus, modelo ATG- DTG 60 H, da Shimadzu, no qual coloca-se certa quantidade de massa em um cadinho, passando um fluxo de gás, e acompanha-se a perda de massa com uma microbalança sensível. (SCHMAL, 2011)

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDX)

A microscopia eletrônica de varredura possibilita a visualização de detalhes da morfologia, da homogeneidade e do tamanho dos grãos. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons de alta energia no mineral, sob condições de vácuo, que promove a emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico (DUARTE; JUCHEM; PULZ, 2003).

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDX (Espectroscopia Dispersiva de Raios X), o qual permite a obtenção da composição semi-quantitativa e qualitativa das amostras (perfis e mapas químicos), podendo-se observar como os átomos metálicos estão distribuídos sob a superfície da amostra (DUARTE; JUCHEM; PULZ, 2003).

As análises de MEV foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural – DeMa/UFSCar. O equipamento utilizado para obtenção das imagens foi um microscópio MEV XL30 FEG, entretanto, para as análises semi-quantitativas através de EDX e mapeamento dos elementos foi utilizado um microscópio MEV INSPECT EBSD acoplado de um espectroscópio dispersivo de raios X.

4.2.6 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A técnica de redução a temperatura programada consiste basicamente na passagem de um gás redutor, normalmente H₂ 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 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 num equipamento Micromeritics Auto Chem II Chemisorption Analyzer, utilizando aproximadamente 70 mg do material precursor e

analisado em fluxo de 30 mL/minuto de uma mistura 5% H₂/N₂, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto, até 1000°C.

A partir da quantificação do H₂ consumido durante a análise é possível calcular o grau de redução do catalisador. Para isso, primeiramente foi realizado uma curva padrão de calibração com CuO puro a fim de relacionar a área sob a curva de TPR com o número de moles de hidrogênio consumidos, uma vez que o CuO apresenta 100% de redutibilidade, onde para reduzir 1 mol de CuO a Cu⁰ é necessário 1 mol de H₂.

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:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{A_T \cdot n}{A_R} \quad (4.4)$$

Em que:

N_{H_2} = quantidade de mols de H₂ 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 CuO;

n = número de mols de H₂ consumido na redução do CuO.

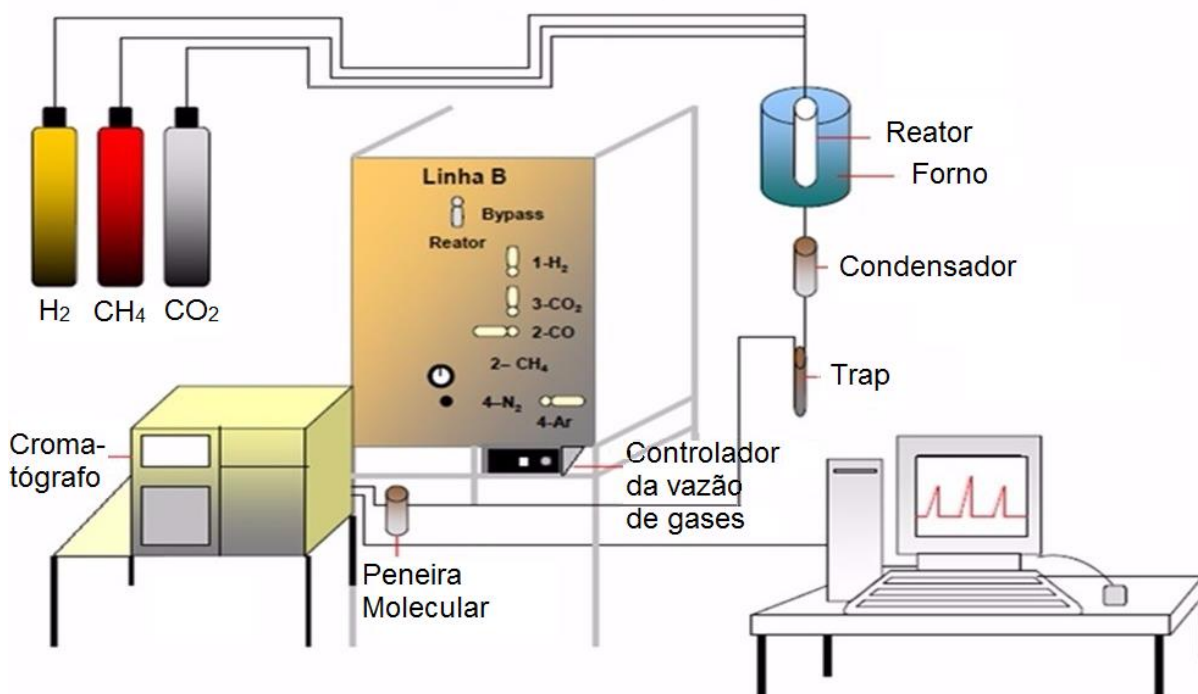
Com a quantidade de H₂ consumido na redução e a quantidade de metal presente na amostra, determinada pela análise de FRX, foi possível calcular o grau de redução de cada catalisador, através da relação abaixo:

$$\alpha = \frac{\text{número de mols de metal reduzidos}}{\text{número de mols do metal presente na amostra}} \quad (4.5)$$

4.3 Ensaios catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados na linha de reação esquematizada na Figura 7. A linha de reação conta com os gases utilizados nos ensaios catalíticos (H_2 , CH_4 e CO_2), um controlador de vazão de gases (MKS Instruments, modelo 247, com 4 canais), um condensador, um filtro de peneira molecular, um cromatógrafo (VARIAN CP 3800), um forno e um reator tubular de leito fixo constituído de quartzo, contendo lã de quartzo como suporte do leito catalítico.

Figura 7 - Fluxograma da linha de reação.



Fonte: Adaptado de Garcia, S. R. 2009.

A fim de realizar os ensaios catalíticos foram utilizados 100mg de cada precursor, com granulometria entre 100 a 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 H_2 . A redução foi realizada da temperatura ambiente até $750^{\circ}C$ em fluxo de 30 mL/min de H_2 , em uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$, 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 a válvulas na saída e posteriormente na entrada do reator. Em seguida, a temperatura foi ajustada para 500°C. Ao chegar nessa temperatura as válvulas foram abertas e a mistura de gases da alimentação, sendo 15mL/min de CO₂ e 15mL/min de CH₄, começou a passar pelo reator.

Os ensaios foram realizados a pressão atmosférica, para todos os catalisadores contendo metal ativo e também para o suporte La₂Zr₂O₇. Com base em resultados anteriores obtidos pelo grupo (LINO, 2015), foi utilizado uma faixa de temperatura de 500 a 800°C, com intervalos de 50°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

As conversões de CO₂ e CH₄ foram calculadas pelas equações 4.6 e 4.7, respectivamente:

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,0} - F_{CO_2}}{F_{CO_2,0}} \times 100\% \quad (4.6)$$

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,0} - F_{CH_4}}{F_{CH_4,0}} \times 100\% \quad (4.7)$$

A razão entre H₂/CO foi calculada pela equação 4.8:

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{F_{H_2}}{F_{CO}} \quad (4.8)$$

O rendimento em relação ao CO, pela equação 4.9:

$$R_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4,0} + F_{CO_2,0}} \times 100\% \quad (4.9)$$

O rendimento em relação ao H₂, pela equação 4.10:

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CH_4,0}} \times 0,5 \times 100\% \quad (4.10)$$

Em que:

$F_{CO_2,0}$ = vazão molar de CO_2 que entra no reator;

F_{CO_2} = vazão molar de CO_2 que sai do reator;

$F_{CH_4,0}$ = vazão molar de CH_4 que entra no reator;

F_{CH_4} = vazão molar de CH_4 que sai do reator;

F_{H_2} = vazão molar de H_2 que sai do reator;

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

4.3.2 Ensaios catalíticos de estabilidade

A fim de avaliar a estabilidade dos catalisadores, as amostras com resultados mais significativos nos ensaios em patamares de temperatura foram submetidas a ensaios em temperatura constante e de longa duração (24 horas).

Os ensaios foram realizados a pressão atmosférica, para as amostras LaZrNi e LaZrRu na temperatura de 700°C durante 24 horas. O procedimento experimental foi idêntico ao realizado nos ensaios catalíticos em patamares de temperatura, onde os catalisadores foram reduzidos *in situ* numa atmosfera de H_2 da temperatura ambiente até 750°C em fluxo de 30 mL/min de H_2 , em uma taxa de aquecimento de 10°C/min, permanecendo por uma hora após atingir a temperatura de redução. Após esse período a o reator foi preenchido com H_2 , fechando-se a válvulas na saída e posteriormente na entrada do reator. Em seguida, a temperatura foi ajustada para 700°C. Ao chegar nessa temperatura as válvulas foram abertas e a mistura de gases da alimentação, sendo 15mL/min de CO_2 e 15mL/min de CH_4 , começou a passar pelo reator.

As conversões de CO_2 e CH_4 , a razão entre H_2/CO e os rendimentos em relação ao CO e a H_2 foram calculados pelas equações já apresentadas acima, 4.6, 4.7 4.8, 4.9 e 4.10, respectivamente.

4.3.3 Análise da composição dos efluentes

O cromatógrafo utilizado para análise dos gases efluentes foi um VARIAN CP 3800 que é conectado a um computador para aquisição de dados. Esse cromatógrafo possui

dois detectores de condutividade térmica, utilizando como gases de arraste He e N₂. O sistema analítico que usa N₂ como gás de arraste utiliza uma coluna PORAPAK N, a qual identifica 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 e CO.

A partir das áreas no cromatograma 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:

$$y_i = Fator_i \times A_i \quad (4.11)$$

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 no efluente do reator e também a vazão volumétrica, medida através de fluxímetro de bolha, foram calculadas as vazões molares de cada componente. Para isso foi utilizada a equação (4.12), considerando, os gases efluentes do reator como uma mistura de gases ideais.

$$F_i = y_i \frac{P \times Q}{R \times T} \quad (4.12)$$

Em que:

F_i = vazão molar do componente i (mol.min⁻¹);

y_i = fração molar (volumétrica) do componente i;

P = pressão absoluta do sistema (Pa);

Q = vazão volumétrica (m³.min⁻¹);

R = constante universal dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹);

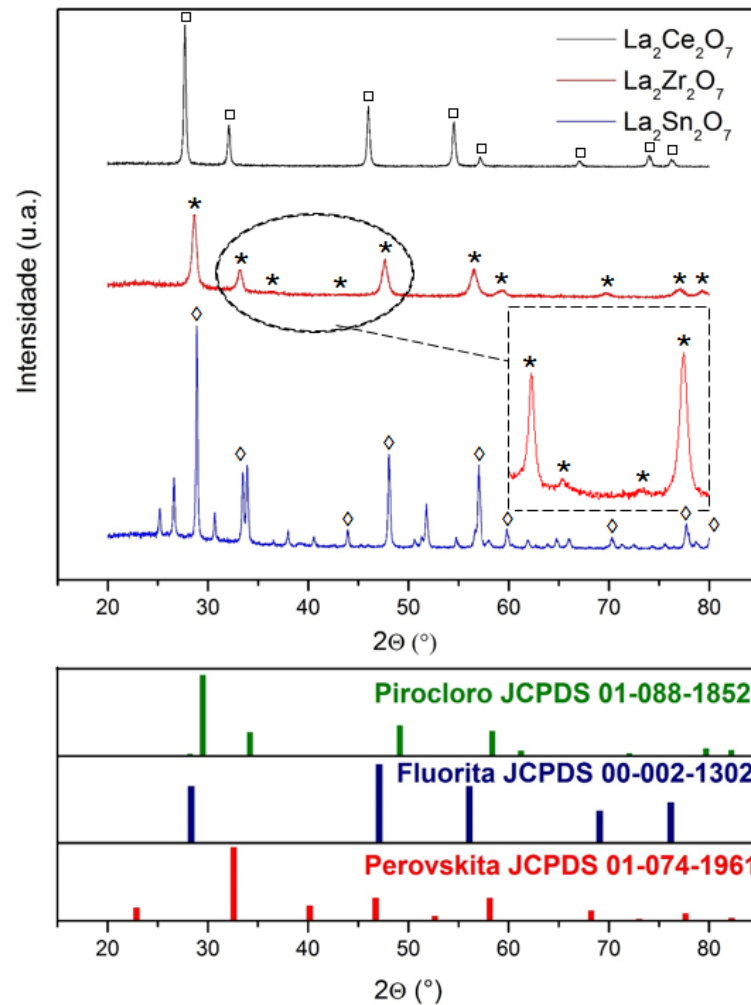
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios X

Na Figura 8 são mostrados os difratogramas de raios X em função do ângulo de reflexão (2θ) dos catalisadores, sem metal ativo, sintetizados pelo método de Pechini modificado. Como pode-se observar, todos os sólidos apresentaram a formação de fase pirocloro, com picos em $2\theta = \sim 28, 33, 48, 57, 59, 69, 77$ e 79 , em conformidade com Weng, Wang, & Lee (2013); Cheng e colaboradores (2009) e Ma e colaboradores (2014). Entretanto, o catalisador $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ apresentou também a formação de óxidos de estanho (SnO_2 e SnO) e óxido de lantânio (La_2O_3); a presença desses óxidos foi confirmada através do refinamento de Rietveld. A formação desses óxidos pode ser atribuída à não finalização da reação entre os óxidos de estanho e óxido de lantânio. Possivelmente, para contornar esse problema um maior tempo de reação e/ou temperatura mais elevada seja necessário.

A Figura 8 também mostra a posição dos picos característicos dos grupos pirocloro, fluorita e perovskita. Como pode-se observar não há formação de fase perovskita nem de fase fluorita contendo apenas a fase pirocloro.

Figura 8 - Difratoograma dos catalisadores pirocloro sem metal ativo. (□) $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (JCPDS-43-1002); (★) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (JCPDS- 17-0450); (◇) $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (JCPDS-13-0082).

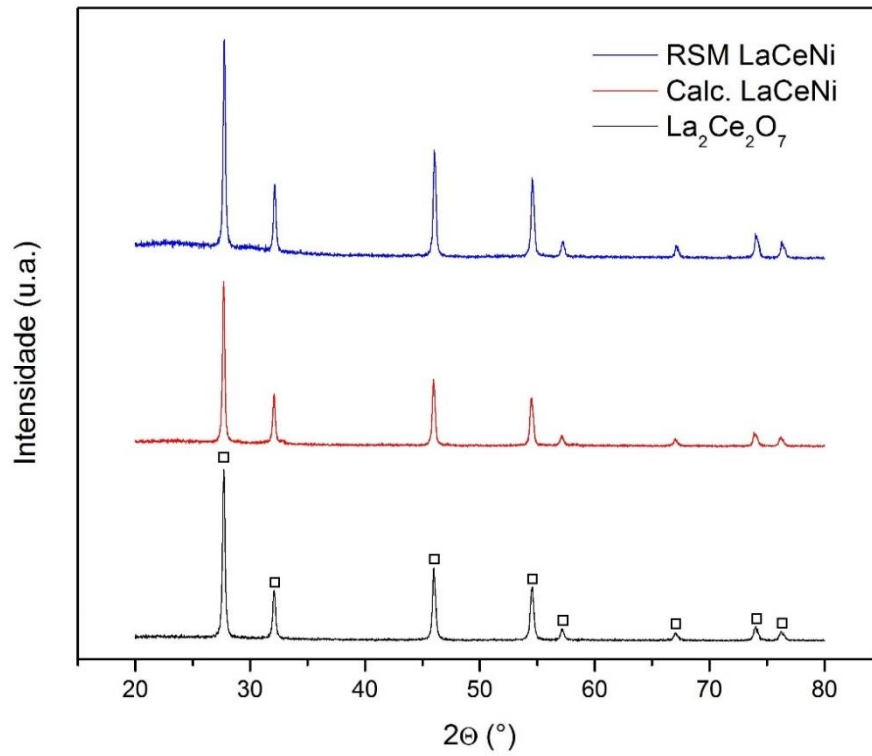


Fonte: Arquivo Pessoal

A substituição parcial de pequenas quantidades de níquel no sítio B não alterou a estrutura do catalisador, como pode ser observado nas Figura 9, 10 e 11. Isto indica que a quantidade de metal substituído no sítio B ficou dentro dos limites de substituição, pois o excesso de metal substituído separara-se em fase perovskita como citado por Pakhare e colaboradores (2012).

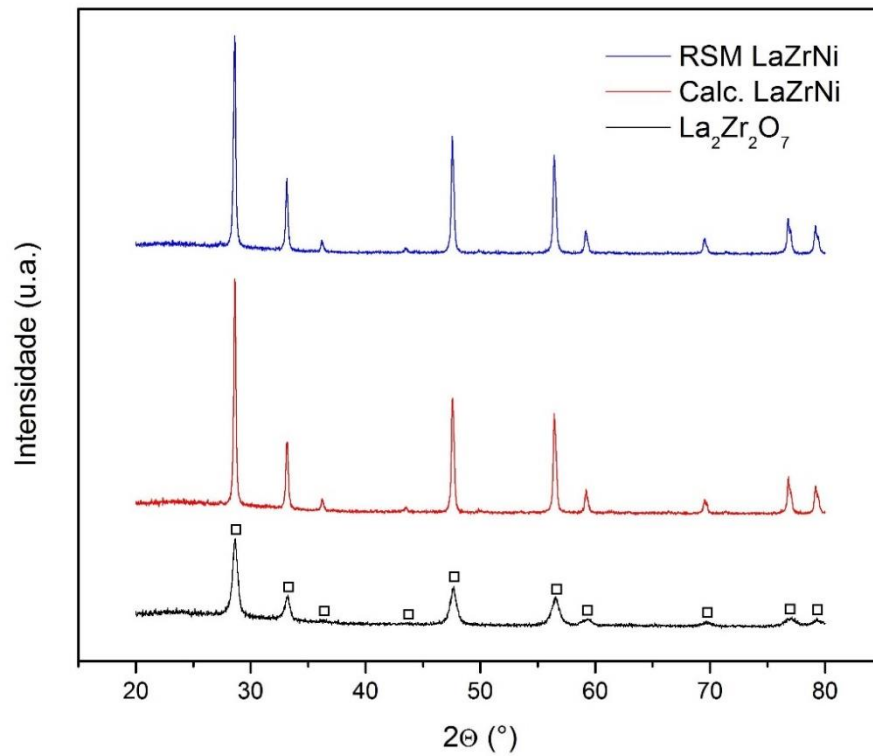
A adição de níquel resultou em um aumento de cristalinidade do catalisador contendo zircônio no sítio B (Figura 10) e não provocou alteração do catalisador contendo cério no sítio B (Figura 9). Já o catalisador contendo estanho no sítio B (Figura 11) apresentou um aumento da cristalinidade nos picos de difração referentes à estrutura pirocloro enquanto nos outros picos de difração, referentes a outros óxidos, a cristalinidade diminuiu.

Figura 9 – Comparação entre difratogramas dos catalisadores contendo Ce antes e após reação de RSM. (□) $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (JCPDS-43-1002).



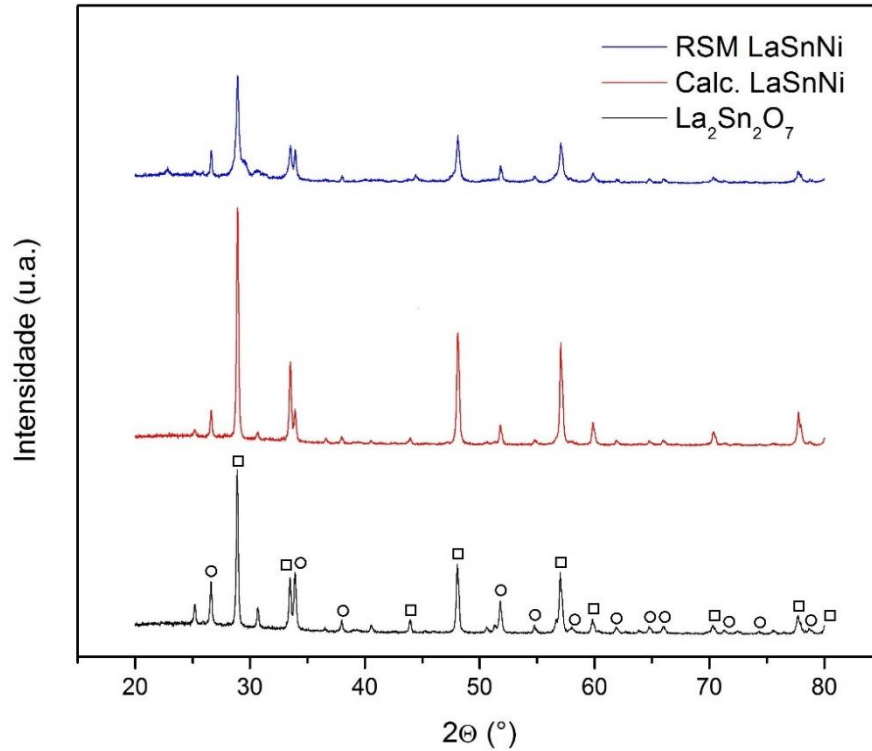
Fonte: Arquivo Pessoal

Figura 10 - Comparação entre difratogramas dos catalisadores contendo Zr antes e após reação de RSM. (□) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (JCPDS- 17-0450)



Fonte: Arquivo Pessoal

Figura 11 - Comparação entre difratogramas dos catalisadores contendo Sn antes e após reação de RSM. (□) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (JCPDS-13-0082); (○) SnO_2 (JCPDS-01-077-0450).



Fonte: Arquivo Pessoal

Pode-se visualizar também nas Figura 9, 10 e 11 que após a reação a estrutura não se modificou, ocorrendo apenas alteração na cristalinidade. Observando a Tabela 5 pode-se constatar que não houve sinterização das partículas, pois alterações do tamanho médio dos cristalitos antes e após a reação foram mínimas.

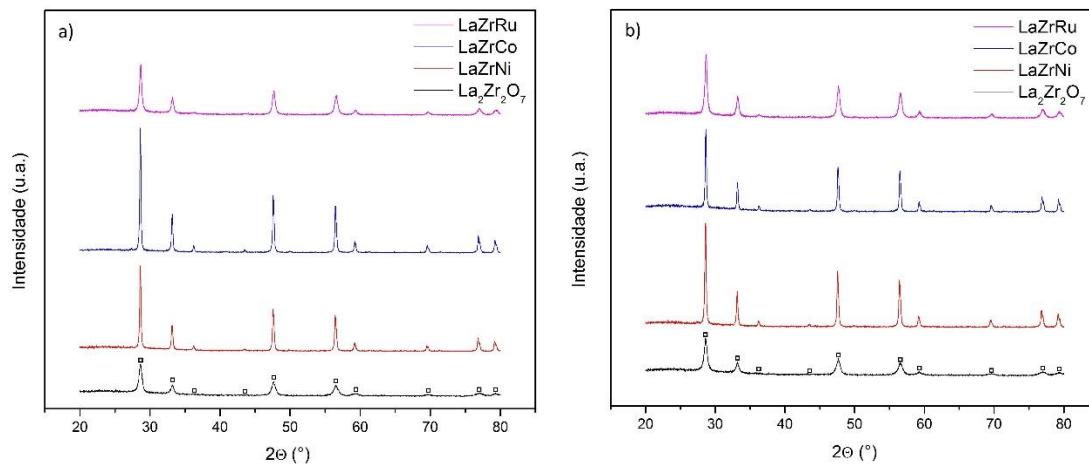
Tabela 5 - Tamanho médio dos cristalitos.

	Calcinado (nm)	Pós RSM (nm)
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	15	15
LaZrNi	51	48
LaZrCo	57	58
LaZrRu	23	23
$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	39	-
LaCeNi	46	46
$\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	72	-
LaSnNi	70	40

Fonte: Arquivo Pessoal

A Figura 12 apresenta um comparativo entre os difratogramas obtidos com a adição dos metais ativos Ni, Co e Ru no catalisador contendo zircônio no sítio B, assim como um comparativo entre os mesmos catalisadores recém calcinados e após reação de RSM.

Figura 12 - Difratograma do $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ com substituição parcial de Zr. a) Calcinado; b) Após RSM. (□) Pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (JCPDS- 17-0450)



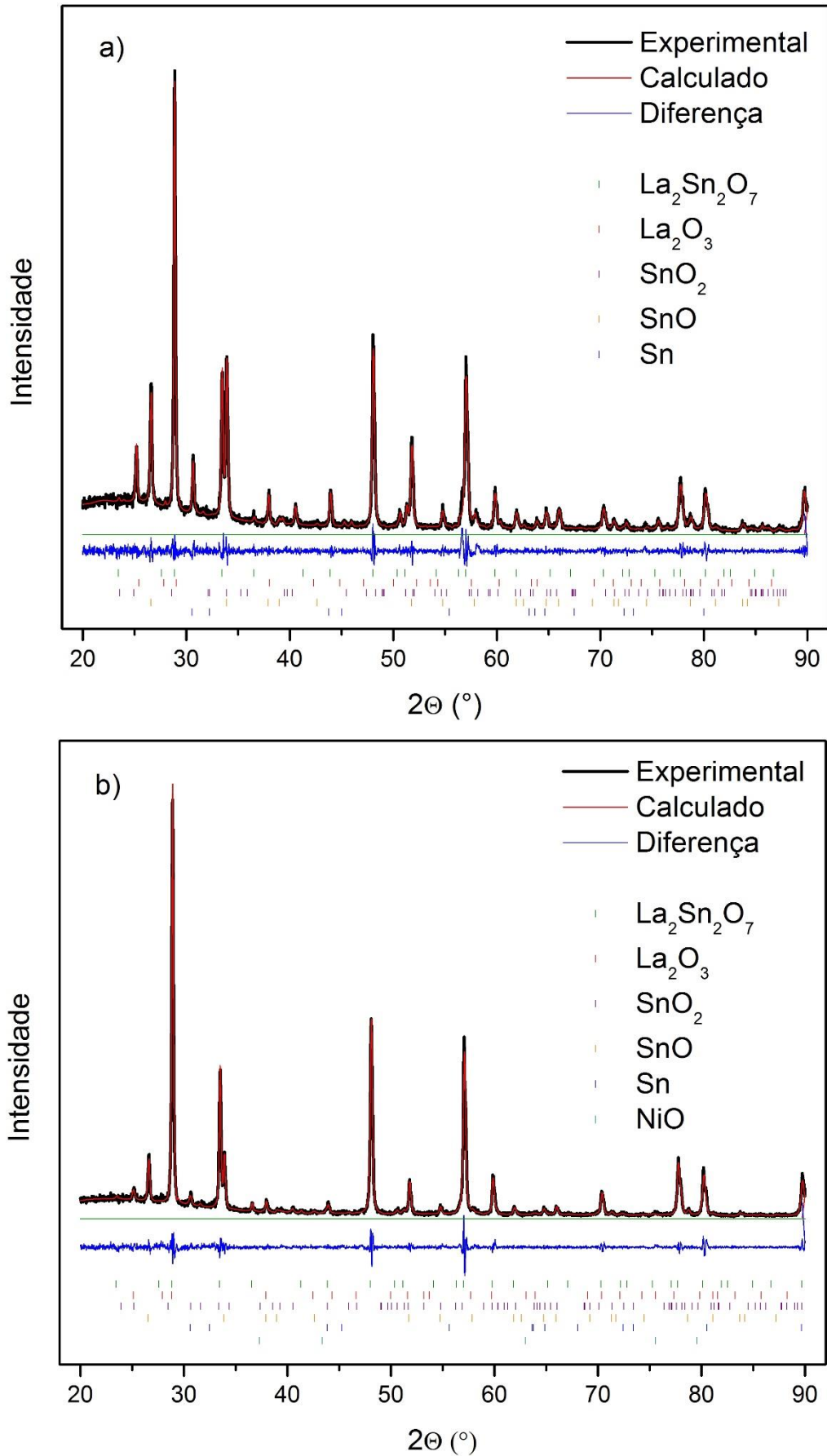
Fonte: Arquivo Pessoal

Nessa figura pode-se observar que a fase pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ foi detectada em todas as amostras indicando que o método de Pechini modificado produz estrutura pirocloro cristalina. Observou-se também que a substituição de pequenas quantidades de metais de transição no sítio B não alterou a estrutura pirocloro, apenas ocorreu um aumento da cristalinidade. Nesses catalisadores também não ocorreu modificação na estrutura após a reação de RSM e também não houve modificação no tamanho médio dos cristalitos, como pode-se observar na Tabela 5.

5.1.1 Refinamento de Rietveld

Para verificar a presença da estrutura pirocloro bem como a quantidade de cada óxido presente, refinou-se o difratograma das amostras $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e LaZrNi pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1969). Para isso foi utilizado óxido de lantânio, óxidos de estanho (SnO e SnO_2), estanho metálico e óxido de níquel (Tabela 6) como possíveis fases segregadas do material. A Figura 12 apresenta os resultados do refinamento de Rietveld das amostras $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e LaSnNi . Nessa figura, pode-se observar as curvas experimentais (preto), as calculadas através do refinamento (vermelho) e também a diferença entre essas duas curvas (azul).

Figura 13. Refinamento de Rietveld $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. a) $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$; b) LaSnNi



Fonte: Arquivo Pessoal

Do refinamento foi possível obter o fator de escala de cada composto presente na amostra, com o qual o software GSAS calculou a fração relativa em massa de cada fase, cujos resultados estão apresentados na Tabela 9. De acordo com esses resultados, o composto predominante nas duas amostras foi óxido de estanho (SnO) com 61,1 e 55,5% seguido da estrutura pirocloro com 28,7 e 17,2 nas amostras $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e LaSnNi , respectivamente. Como pode-se observar, a síntese desses catalisadores não foi adequada uma vez que a estrutura pirocloro não foi o principal óxido obtido. Possivelmente, uma maior temperatura de calcinação seja necessária para formação da estrutura pirocloro a partir dos precursores utilizados.

Ainda que apenas uma pequena quantidade de óxido com estrutura pirocloro tenha sido formada nas duas amostras, pode-se observar que os parâmetros de cela unitária do composto $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Tabela 6) foram muito similares aos parâmetros desse mesmo composto no suporte (Tabela 7) e na amostra LaZrNi (Tabela 8). Dessa forma, pode-se verificar que a inserção de pequenas quantidades de níquel não afetou os parâmetros de cela unitária da estrutura pirocloro.

Tabela 6. Parâmetros de cela unitária das $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, La_2O_3 , SnO_2 , SnO , Sn e NiO utilizados no refinamento de Rietveld.

Composto	Simetria	a	b	c	Ref.
$\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	Cubica	10.7026	10.7026	10.7026	JCPDS-087-1218
La_2O_3	Hexagonal	4.039	4.039	6.403	JCPDS- 24-0554
SnO_2	Tetragonal	4.737	4.737	3.185	JCPDS-072-1147
SnO	Ortorrômbica	5	5.72	11.12	JCPDS-077-2296
Sn	Tetragonal	5.84	5.84	3.15	ICSD-53790
NiO	Cubica	4.170	4.170	4.170	JCPDS-075-0197

Fonte: Arquivo Pessoal

Tabela 7. Parâmetros de cela unitária resultantes do refinamento de Rietveld do suporte $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Composto	Simetria	a	b	c
$\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	Cubica	10.7033	10.7033	10.7033
La_2O_3	Hexagonal	4.0843	4.0843	6.3808
SnO_2	Tetragonal	4.7388	4.7388	3.1845
SnO	Ortorrômbica	4.8099	4.8269	11.6543
Sn	Tetragonal	5.8311	5.8311	3.1238

Fonte: Arquivo Pessoal

Tabela 8. Parâmetros de cela unitária resultantes do refinamento de Rietveld da amostra LaSnNi.

Composto	Simetria	a	b	c
La₂Sn₂O₇	Cubica	10.6993	10.6993	10.6993
La₂O₃	Hexagonal	4.1418	4.1418	6.1023
SnO₂	Tetragonal	4.7391	4.7391	3.1834
SnO	Ortorrômbica	4.8173	5.8362	11.6762
Sn	Tetragonal	6.3945	6.3945	2.4278
NiO	Cubica	4.2543	4.2543	4.2543

Fonte: Arquivo Pessoal

Tabela 9. Teores de cada composto nas amostras La₂Sn₂O₇ e LaSnNi.

Composto	% Massa	
	La₂Sn₂O₇	LaSnNi
La₂Sn₂O₇	28.7	17.2
La₂O₃	3.4	15
SnO₂	6.4	12.0
SnO	61.1	55.5
Sn	0.4	0.1
NiO	-	0.2

Fonte: Arquivo Pessoal

Tabela 10. Parâmetros de qualidade do refinamento das amostras La₂Sn₂O₇ e LaSnNi.

	La₂Sn₂O₇	LaSnNi
Chi²	2.812	2.831
<i>“Fitted”</i>	R_p	0.1210
	R_{wp}	0.0887
<i>“-Bknd”</i>	R_p	0.1114
	R_{wp}	0.0844

Fonte: Arquivo Pessoal

5.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos pela técnica de FRX, a qual permitiu quantificar os teores reais dos metais substituídos no sítio B.

Pode-se observar que todas as amostras apresentaram boa concordância entre os valores teóricos e reais. A amostra contendo rutênio foi a única que apresentou uma quantidade maior de metal do que a teórica. Isso pode ter ocorrido devido ao fato do reagente $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ apresentar teor mássico de metal na faixa de 38 a 42%. Além disso, por ser uma quantidade muito pequena de metal, é possível que pequenas variações no procedimento durante a síntese possam ter provocado variações no percentual mássico dos mesmos.

Tabela 11 - Teor mássico de dos metais de interesse, determinados por FRX.

	Teórico (%p/p)	Real (% p/p)
LaCeNi	1	0,9
LaSnNi	1	0,7
LaZrNi	1	1
LaZrCo	1	0,8
LaZrRu	1	1,4

Fonte: Arquivo Pessoal

5.3 Área específica através do método de BET

As áreas específicas obtidas através de adsorção física de nitrogênio estão apresentadas na Tabela 12 para os materiais recém calcinados. Entre todas as amostras, o suporte $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ apresentou a maior área de superfície, enquanto a amostra LaZrCo teve a menor. A adição de metais no suporte implicou em uma diminuição na área específica em todos os catalisadores, principalmente para as amostras contendo Zr no sítio B.

Os pequenos valores de área específica encontrados em todos os catalisadores refletem a alta temperatura necessária de calcinação para a formação da estrutura pirocloro, esse pequeno valor de área específica foi repetidamente encontrado na literatura (ABDELSAYED et al., 2013; GAUR; HAYNES; SPIVEY, 2011; PENG et al., 2015; WENG; WANG; LEE, 2013).

Tabela 12 – Área específica para os óxidos pirocloros.

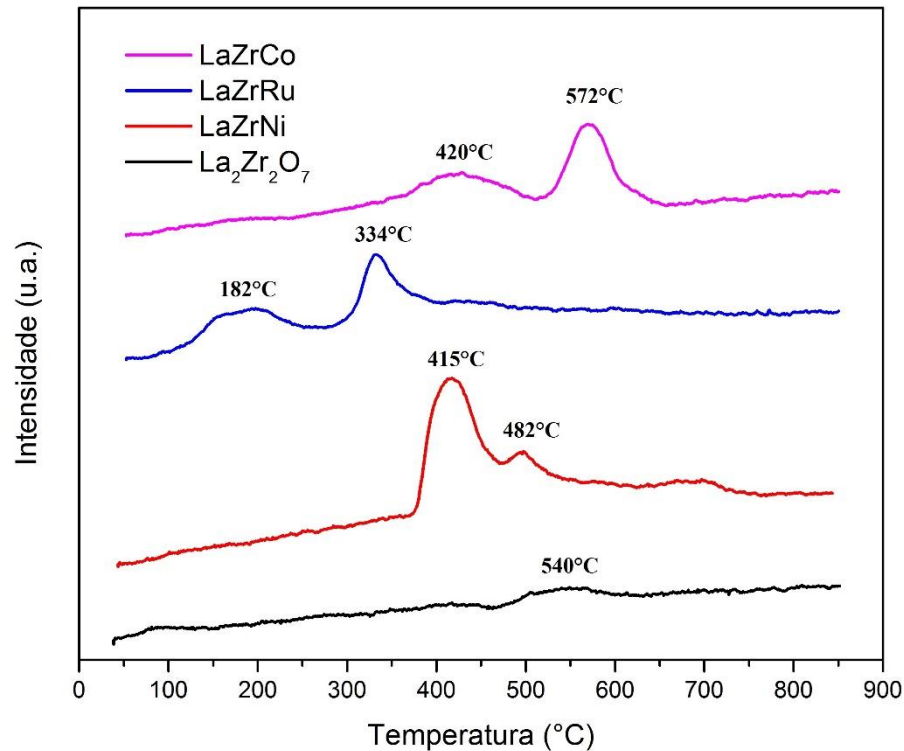
Área Superficial	
(m²/g)	
La₂Ce₂O₇	3.0
LaCeNi	1.9
La₂Sn₂O₇	3.4
LaSnNi	2.9
La₂Zr₂O₇	13.3
LaZrNi	1.3
LaZrCo	0.6
LaZrRu	6.7

5.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A análise de redução a temperatura programada possibilita encontrar a temperatura de redução do metal de interesse e também indica a possível existência de interações entre metal ativo e suporte.

A Figura 14 mostra o perfil de redução do catalisador contendo Zr no sítio B e também deste parcialmente substituído por Co, Ru e Ni. O pico observado no perfil de redução da amostra La₂Zr₂O₇ em 540°C pode ser atribuído à redução desse óxido, visto que perfis semelhantes foram encontrados por Pakhare e colaboradores (2012 e 2013).

Figura 14 - Perfil de TPR dos catalisadores contendo Zr no sítio B.



Fonte: Arquivo Pessoal

Segundo Cheng e colaboradores (2009), os picos de redução entre 300 a 460°C são atribuídos à redução de Co^{3+} para Co^{2+} , já os picos próximos a 580°C são atribuídos à redução do Co^{2+} a Co metálico. Com isso, pode-se atribuir, no perfil de redução da amostra LaZrCo, o pico em 420°C à redução do Co^{3+} para Co^{2+} e o pico em 572°C à redução do Co^{2+} a Co metálico. Considerando que o estado de oxidação de todo cobalto presente na amostra é Co^{3+} e que o consumo de hidrogênio referente ao pico de redução em 420°C é de $43,8\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ e em 580°C é de $57,5\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$, pode-se inferir que 63,4% do cobalto total presente na amostra se reduziu de Co^{3+} para Co^{2+} e desse cobalto que se reduziu para Co^{2+} apenas 33,4% se reduziu para Co metálico ocasionando a presença de 33,6% de Co^{3+} , 45,2% de Co^{2+} e apenas 21,2% de Co metálico, como pode ser observado na Tabela 13.

O perfil de redução da amostra LaZrRu apresenta dois picos de redução, em 182 e 334°C. O primeiro pico de redução, em 182°C, pode ser referente à redução do Ru na superfície da estrutura pirocloro e o segundo pico de redução, em 334°C, pode ser referente ao Ru na matriz da estrutura pirocloro, uma vez que este está mais fortemente ligado e necessita de mais energia para se reduzir. Segundo Haynes e colaboradores (2010), em um cristal pirocloro totalmente desenvolvido (*bulk*) o Ru possui coordenação com seis átomos de oxigênio (RuO_6). Quando o Ru é suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a fase principal é RuO_2 , entretanto

quando o rutênio ocupa o sítio B da estrutura pirocloro a fase principal pode ser alterada pois a estequiometria do oxigênio na superfície por ser RuO_{6-x} com x variando de 0 a 5. Através de estudos no XPS, Gaur e colaboradores (2012) observaram que a fase principal na superfície da estrutura pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ com substituição parcial de La por Sr e de Zr por Ru era RuO_2 . A não adição de Sr na estrutura pirocloro pode gerar um outro estado de oxidação preferencial do Ru, mas para o cálculo da redutibilidade do rutênio na amostra considerou-se que todo o Ru da amostra está na forma RuO_2 obtendo-se uma redutibilidade de ~93%, como pode ser observado na Tabela 13.

O perfil de redução da amostra LaZrNi apresenta dois picos de redução, em 415 e 482°C. A partir dos resultados encontrados por Li e colaboradores (2015), pode-se esperar que o pico de redução da amostra LaZrNi em 415°C possivelmente seja referente à redução do Ni na superfície da estrutura pirocloro e o pico de redução em 482°C seja referente a Ni mais fortemente ligado na estrutura. Para o cálculo de redutibilidade do Ni na amostra foi considerado que todo o Ni presente está na forma de NiO , obtendo-se um valor de ~51%, como pode ser observado na Tabela 13.

Tabela 13 - H_2 consumido e redutibilidade.

Amostra	H_2 consumido ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$)	Redutibilidade do metal ativo (%)
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	23,2	-
LaZrNi	111	51,5
LaZrCo	101,3	21,2
LaZrRu	152,2	93,1
$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	79,3	-
LaCeNi	188,4	62,3
$\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	4.264,9	-
LaSnNi	3.043,3	51,2*

Fonte: Arquivo Pessoal

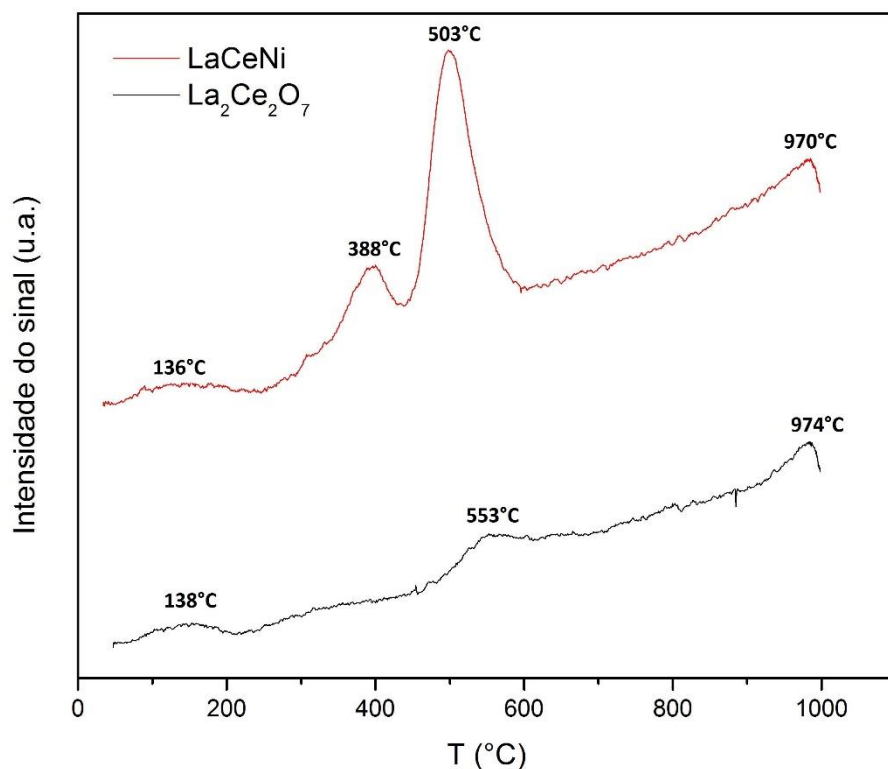
*Valor de redutibilidade da amostra (Sn e Ni)

A Tabela 13 apresenta os valores de H_2 consumidos durante a análise de TPR, bem como a redutibilidade do metal ativo nos catalisadores. Nos catalisadores contendo Zr no sítio B pode-se observar um maior consumo de H_2 pela amostra contendo Ru e, com isso, uma redutibilidade da fase ativa maior. Ao analisar as amostras contendo Ni como metal ativo, pode-se observar que na estrutura contendo Ce houve maior redução do metal ativo do que na

estrutura contendo Zr no sítio B. Isso nos leva a presumir que o Ni provavelmente esteja mais fortemente ligado à estrutura contendo Zr do que naquela contendo Ce. Pode-se observar também que a redutibilidade do Co foi bem inferior à das outras amostras.

A Figura 15 mostra o perfil de redução do catalisador contendo Ce no sítio B e também deste parcialmente substituído por Ni. Os picos observados no perfil de redução da amostra $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, em 138, 553 e 974°C, podem ser atribuídos à redução desse óxido. Entre estes, o pico em 974°C pode ser atribuído à redução do Ce “bulk” da estrutura pirocloro.

Figura 15 - Perfil de TPR dos catalisadores contendo Ce no sítio B.



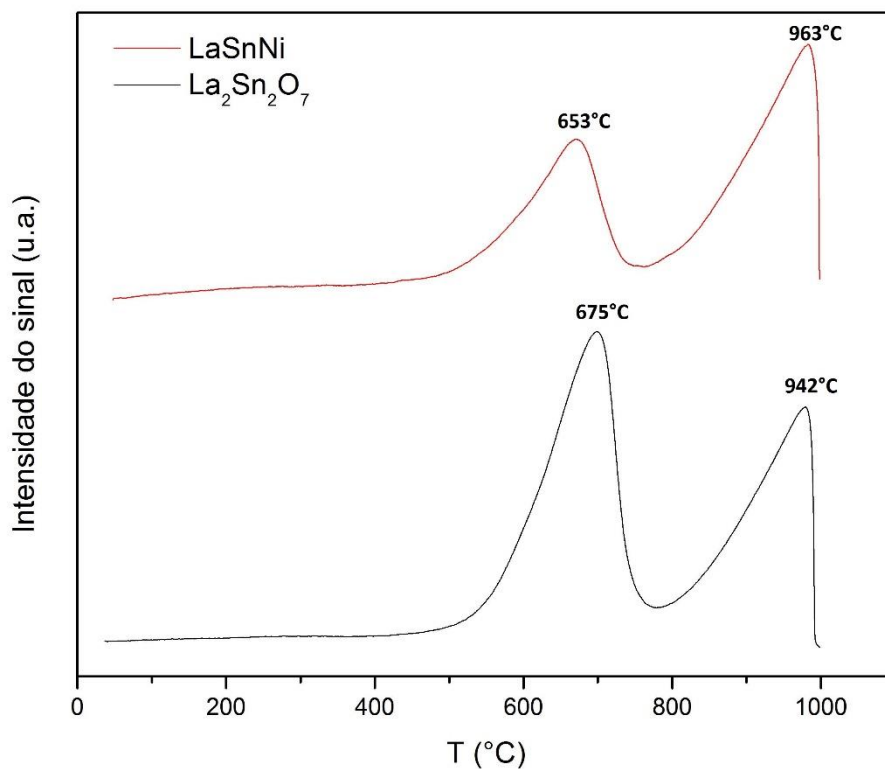
Fonte: Arquivo Pessoal

O perfil de redução da amostra LaCeNi apresenta dois picos, em 136 e 970°C, que claramente são referentes à redução do suporte $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$. Já pico em 503°C provavelmente possui contribuição do suporte além da redução do próprio Ni. Os picos em 388 e 503°C podem ser atribuídos à redução do Ni. O primeiro refere-se à redução do Ni na superfície da estrutura pirocloro e o segundo ao níquel mais fortemente ligado na estrutura. Para o cálculo de redutibilidade foi considerado que todo o Ni presente está na forma de NiO, obtendo-se uma redutibilidade de ~62%, como pode ser observado na Tabela 13.

A Figura 16 mostra o perfil de redução do catalisador contendo Sn no sítio B e também deste parcialmente substituído por Ni. Os picos encontrados no perfil da amostra

$\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, em 675 e 942°C, são semelhantes aos encontrados por Tian e colaboradores (2015). O pico em 675°C é atribuído à redução de SnO_2 , onde o Sn^{4+} é reduzido a Sn metálico, o que comprova a presença de mais de uma fase óxida no catalisador. Já o pico em 942°C é atribuído à redução do Sn^{4+} a Sn metálico na matriz da estrutura pirocloro. O perfil de redução da amostra LaSnNi é muito semelhante ao da amostra $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, onde o pico em 963°C é atribuído à redução do Sn^{4+} a Sn metálico na matriz da estrutura pirocloro. Porém, o pico em 653°C possui contribuição da redução do SnO_2 livre e também da redução do NiO a Ni^0 . Para reduzir todo o estanho e níquel presentes na amostra, seria necessário um consumo de 5.939,2 μmol de H_2 . Como foi observado um consumo de apenas 3.043,3 μmol de H_2 , isso indica que a amostra LaSnNi reduziu-se ~51 %, como pode ser observado na Tabela 13. As quantidades de H_2 consumidos por grama de catalisador nas amostras contendo Sn no sítio B foram muito maiores que nas outras, indicando que o Sn se reduz em grande extensão.

Figura 16 - Perfil de TPR dos catalisadores contendo Sn no sítio B

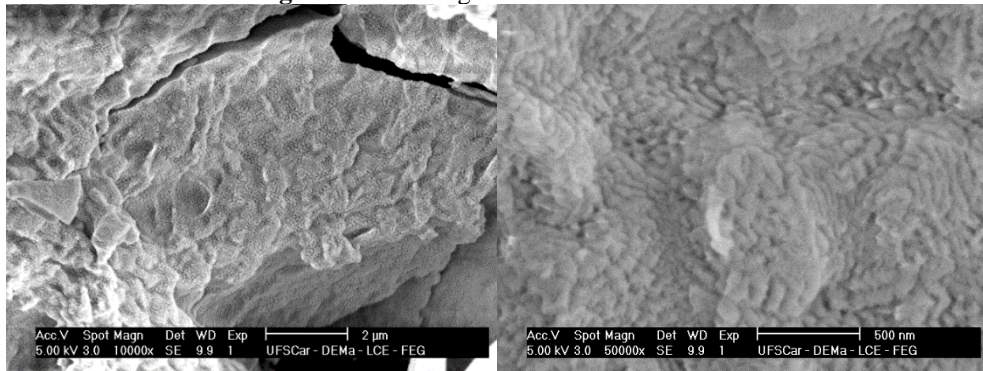


Fonte: Arquivo Pessoal

5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia dispersiva de Raios X (EDX)

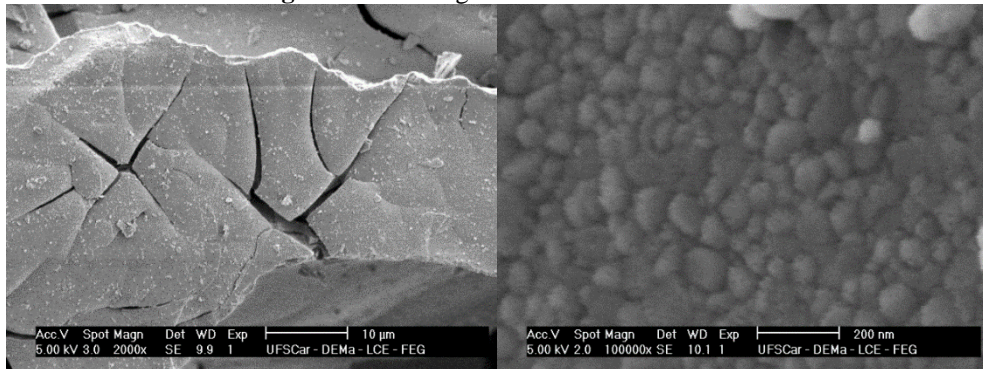
As imagens obtidas através de MEV dos precursores do tipo pirocloro são apresentadas nas Figura 17 a 20. Nessas micrografias observa-se que os compostos preparados pelo método de Pechini modificado formaram partículas agregadas com morfologia irregular e de tamanhos variados. A amostra LaSnNi aparenta possuir o maior tamanho médio de grãos.

Figura 17 – Micrografia da amostra LaZrRu.



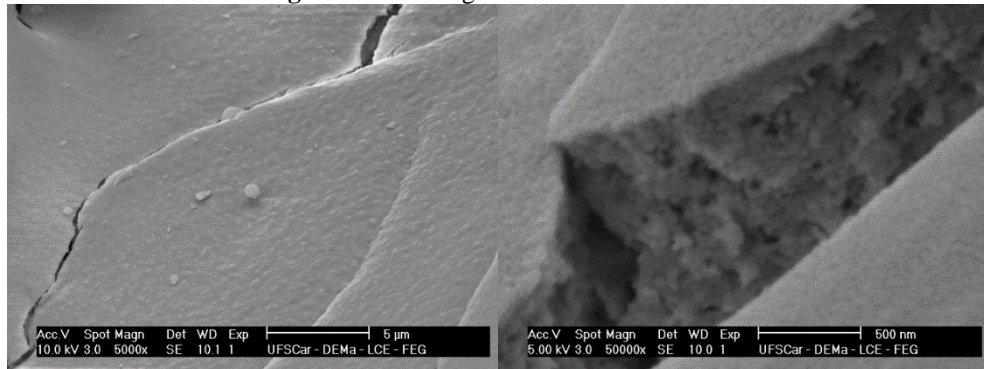
Fonte: Arquivo Pessoal

Figura 18 - Micrografia da amostra LaZrCo.



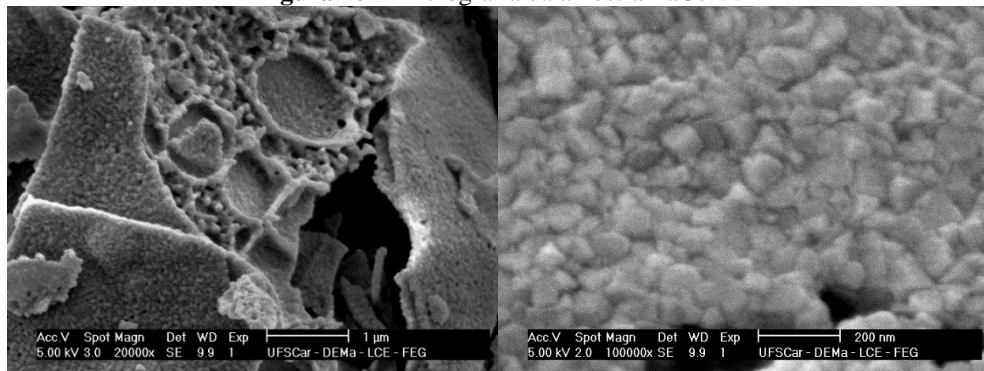
Fonte: Arquivo Pessoal

Figura 19 - Micrografia da amostra LaZrNi



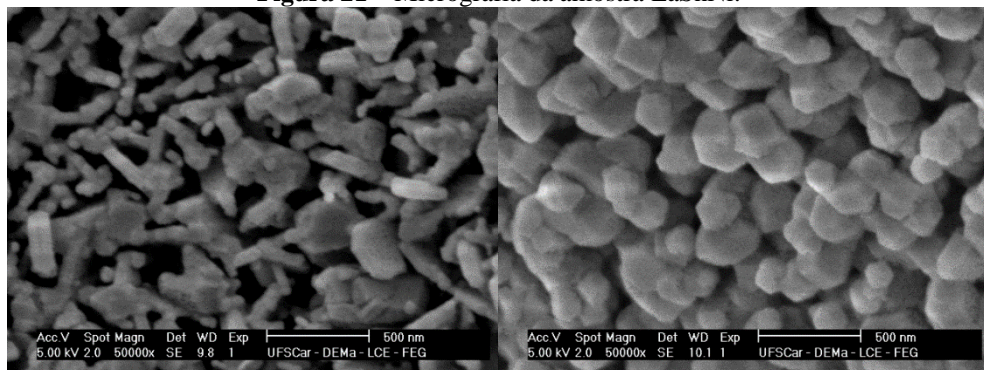
Fonte: Arquivo Pessoal

Figura 20 – Micrografia da amostra LaCeNi.



Fonte: Arquivo Pessoal

Figura 21 – Micrografia da amostra LaSnNi.



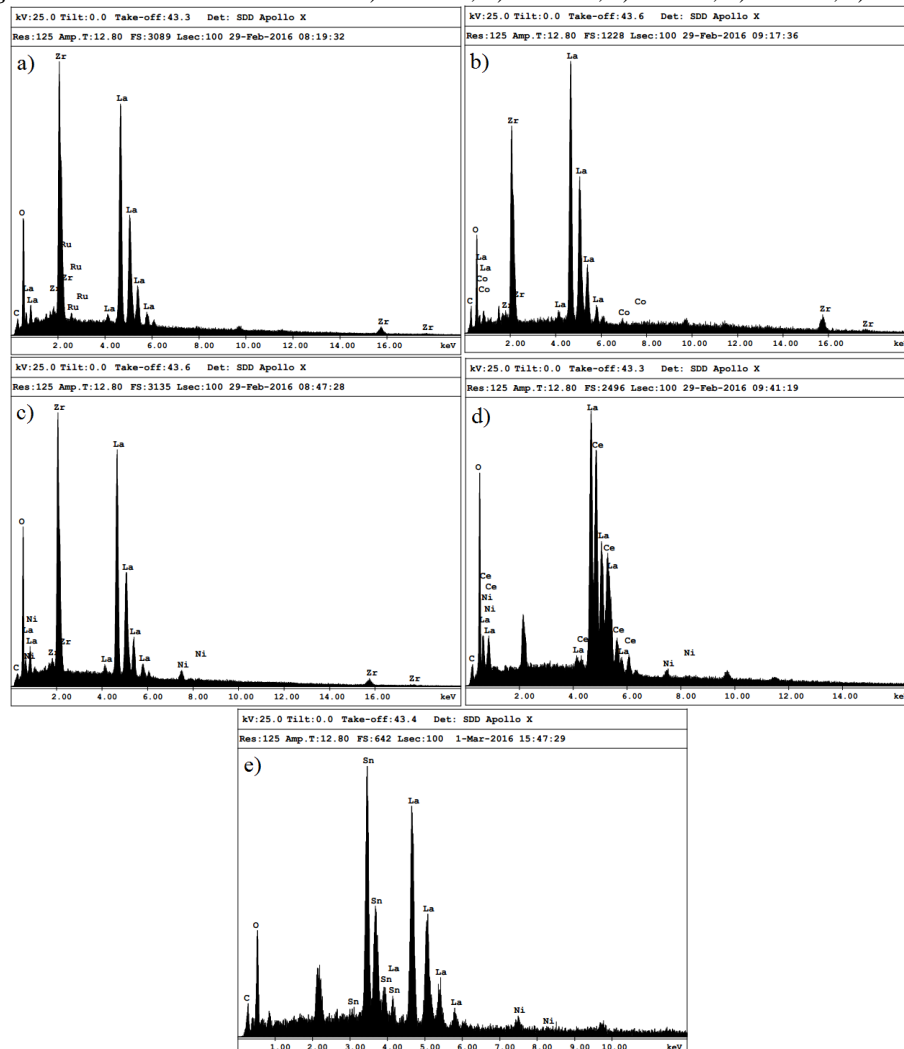
Fonte: Arquivo Pessoal

5.5.1 Análise semi-quantitativa através de MEV-EDX

Através das análises de EDX obteve-se uma avaliação semi-quantitativa dos elementos presentes nas amostras analisadas. A Figura 22, apresenta as análises semi-quantitativas das amostras recém calcinadas; em cada amostra foram realizadas três análises

em partículas distintas. A Tabela 14 apresenta a porcentagem média mássica dos elementos presentes nas amostras sintetizadas.

Figura 22 - Análise de MEV-EDX: a) LaZrRu; b) LaZrCo; c) LaZrNi; d) LaCeNi; e) LaSnNi.



Fonte: Arquivo Pessoal

Tabela 14 – Porcentagem média mássica dos elementos presentes nas amostras sintetizadas obtida através da análise de MEV-EDX.

	% Mássica dos elementos							
	O	La	Zr	Ce	Sn	Ru	Co	Ni
LaZrRu	11,8	56,1	31,3	-	-	0,8	-	-
LaZrCo	12,4	58,3	28,5	-	-	-	0,8	-
LaZrNi	14	54,3	30,3	-	-	-	-	1,4
LaCeNi	9,9	46,5	-	42,4	-	-	-	1,2
LaSnNi	16	47,3	-	-	35,3	-	-	1,4

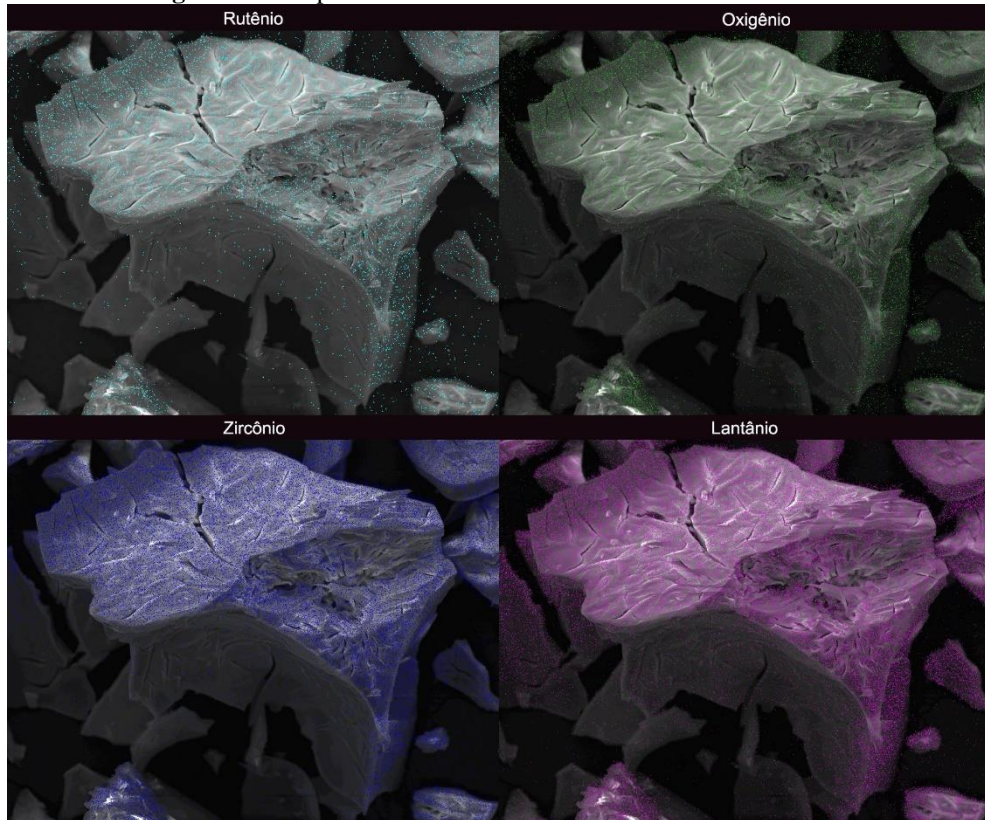
Fonte: Arquivo Pessoal

Através dos valores encontrados pela análise de EDX, mostrados na Tabela 14, pode-se observar que as amostras contendo níquel apresentaram porcentagem média mássica do metal levemente acima das encontradas através da análise de FRX, mas ainda assim em concordância com os valores nominais. A amostra LaZrCo apresentou a mesma porcentagem mássica média observada na análise de FRX. Já a amostra LaZrRu apresentou menor porcentagem média mássica na análise de EDX (0,8%) do que na análise de FRX (1,4%). Vale enfatizar que para todas as amostras, com exceção do composto LaSnNi, as análises em três partículas distintas mostraram valores muito próximos de composição. Entretanto, a amostra LaSnNi não apresentou boa reprodutibilidade da porcentagem de elementos nas diversas partículas. Isso pode ter ocorrido devido ao fato da amostra possuir mais de um tipo de óxido.

5.5.2 Análise qualitativa através de MEV - Mapeamento

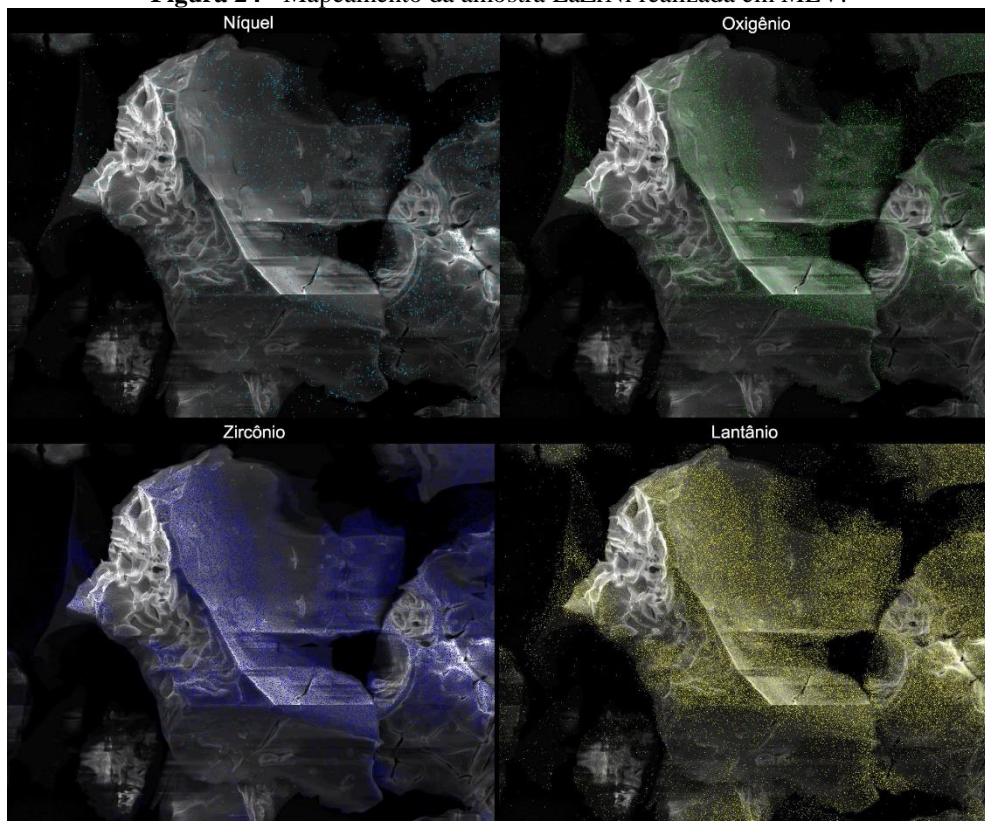
As Figura 23 a 26 apresentam os mapeamentos realizados através da técnica MEV-EDX. Por meio das imagens geradas, observou-se a presença de todos os elementos esperados, bem como a sua distribuição em uma determinada região. Pode-se constatar que em todas as amostras, todos os elementos estão bem distribuídos sem pontos de maior concentração de algum elemento. Além disso, pode-se notar na Figura 25 que a presença de cobalto não é tão significativa quando comparado aos outros metais de interesse presentes nas Figuras 22, 23, 25 e 26.

Figura 23 - Mapeamento da amostra LaZrRu realizada em MEV.



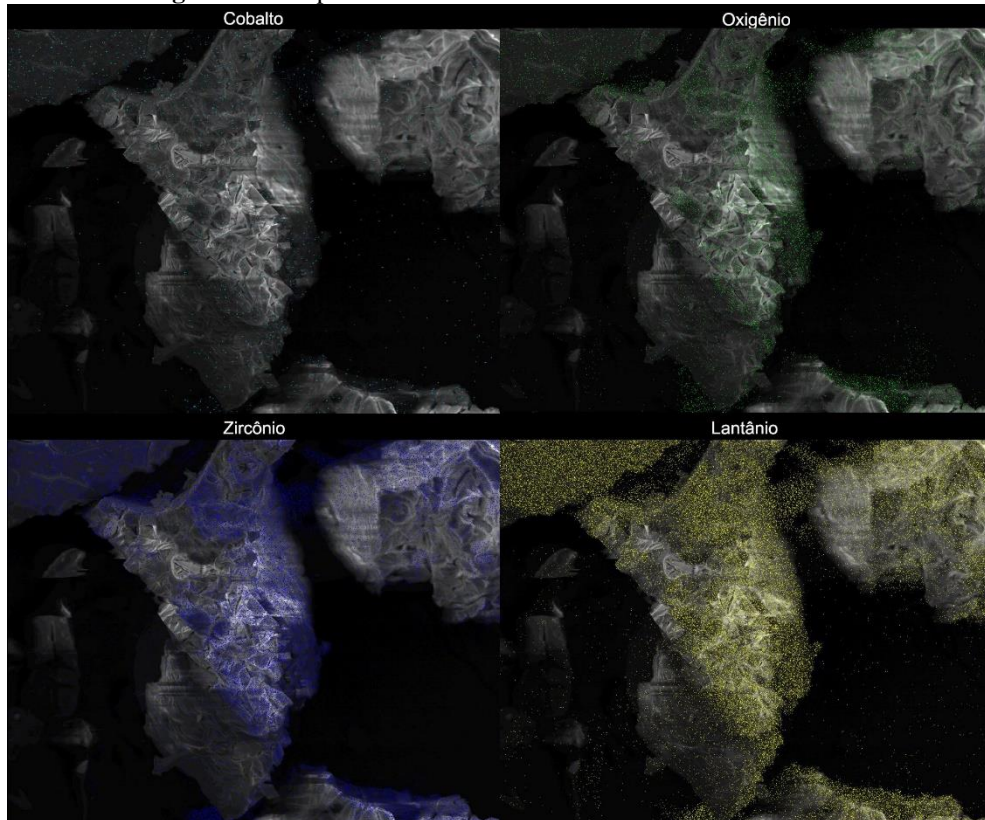
Fonte: Arquivo Pessoal

Figura 24 - Mapeamento da amostra LaZrNi realizada em MEV.



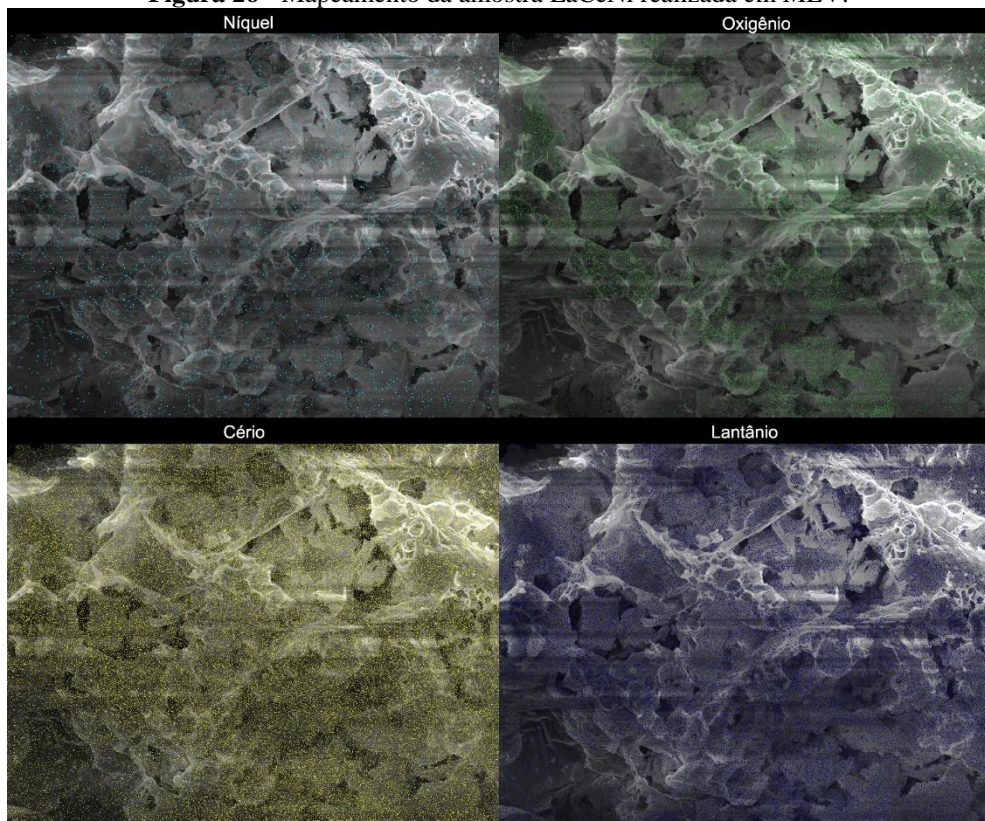
Fonte: Arquivo Pessoal

Figura 25 - Mapeamento da amostra LaZrCo realizada em MEV.



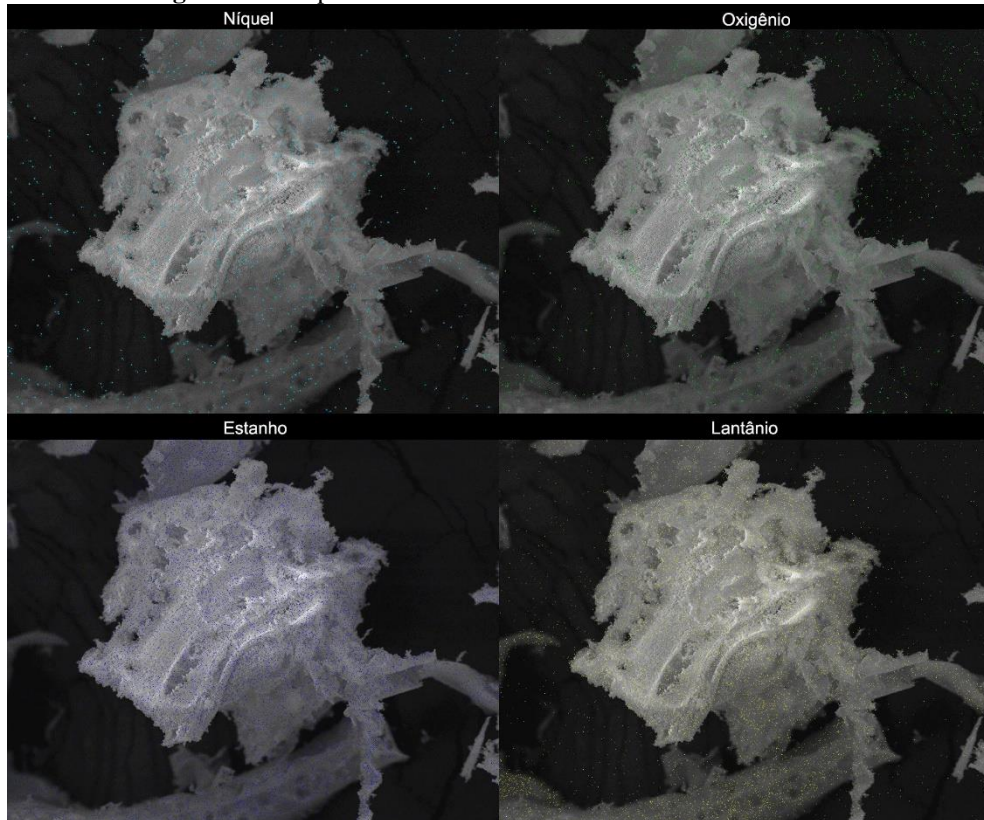
Fonte: Arquivo Pessoal

Figura 26 - Mapeamento da amostra LaCeNi realizada em MEV.



Fonte: Arquivo Pessoal

Figura 27 - Mapeamento da amostra LaSnNi realizada em MEV.



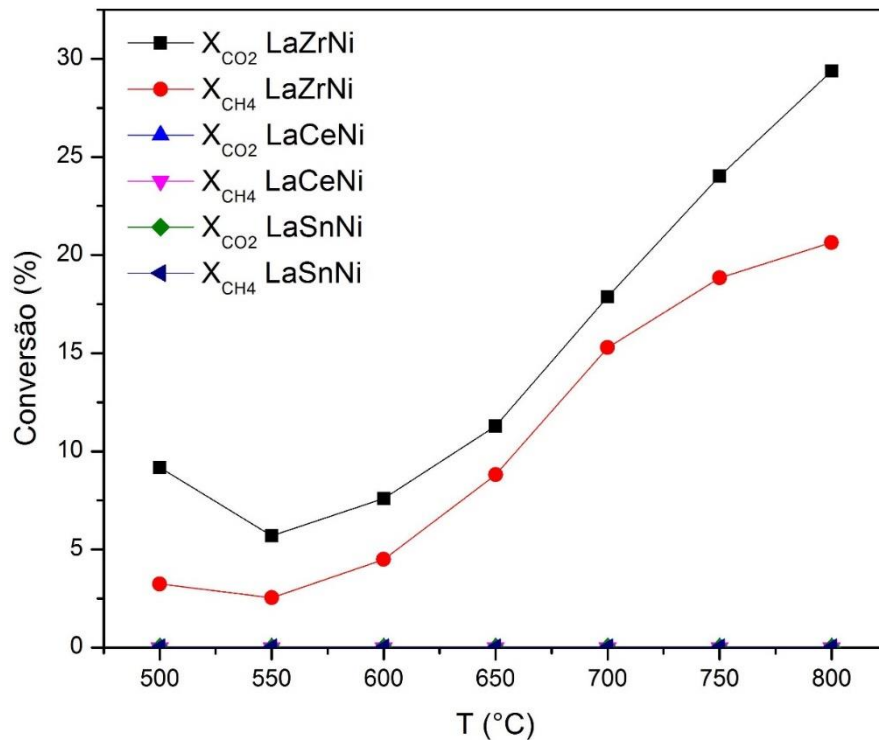
Fonte: Arquivo Pessoal

5.6 Ensaio catalítico com patamares de temperatura

5.6.1 Efeito do componente no sítio B

A Figura 28 mostra as conversões de CH_4 e de CO_2 em função da temperatura, com catalisadores contendo Ni como metal ativo.

Figura 28 - Conversões de CO₂ e CH₄ durante a RSM em catalisadores contendo Ni como metal ativo.



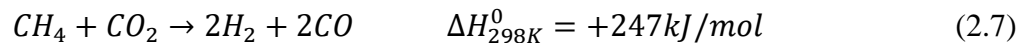
Fonte: Arquivo Pessoal

Pode-se notar na Figura 28 que os catalisadores contendo Ce e Sn no sítio B não foram ativos na reação de reforma seca do metano, nas condições experimentais aplicadas neste trabalho. A não atividade da amostra LaSnNi pode ser relacionada ao baixo teor metálico (0,7%Ni - FRX) e pela provável formação de liga Ni-Sn. Ma e colaboradores (2014) através da análise de DRX, da amostra 12%Ni/La₂Sn₂O₇ recém reduzida, observaram a formação da liga Ni₃Sn₂ e na mesma amostra após reação de RSM verificaram o desaparecimento da liga Ni₃Sn₂ e o aparecimento da liga Ni₃Sn. Segundo os autores, a presença de ligas Ni-Sn em catalisadores à base de níquel pode suprimir a formação de carbono, mas em contrapartida reduz a atividade catalítica nas reações de reforma. Na amostra contendo Ce, este comportamento pode estar relacionado ao grande tamanho dos grãos, como pode ser observado nas imagens de MEV (Figura 20), e ao baixo teor de metal (0,9%Ni - FRX) acarretando em uma quantidade de níquel na superfície, disponível para a reação, muito pequena.

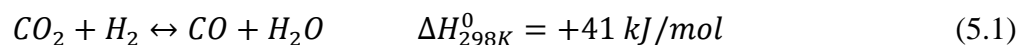
A amostra contendo Zr, ao contrário das outras duas, apresentou bons valores de conversão, considerando que o Ni é um metal não-nobre e está disponível na superfície em teor muito baixo, visto que a concentração total na amostra (*bulk* + superfície) está por volta de 1%. Na Figura 28, pode-se observar que a conversão de CO₂ foi maior que a de CH₄ em

todas as temperaturas de reação testadas. Isso pode estar ocorrendo pelo fato de que a reação de reforma seca do metano (equação 2.7) pode apresentar reações paralelas, como a reação reversa de *shift* (equação 5.1) que é altamente endotérmica e é favorecida até a temperatura de 820°C, a decomposição do metano (equação 2.4) que é favorecida em temperaturas superiores a 500°C e a reação de Boudouard (equação 2.5) que é 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 observado formação de água durante a reação de RSM. A Figura 29 mostra o rendimento a produtos da amostra LaZrNi. Como pode-se observar, o rendimento a CO foi superior ao rendimento a H₂. Esse resultado pode confirmar que a reação reversa de *shift* está ocorrendo em todos os patamares de temperatura; pode-se observar também que a partir de 700°C a taxa de aumento do rendimento a CO é superior ao de H₂, isso pode estar relacionado à presença da reação de Boudouard reversa, a qual é favorecida acima dessa temperatura e explica a maior conversão de CO₂ e a maior quantidade de CO como produto.

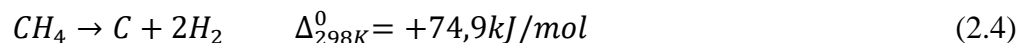
- Reforma seca do metano:



- Reação reversa de *shift* (gás-água):



- Decomposição do metano:



- Reação de Boudouard

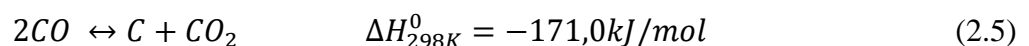
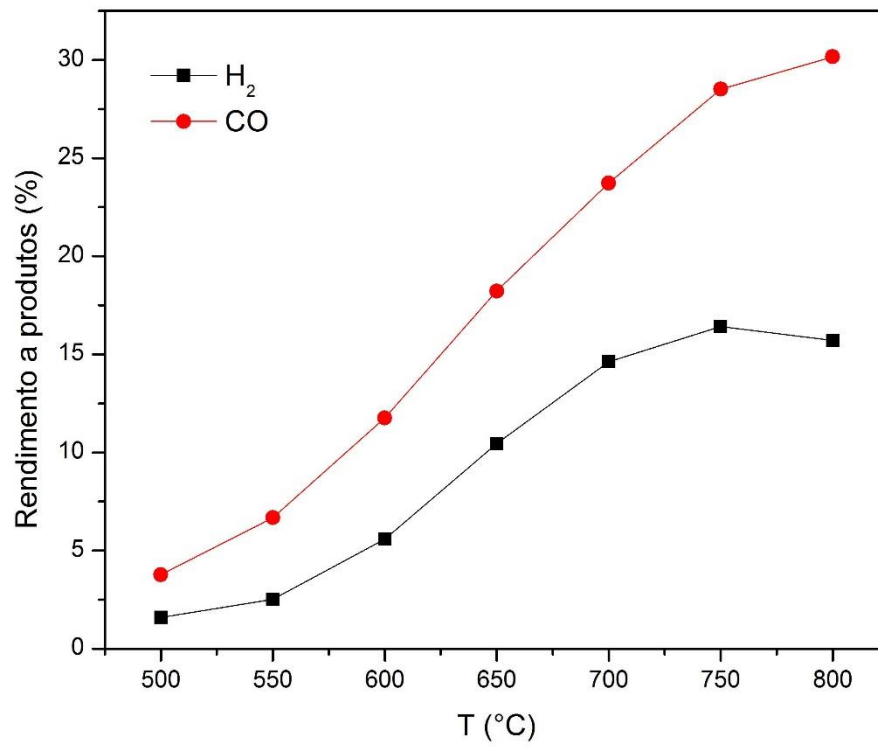


Figura 29 - Rendimento a produtos e razão H₂/CO da amostra LaZrNi.

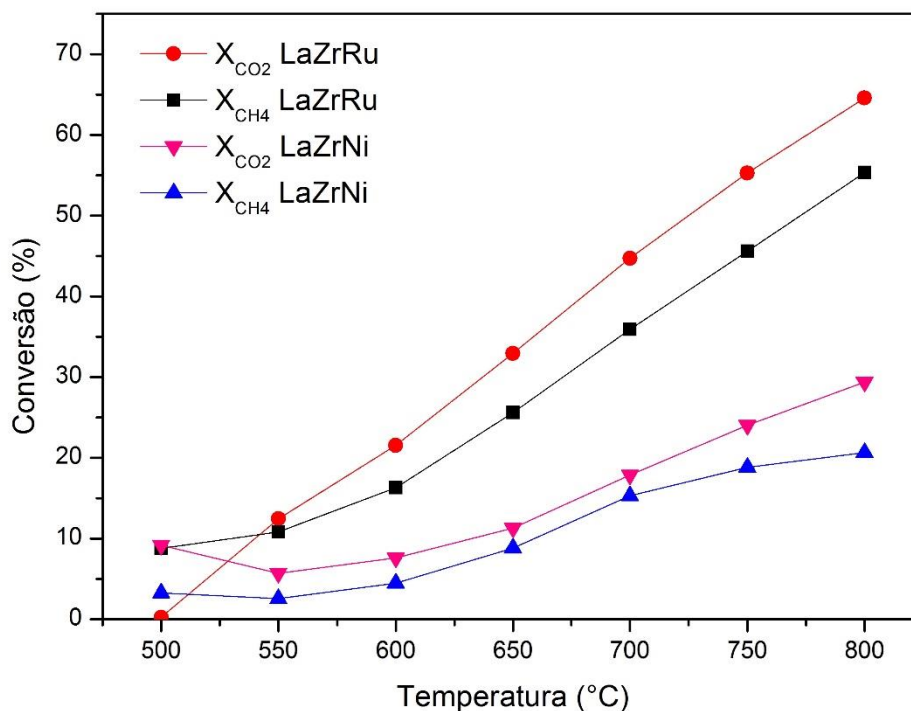


Fonte: Arquivo Pessoal

5.6.2 Efeito da substituição parcial do Zr por Ru, Ni e Co

A Figura 30 mostra as conversões de CH₄ e de CO₂ em função da temperatura dos catalisadores contendo Zr no sítio B.

Figura 30. Conversões do CO₂ e CH₄ na RSM em catalisadores contendo Zr no sítio B.



Fonte: Arquivo Pessoal

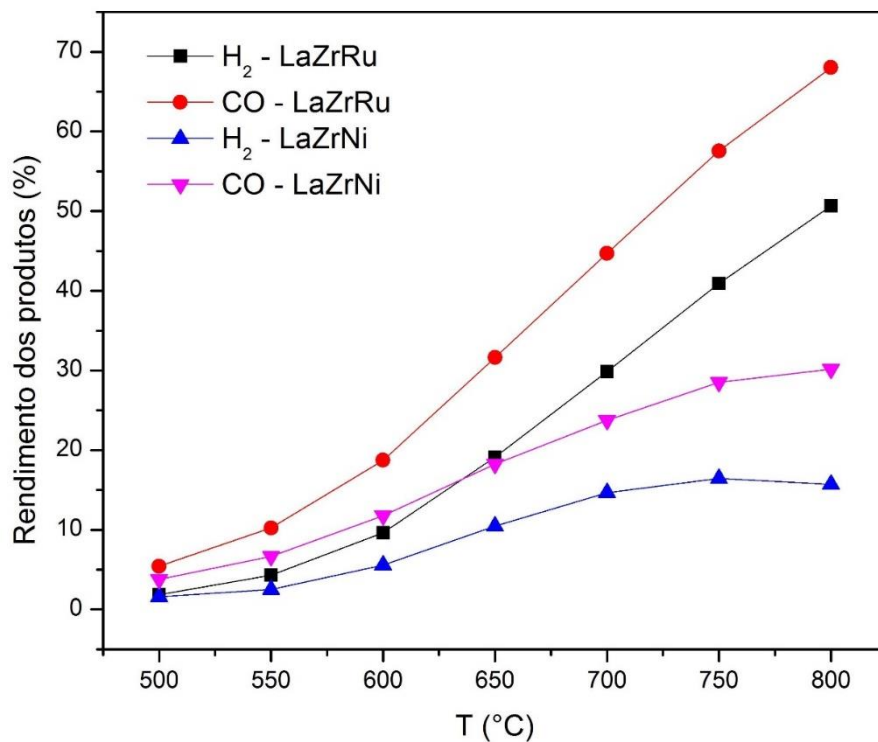
O suporte La₂Zr₂O₇, assim como a amostra contendo Co, não apresentaram atividade catalítica na reação de reforma seca do metano nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, e por essa razão não foram apresentadas na Figura 30. Com o suporte, por não apresentar fase ativa, era esperado que não houvesse atividade. No entanto, a amostra contendo Co pode não ter sido ativa devido ao baixo teor metálico (total *bulk* + superfície = 0,8%) acompanhado da baixa redutibilidade total do cobalto, apresentando apenas ~21% de cobalto metálico na amostra toda (*bulk* + superfície). Como pode ser observado nas imagens do mapeamento através de MEV-EDX (Figura 25), a presença de partículas de cobalto é bem menos acentuada quando comparadas com os outros metais de interesse nas outras amostras analisadas.

As amostras contendo Ru e Ni apresentaram boas conversões ao considerarmos o fato de que apenas 1,4 e 1%, respectivamente, de metal ativo estavam presentes em toda matriz cristalina. O catalisador contendo Ni, um metal não nobre e com baixa concentração na superfície, apresentou conversões de até ~30% para o CO₂ e ~20% para o CH₄, que significam resultados muito promissores. Por outro lado, o catalisador contendo Ru apresentou conversões maiores, de até ~65% para o CO₂ e ~55% para o CH₄. Pela tendência das curvas de conversão da amostra contendo Ru pode-se esperar que em temperaturas mais altas as conversões fossem ainda maiores.

Os dois catalisadores apresentaram conversão a CO_2 maiores do que a CH_4 . Como discutido anteriormente, essa situação provavelmente se deve ao fato da presença da reação reversa de *shift*, uma vez que esta é favorecida a altas temperaturas e observou-se a formação de água durante a reação.

A Figura 31 apresenta os rendimentos a produtos das amostras LaZrRu e LaZrNi. O rendimento a CO foi maior do que a H_2 em ambos catalisadores, seguindo a mesma tendência das conversões. Além da reação inversa de *shift* que consome CO_2 e produz CO em todas as temperaturas analisadas, a reação reversa de Boudouard é a possível causa de a taxa de aumento da produção de CO ser maior do que de H_2 a partir de 700°C , uma vez que consome CO_2 e produz CO, como citado anteriormente.

Figura 31 - Rendimentos de CO e H_2 durante a RSM nos catalisadores LaZrRu e LaZrNi.

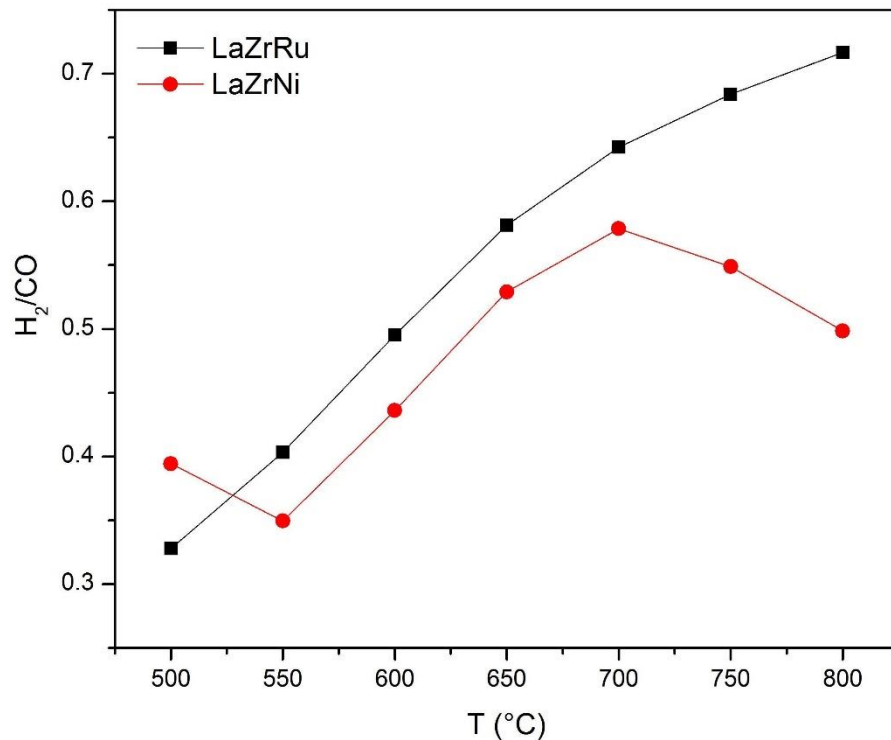


Fonte: Arquivo Pessoal

A Figura 32 mostra as razões H_2/CO durante a reforma seca do metano em função da temperatura. Na amostra contendo Ru, o aumento de temperatura resultou em aumento da razão H_2/CO o que pode indicar um favorecimento da reação de decomposição do metano (2.4). Na amostra contendo Ni, o aumento de temperatura levou ao aumento da razão H_2/CO até a temperatura de 700°C . Após essa temperatura, a razão H_2/CO começou a

diminuir; essa queda pode estar relacionada à ocorrência de modo mais expressivo neste catalisador da reação reversa de Boudouard, uma vez que esta produz CO.

Figura 32 - Razões H_2/CO durante a RSM nas amostras LaZrRu e LaZrNi.



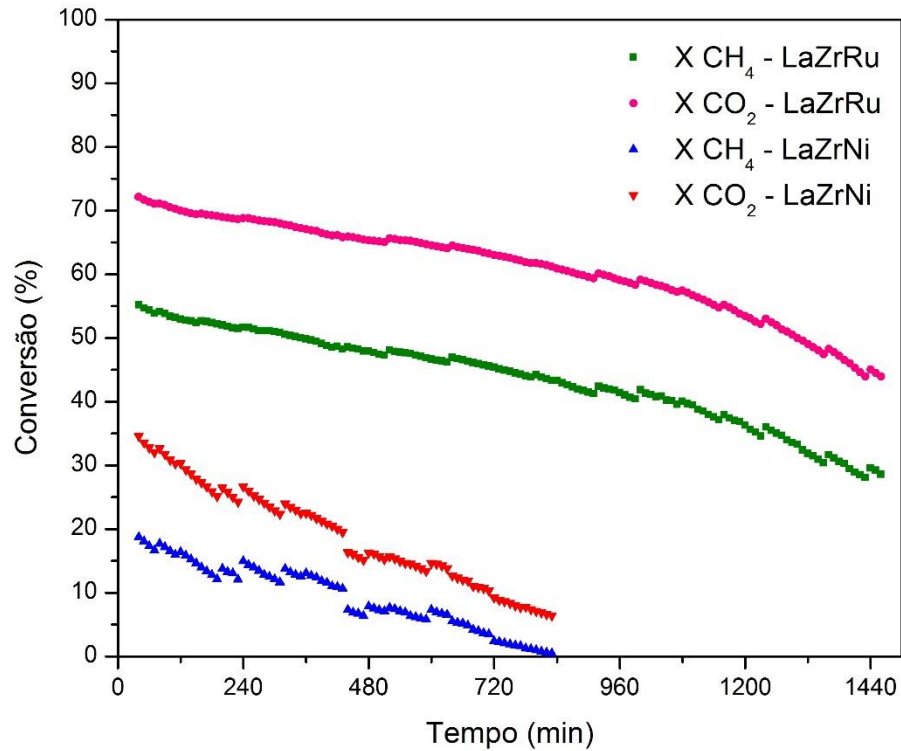
Fonte: Arquivo Pessoal

5.7 Ensaios de estabilidade

A Figura 33 apresenta as conversões de CO_2 e de CH_4 para as amostras LaZrRu e LaZrNi durante os ensaios de estabilidade à $700^\circ C$. Como pode-se observar, a desativação da amostra LaZrNi foi muito mais acentuada do que a amostra LaZrRu. A desativação da amostra LaZrRu pode estar relacionada com a formação de carbono na superfície do catalisador, mesmo que em pequenas quantidades mássicas (~5%). Após ~15 horas de reação pôde-se observar formação mais intensa de água na saída do reator, o que acaba gerando um consumo maior de H_2 , através da reação reversa de *shift*, e disponibilizando um possível agente oxidante no meio reacional (H_2O). Isso pode ter gerado a reoxidação das partículas metálicas de rutênio que teve como consequência uma maior taxa de desativação do catalisador com o tempo. A acentuada desativação na amostra LaZrNi pode estar relacionada a intensa formação água durante todo o teste de estabilidade, essa sendo formada através da

reação reversa de *shift*. Esse agente oxidante pode estar reoxidando as partículas metálicas de níquel eliminando os sítios ativos disponíveis para a reação.

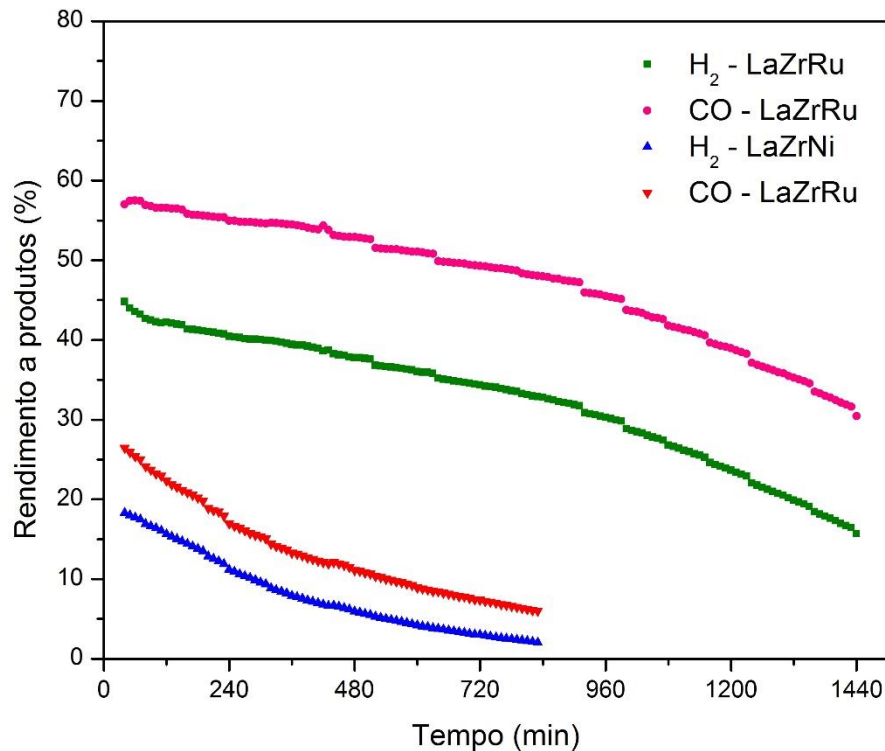
Figura 33 - Conversões do CO₂ e CH₄ para as amostras LaZrRu e LaZrNi durante teste de estabilidade à 750°C.



Fonte: Arquivo Pessoal

A Figura 34 apresenta os rendimentos a produtos durante o teste de estabilidade das amostras LaZrRu e LaZrNi. Pode-se observar que os rendimentos a CO e H₂ seguiram o mesmo comportamento que as conversões do CH₄ e CO₂. Nos dois catalisadores, a conversão do CO₂ foi maior do que a do CH₄ e também o rendimento a CO foi superior ao rendimento a H₂, isso pode estar relacionado a presença da reação reversa de *shift*, uma vez que consome CO₂ e tem como produto CO.

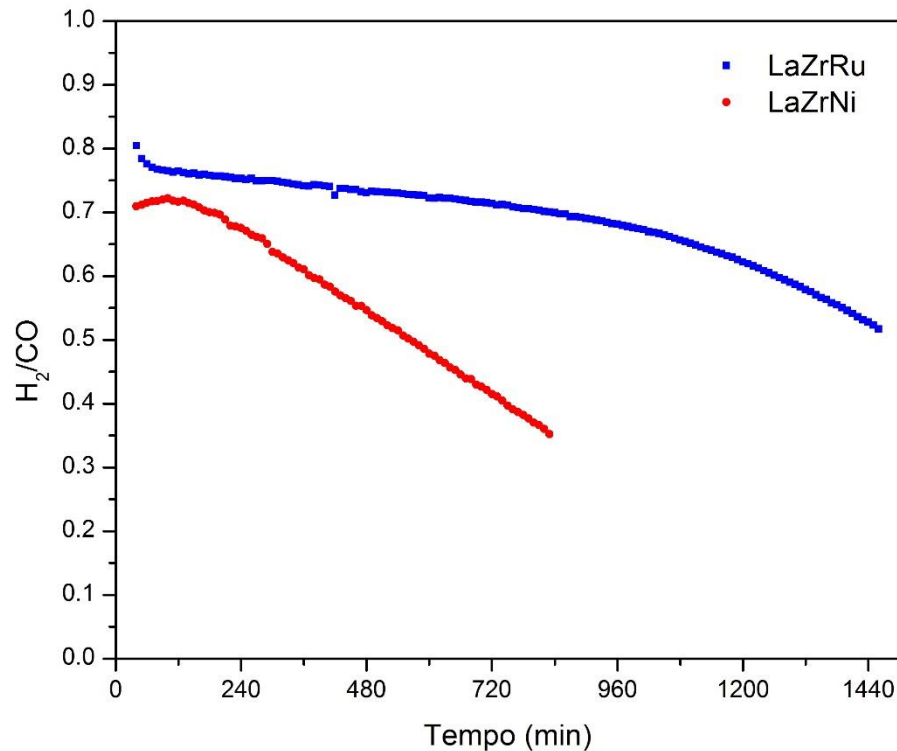
Figura 34 - Rendimentos de CO e H₂ durante teste de estabilidade nos catalisadores LaZrRu e LaZrNi



Fonte: Arquivo Pessoal

A Figura 35 apresenta a razão H₂/CO para as amostras LaZrRu e LaZrNi durante os testes de estabilidade. A amostra LaZrNi manteve a razão H₂/CO constante em torno de 0,71 durante as duas primeiras horas, após esse período a razão começou a decair severamente. Para isso ocorrer, a produção de H₂ deve diminuir em relação à produção de CO ou então a produção de CO aumentar significativamente. Provavelmente, a segunda opção está ocorrendo, uma vez que a reação reversa de *shift* pode ser comprovada através da observação da formação de água, bem como a reação reversa de Boudouard, uma vez que não foi encontrado carbono na superfície do catalisador. A amostra LaZrRu apresentou um suave decaimento na razão H₂/CO até ~15 horas de reação e após esse período essa razão começou a decair mais pronunciadamente, esse decaimento pode ter ocorrido devido ao aumento de CO no efluente da reação devido a reversa de *shift* uma vez que só foi observado a formação de água a partir de ~15horas.

Figura 35 - Razões H₂/CO durante teste de estabilidade nas amostras LaZrRu e LaZrNi.



Fonte: Arquivo Pessoal

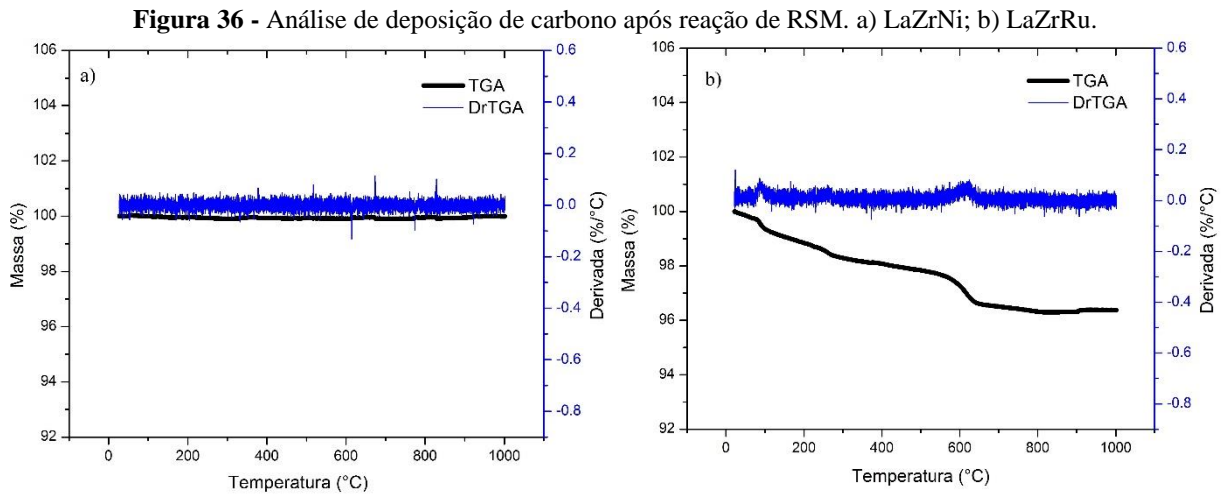
5.8 Avaliação de coque depositado na superfície do catalisador

As análises termogravimétricas possibilitam determinar a perda de massa derivada da combustão do coque presente nos catalisadores, assim como acompanhar as etapas de perda de massa através dos picos, relacionando a temperatura em que ocorre a combustão com o tipo de coque presente na superfície do catalisador.

Nos ensaios realizados em rampa de temperatura, de 500 a 800°C, durante aproximadamente 5 horas não foi detectado nenhuma perda de massa significativa, tendo resultados similares ao da Figura 36-a, o que indica a não formação de nenhum tipo de composto de carbono na superfície dos catalisadores.

Após ensaios de estabilidade dos catalisadores LaZrNi e LaZrRu a análise termogravimétrica também foi realizada. A Figura 36-a apresenta o termograma obtido para a amostra LaZrNi, como pode-se observar mesmo durante ~16 horas de reação esse catalisador não formou quantidades significativas de carbono, isso pode ter ocorrido devido à ocorrência da reação reversa de Boudorad uma vez que esta é favorecida a temperaturas

acima de 700°C e consome carbono para formar CO. Entretanto, na Figura 36-b que apresenta o termograma obtido da amostra LaZrRu após teste de estabilidade de 24 horas, pode-se observar que houve perda de massa, mas o valor não é muito significativo, pois mostra perda total de aproximadamente 5%, com taxa de formação de carbono de 0,196mg_{Carbono}/h.



Fonte: Arquivo Pessoal

6 CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados obtidos, as seguintes considerações puderam ser feitas:

- Através da síntese pelo método de Pechini modificado, os catalisadores formaram estrutura do tipo pirocloro em todas as amostras. Entretanto, nas amostras contendo Sn formou-se também SnO_2 além de outros óxidos, como pode ser observado nas análises de DRX e TPR.
- Ainda através das análises de DRX, com o cálculo de tamanho médio dos cristalitos, pode-se dizer que a estrutura pirocloro não sofreu sinterização durante a reação de RSM.
- Os resultados de FRX confirmaram a presença de metal ativo em todas as amostras analisadas.
- Através do mapeamento químico pode-se observar que todos os elementos de todas as amostras se encontram bem dispersos. Além disso, a amostra contendo Co não se apresentou tão significativa quando comparada aos outros metais ativos nas outras amostras.
- Os resultados de TPR sugerem que os átomos dos metais são acessíveis e reduzíveis em todas as amostras sintetizadas.
- Durante os ensaios catalíticos em patamares de temperatura pode-se constatar que os catalisadores contendo Sn e Ce no sítio B não apresentaram atividade catalítica na reação de RSM. Em relação à contribuição do metal ativo nos catalisadores contendo Zr como sítio B, verificou-se que a atividade do catalisador contendo rutênio foi superior à do catalisador contendo níquel, como era esperado. Entretanto, o catalisador contendo Co como metal ativo não apresentou atividade na reação de RSM.
- Durante os ensaios de estabilidade catalítica pode-se observar que o catalisador LaZrNi desativou rapidamente (~15 horas). Em ambos catalisadores, LaZrNi e LaZrRu , pode-se observar a influência da reação reversa de *shift* ocasionando uma maior conversão de CO_2 do que de CH_4 .
- Através da análise termogravimétrica pode-se verificar que os catalisadores com estrutura do tipo pirocloro, durante teste em patamares de temperatura,

foram resistentes à formação e deposição de carbono em ensaios catalíticos de ~6 horas. Já durante os testes de estabilidade, o catalisador LaZrRu em 24 horas de reação apresentou perda de massa durante os ensaios termogravimétricos de aproximadamente 5% e o catalisador LaZrNi em ~15 horas de reação não apresentou perda de massa durante os ensaios termogravimétricos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sintetizar catalisadores pirocloro do tipo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ com substituição parcial do Zr por Ni e Co com maior porcentagem metálica e avaliar na reação de RSM.
- Aplicar os catalisadores sintetizados nesse trabalho na reação de reforma do etanol, além de sinterizar catalisadores pirocloro do tipo $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ com substituição parcial de Ce por Ru e Co e aplicar esses na reforma a vapor do etanol, uma vez que Weng, Wang, & Lee (2013) e Weng & Lee (2012) encontraram resultados promissores utilizando Ni e Ru.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (BRASIL). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2014**. Rio de Janeiro: ANP, 2014.
- ALMEIDA, E. L. F. DE et al. O Renascimento De Uma Tecnologia Madura : O Processo Fischer- Tropsch De Conversão De Gás Em Combustíveis Líquidos. In: **XXII Simpósio de Gestão da Inovação Tecnológica**. Salvador - BA: 2002.
- BERRY, D. A. et al. **Pyrochlore-type catalysts for the reforming of hydrocarbon fuels**. U.S. Patent n. 8,133,463, 13 mar. 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.
- BRISSE, F.; KNOP, O. Pyrochlores. 11. An investigation of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ by neutron diffraction1. **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.
- CHEN, Y.-S.; LEE, C.-S. Synthesis and Catalytic Performance of $\text{Y}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$ ($x=0\sim 0.4$) on Autothermal Ethanol Steam Reforming Reaction. In: **Renewable Energy Research and Applications (ICRERA)**. 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**. 247 f. Tese de Doutorado em Filosofia - Imperial College of Science, Technology and Medicine, 2006.
- CREPLIVE, M. R. **Remoção de vanádio a partir de catalisadores termodinamicamente estáveis**. 105f. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Paraná, 2008.

CULLITY, B. D. X-Ray Diffraction Addison-Wesley Metallurgy Series. 1956.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. Princípios e Aplicações de Análise Térmica. **Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos - SP**. p. 40, 2012 .

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

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, p. 142–151, 2011.

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.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**, 2000.

LINO, A. V. P. **Hidrotalcitas multimetálicas para produção de gás de síntese a partir do biogás**. 158f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, 2015.

MA, Y. et al. Nickel-supported on La₂Sn₂O₇ and La₂Zr₂O₇ 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.

MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999.

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 (La₂Zr₂O₇) for dry (CO₂) reforming of methane (DRM). **Applied Petrochemical Research**, v. 2, n. 1-2, p. 27–35, 2012.

PAKHARE, D. et al. Characterization and activity study of the Rh-substituted pyrochlores for CO₂ (dry) reforming of CH₄. **Applied Petrochemical Research**, v. 3, n. 3-4, p. 117–129,

2013a.

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, 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. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, p. 7813–7837, 2014.

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

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

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

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

SANTOS, E. S.; GAMA, E. M.; FRANÇA, R. DA S.; SOUZA, A. S.; MATOS, R. P. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X na Determinação de Espécies Químicas. **Enciclopédia Biofera**, v. 9, n. 17, p. 3413–3432, 2013.

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

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides Central Research and Development Department , Experimental Station , E . L Du Pont de Nemours The effective ionic radii of Shannon & Prewitt. **Acta Cryst.**, v. A32, p. 751 – 767, 1976.

SIMPSON, A. P.; LUTZ, A. E. Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 18, p. 4811–4820, 2007.

SOUZA, S. N. M. DE; PEREIRA, W. C.; PAVAN, A. A. Gerador utilizando biogás da suinocultura. **Acta Scientiarum Technology**, v. 26, n. 2, p. 127–133, 2004.

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

TIAN, J. et al. towards a single handheld electronic system for multiple application-specific lab-on-a-chip (ASLOC). **Catal. Sci. Technol**, v. 5, n. 2, p. 2270-2281, 2014.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 34, p. 210–213, 2001.

TRIMM, D. . Catalysts for the control of coking during steam reforming. **Catalysis Today**, v. 49, n. 1-3, p. 3–10, 1999.

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.

VIEIRA, P. L. et al. Gás natural: benéficos ambientais no Estado da Bahia. p. 132, 2005.

WENG, S.-F.; LEE, C.-S. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol on pyrochlore-type metal oxide, $\text{La}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ni}_{0.5x}\text{O}_{7-1.5x}$ ($x=0.1-0.9$). In: **International Conference on Renewable Energy Research and Applications (Icrera)**. Nagasaki: 2012

WENG, S.-F.; WANG, Y.-H.; LEE, C.-S. Autothermal steam reforming of ethanol over $\text{La}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$ ($x = 0-0.35$) catalyst for hydrogen production. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, v. 134-135, n. 135, p. 359–366, 2013.

WILL, G. **Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method**. Springer Science & Business Media, 2006.

YOUNG, R. A. The Rietveld Method, IUCr. **Monographs on Crystallography**, Oxford University Press, Oxford, 1993.