



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

**CATALISADORES COM ESTRUTURA DO TIPO PEROVSKITAS $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$
PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE**

Eduarda Cristina Caixeta Dias

SÃO CARLOS
SÃO PAULO - BRASIL
2017

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

**CATALISADORES COM ESTRUTURA DO TIPO PEROVSKITAS $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$
PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE**

Eduarda Cristina Caixeta Dias

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Dr. José Mansur Assaf

SÃO CARLOS
SÃO PAULO - BRASIL
2017

Dias, Eduarda Cristina Caixeta

CATALISADORES COM ESTRUTURA DO TIPO PEROVSKITAS
PrCo_{1-x}Ni_xO₃ PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE / Eduarda
Cristina Caixeta Dias. -- 2017.

76 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São
Carlos, São Carlos

Orientador: José Mansur Assaf

Banca examinadora: Alessandra Fonseca Lucrédio, Janaína Fernandes
Gomes

Bibliografia

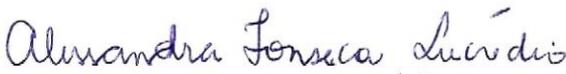
1. Reforma seca do metano. 2. Produção de gás de síntese. 3. Perovskitas.
I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE EDUARDA CRISTINA CAIXETA DIAS APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 14 DE MARÇO DE 2017.

BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf
Orientador, UFSCar



Alessandra Fonseca Lucrédio
Alessandra Fonseca Lucrédio
USP



Janaina Fernandes Gomes
UFSCar

“Por isso não tema, pois estou com você;
não tenha medo, pois sou o seu Deus.
Eu o fortalecerei e o ajudarei;
eu o segurarei
com a minha mão direita vitoriosa.”
Isaias 41,10.

Dedico aos que me apoiaram na realização dos meus sonhos, em especial aos meus pais, Uriel e Jovita e ao meu noivo Lucas. E aos meus anjos que jamais me deixam na mão: Lusia e Joaquim.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da minha vida, pelo seu amor infinito. Mesmo sem merecer Ele me honrou com muitas bênçãos derramadas sobre a minha vida e com oportunidades que me fizeram crescer e aprender valores de vida.

Aos meus pais Jovita e Uriel, os meus maiores exemplos, os que me ensinaram a ter fé e acreditar no meu potencial. Obrigada por toda orientação e incentivo que me motivou a vencer cada desafio e pelas orações a meu favor.

Ao meu noivo Lucas, pelo carinho, compreensão e paciência que teve comigo, me incentivando a cada etapa da realização desse trabalho.

Ao meu irmão, Leonardo, pelo exemplo de fé e dedicação, e também pela amizade.

Ao meu orientador, Prof. Mansur, pelo apoio, colaboração, incentivo e paciência, dedicando parte do seu tempo a me orientar.

Aos meus avós, Adélia e Uriel, que estiveram comigo em oração.

Aos meus amigos de Minas, Bethânia, Érica, Kiara, Michele, Naiara, Pedro e Rafael, que mesmo estando longe fisicamente se fizeram presente e me apoiaram nessa etapa.

À minhas crianças, Iasmyn, Luiz Felipe, Julia e Melissa, por cada sorriso dado.

A todos os colegas de mestrado que compartilharam os momentos de dificuldade e de diversão do dia a dia, em especial a Luana e Thais.

Aos colegas do grupo de pesquisa pelos ensinamentos repassados. Em especial a Adriana e Ananda pela disposição em me ensinar e ajudar no que precisei.

Aos meus familiares que me carregaram o tempo todo em suas orações.

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

À CNPq pela bolsa concedida.

Aos técnicos de laboratório pela disponibilidade em ajudar sempre que precisei.

A todos que contribuíram de alguma forma nessa caminhada, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

A energia é um componente essencial para o desenvolvimento de um país. Tendo em vista que o petróleo, principal matriz energética mundial, tem suas reservas limitadas, necessita-se de uma alternativa para produzir combustíveis através de outras fontes, como o gás natural e o biogás, abundantes na natureza e ricos em metano. O gás metano é o principal precursor para a formação do gás de síntese, mistura de CO e H₂, que pode gerar vários compostos sintéticos como a gasolina, metanol, hidrocarbonetos e outros. Esse gás, juntamente com o dióxido de carbono, os dois principais gases responsáveis pelo agravamento do efeito estufa, reagem na presença de um catalisador formando o gás de síntese através da reação conhecida como reforma seca do metano. Nesse contexto, vários estudos têm sido feitos para se encontrar um catalisador de alta conversão, alta seletividade para CO e H₂, baixo custo, e principalmente que resista a deposição de carbono, principal causa de desativação do catalisador nessa reação. E uma família que vem apresentando respostas para esses problemas são os óxidos tipo perovskitas, que apresentam uma fórmula geral ABO₃, onde A são terras raras, alcalinos terrosos ou alcalinos e B são metais de transição. Nesse projeto foram sintetizados óxidos tipos perovskitas PrCoO₃ com a inserção de níquel nessa estrutura formando óxidos com a seguinte fórmula: PrCo_{1-x}Ni_xO₃. As amostras de catalisadores foram caracterizadas por difração de raios X, medidas de área superficial (BET), redução à temperatura programada (TPR), fluorescência de raios X (FRX), análise termogravimétrica (ATG) e análise termo diferencial (ATD). Sua atividade catalítica foi validada em patamares de temperatura variando de 500 à 800°C, verificando resultados de conversão progressivos à medida que aumentava o teor de níquel na estrutura, com conversões de até 72%, e rendimento de 84,7% para CO e 38,8% para hidrogênio, portanto uma razão de H₂/CO ≈ 1:2. As análises de estabilidade apontaram que os catalisadores se mantem estáveis, sem perda de atividade no tempo de 8h. Ainda observou-se que o cobalto auxilia na inibição de formação de carbono, minimizando a desativação do material.

Palavras-chave: produção de gás de síntese; reforma seca do metano; perovskita; catalisadores bimetalicos.

ABSTRACT

Energy is an essential component for a country's development. Since Brazilians' main energy source is the oil and it has limited reserves, an alternative is needed for a synthesis of fuels throughout other raw materials, such as natural gas, which is abundant in nature and rich in methane. Methane gas is the main precursor for synthesis gas formation, a mixture of CO and H₂ that can generate various synthetic compounds such as gasoline, methanol, hydrocarbons and others. This gas mixed with carbon dioxide, which are the two main greenhouse gases, reacts in the presence of a catalyst forming the synthesis gas through the dry reforming. In this context, several studies are being carried out to find a high catalyst conversion, high selectivity for CO and H₂, low cost, and mainly resistance to the carbon deposition; which is the main cause of deactivation in this type of catalyst. A family of elements that may contain containing responses to such problems is perovskite oxides showing as a general formula ABO₃, which in latter A are the rare earths, alkaline earths or alkaline; and B are the transition metals. In this project they were synthesized with the type of perovskite PrCoO₃ with the insertion of the nickel in the structure forming oxides of formula PrCo_{1-x}Ni_xO₃. The samples of catalysts were characterized by X-ray diffraction, specific surface area (BET), temperature programmed reduction (TPR), X-ray fluorescence (FRX), thermogravimetric analysis (ATG) and thermo differential analysis (DTA). Its catalytic activity was tested in the range of 500 to 800 °C, verifying the results of progressive conversion as the nickel content in the structure increases. The results showed conversions up to 72%, yielding 84,7% for CO and 38, 8% for hydrogen, therefore a ratio of H₂ / CO ≈ 1:2. Stability analyzes indicated that the catalysts remained stable, without loss of activity in the time of 8 h. Also it was observed that cobalt assists in the inhibition of carbon formation, minimizing the deactivation.

Keywords: synthesis gas; dry reform of methane; perovskite; bimetallic catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 Diagrama da reforma a vapor apresentando os múltiplos estágios para a produção de hidrogênio.	5
Figura 2-2 Estrutura ideal da perovskita ABO_3 com cátion A no centro da célula e o cátion B no centro do octaedro e os vértices são ânions de oxigênio.	9
Figura 2-3 Representação estrutural de perovskitas estequiométricas (1) e não estequiométricas (2).....	14
Figura 4-1 Fluxograma da linha de reação	24
Figura 5-1 Termograma ATG x Temperatura dos precursores de perovskita.....	28
Figura 5-2 Termogramas de perda de massa e D-ATG dos precursores: a) $PrCoO_3$ b) $PrCo_{0,7}Ni_{0,3}O_3$ c) $PrCo_{0,5}Ni_{0,5}O_3$ d) $PrCo_{0,3}Ni_{0,7}O_3$ e) $PrCo_{0,1}Ni_{0,9}O_3$	29
Figura 5-3 Termogramas de ATD e D-ATG dos precursores: a) $PrCoO_3$ b) $PrCo_{0,7}Ni_{0,3}O_3$ c) $PrCo_{0,5}Ni_{0,5}O_3$ d) $PrCo_{0,3}Ni_{0,7}O_3$ e) $PrCo_{0,1}Ni_{0,9}O_3$	30
Figura 5-4 Termogramas do precursor de praseodímio a) perda de massa x Dr-ATG e b) ATD x Dr-ATG	31
Figura 5-5 Termogramas do precursor de cobalto a) perda de massa x Dr-ATG e b) ATD x Dr-ATG	31
Figura 5-6 Termogramas do precursor de níquel a) perda de massa x Dr-ATG e b) ATD x Dr-ATG	32
Figura 5-7 Termogramas do carbonato de sódio a) perda de massa x Dr-ATG e b) ATD x Dr-ATG	32
Figura 5-8 Difratoograma das amostras $PrCo_{1-x}Ni_xO_3$	33
Figura 5-9 Difratoograma do material obtido na síntese da perovskita $PrNiO_3$	34
Figura 5-10 Difratoogramas dos catalisadores após a RSM.	35
Figura 5-11 Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores.	37
Figura 5-12 Conversão de CO_2 na reação de RSM.	43
Figura 5-13 Conversão de CH_4 na reação de RSM.	43
Figura 5-14 Rendimento de CO na reação de RSM.	44
Figura 5-15 Rendimento de H_2 na reação de RSM.	44
Figura 5-16 Comparativo de conversão de CH_4 e CO_2 na reação de RSM para as amostras a) $PrCoO_3$, $PrCo_{0,5}Ni_{0,5}O_3$ e $PrCo_{0,1}Ni_{0,9}O_3$; e b) $PrCo_{0,7}Ni_{0,3}O_3$ e $PrCo_{0,3}Ni_{0,7}O_3$; e comparativo	

de rendimento de CO e H ₂ para as amostras c) PrCoO ₃ , PrCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ e PrCo _{0,1} Ni _{0,9} O ₃ ; e d) PrCo _{0,7} Ni _{0,3} O ₃ e PrCo _{0,3} Ni _{0,7} O ₃	45
Figura 5-17 Razões entre H ₂ /CO durante a reação de RSM.....	47
Figura 5-18 Conversão de CH ₄ no ensaio de estabilidade da reação de RSM.	48
Figura 5-19 Conversão de CO ₂ no ensaio de estabilidade da reação de RSM.	48
Figura 5-20 Análise de deposição de carbono após a RSM. A) ATG e b) ATD	50
Figura 5-21 Difratoograma das amostras PrCo _{0,3} Ni _{0,7} O ₃ e PrCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ calcinadas após a reação de análise de carbono	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 Composição química do biogás	4
Tabela 5-1 Fator de tolerância para a formação da perovskita.....	27
Tabela 5-2 Tamanho médio dos cristalitos.....	36
Tabela 5-3 Consumo de hidrogênio e redutibilidade dos metais cobalto e níquel	39
Tabela 5-4 Área superficial específica das estruturas perovskitas	40
Tabela 5-5 Composição do material, determinados por FRX.	41
Tabela 5-6 Nomenclatura dos óxidos mistos tipo perovskita baseada na composição determinado por FRX.	42

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo
ATD – Análise Termo Diferencial
ATG – Análise Termogravimétrica
B.E.T. – Brunauer, Emmett e Teller
DRX – Difração de Raios X
FRX – Fluorescência de Raios X
GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
GN – Gás Natural
GTL – *Gas to Liquid*
RSM – Reforma Seca do Metano
RVM – Reforma a Vapor do Metano
TPR – Redução à temperatura programada
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

SUMÁRIO

RESUMO.....	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE ABREVIATURAS.....	VI
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 O GÁS NATURAL	3
2.2 O BIOGÁS	3
2.3 O GÁS DE SÍNTESE.....	4
2.3.1 Reações para a obtenção do gás de síntese	4
2.3.1.1 <i>Reforma a vapor do metano (RVM)</i>	5
2.3.1.2 <i>Reforma seca do metano (RSM)</i>	6
2.3.1.3 <i>Oxidação parcial do metano</i>	7
2.4 ÓXIDOS METÁLICOS TIPO PEROVSKITAS	8
2.5 CATALISADORES ÓXIDOS TIPO PEROVSKITA APLICADOS A RSM	10
2.5.1 Propriedades dos óxidos com estruturas perovskitas.....	11
2.5.1.1 <i>A temperatura de calcinação</i>	11
2.5.1.2 <i>Substituição parcial do A e B</i>	12
2.5.1.3 <i>Defeitos estruturais na estrutura perovskita</i>	13
2.5.1.4 <i>Estabilidade térmica em superfície redutora</i>	14
2.5.2 Óxidos tipo Perovskitas $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ para a reforma seca do metano	15
3 OBJETIVOS.....	18
3.1 OBJETIVO PRINCIPAL	18
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
4 MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 REAGENTE UTILIZADOS	19

4.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	19
4.3	MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	20
4.3.1	Fator de tolerância (<i>t</i>).....	20
4.3.2	Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Termodiferencial (ATD).....	21
4.3.3	Difração de Raios X (DRX)	21
4.3.4	Redução à Temperatura Programada (TPR).....	22
4.3.5	Área Superficial Específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).....	23
4.3.6	Fluorescência de Raio X (FRX)	23
4.4	ENSAIOS CATALÍTICOS	24
4.4.1	Ensaio catalítico com patamares de temperatura.....	25
4.4.2	Ensaio de estabilidade	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	27
5.1.1	Fator de tolerância (<i>t</i>).....	27
5.1.2	Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise TermoDiferencial (ATD).....	27
5.1.3	Difração de Raios X (DRX)	32
5.1.4	Redução à Temperatura Programada (TPR).....	37
5.1.5	Área Superficial Específica pelo método de BET	40
5.1.6	Fluorescência de Raio X.....	41
5.2	ENSAIOS CATALÍTICOS	42
5.2.1	Ensaio catalítico com patamares de temperatura.....	42
5.2.2	Ensaio de estabilidade	47
5.2.3	Verificação de formação de carbono na superfície do catalisador	49
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	52
7	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS.....	54
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial, no século XVIII, o crescimento da sociedade se relaciona de forma direta com a transformação de energia e produção de combustíveis, havendo um aumento significativo principalmente a partir da utilização do petróleo e seus derivados como fonte energética. Atualmente o petróleo é a principal fonte de energia utilizada no mundo, mas esse modelo de energia está passando por modificações e a inserção do gás natural e do biogás como matéria prima de combustíveis tem se mostrado um mercado crescente (RAMOS *et al.*, 2011).

Apesar de ter sua produção associada ao petróleo, atualmente o gás natural, uma mistura constituída basicamente de metano e dióxido de carbono, é queimado em áreas de exploração marítima liberando materiais que agridem o meio ambiente, poluindo a atmosfera. Em sua queima são liberados materiais particulados, óxidos de enxofre (SO_x) e nitrogênio (NO_x), dentre outros. Em março de 2016, segundo o boletim mensal da Agência Nacional do Petróleo (ANP), foram queimados 4,6 MMm³/d de gás natural nas plataformas petrolíferas brasileiras(ANP, 2016). A ANP determina o volume de gás que pode ser queimado, ventilado ou perdido para cada campo de exploração, assim, o destino do gás natural é um problema para as empresas exploradoras de petróleo (RAMOS *et al.*, 2011).

O biogás, composto basicamente de metano e dióxido de carbono, é produzido através do reciclo de matérias orgânicas via biodigestão desses compostos (PRATI, 2010). Atualmente no Brasil os aterros sanitários trabalham com a queima controlada do gás produzido, visando minimizar a emissão de metano para a atmosfera (MMA, 2017).

Dessa forma, surge a necessidade de criar rotas alternativas conciliando o avanço tecnológico ao desenvolvimento sustentável, levando à produção de combustíveis líquidos a partir do gás natural e o biogás, chamada tecnologia *gas to liquid (GTL)*. Esses combustíveis apresentam vantagem ambiental em relação aos derivados de petróleo, uma vez que são mais puros, com teores de enxofre próximos de zero, alto número de cetanos e redução na emissão de gases poluentes (SANTOS, 2013).

A tecnologia *GTL* foi desenvolvida pelos cientistas alemães Franz Fischer e Hans Tropsch, em 1920. Eles criaram uma forma de transformar carvão em combustíveis líquidos. A utilização desse método foi estendida na produção de combustíveis sintéticos a partir de outras fontes de carbono. Esse processo se divide em 3 etapas:

- Produção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) provenientes de uma fonte de carbono;
- Processo Fischer-Tropsch, em que o gás de síntese é transformado em hidrocarbonetos líquidos;
- Hidrotratamento, processo de refino dos produtos.

Um dos grandes desafios da planta GTL é a otimização da integração energética da etapa de conversão ao gás de síntese (SANTOS, 2013). Pinheiro (2002) e Ramos *et al.*, (2011) afirmaram que 60% do custo total desse tipo de combustível estão concentrados na etapa de transformar o metano em gás de síntese. Essa etapa possui dois inconvenientes que elevam o custo do processo: a necessidade de altas temperaturas (acima de 800°C) para conversões interessantes para aplicação industrial e a desativação do catalisador por deposição de carbono (GALLEGO *et al.*, 2008).

A reforma seca do metano, ou reforma com CO_2 como também é bastante conhecida, é a rota mais utilizada produção do gás de síntese com a finalidade de síntese de hidrocarbonetos líquidos. Nessa reação o gás metano reage com dióxido de carbono, produzindo o gás de síntese numa relação $\text{H}_2:\text{CO}=1;1$ (LIMA, 2006; GALLEGO *et al.*, 2007).

Os catalisadores óxidos do tipo perovskita são uma opção atrativa para esse tipo de reação, pois apresentam inúmeras propriedades, das quais podem ser destacadas: comportamento condutor, capacidade de adsorção de moléculas, capacidade redox, presença de defeitos estruturais e possibilidade de substituição parcial dos metais presentes na estrutura. A realização de tais substituições pode levar ao surgimento de efeitos eletrônicos e geométricos diferentes daqueles observados no óxido sem substituição de cátions, possuem partículas metálicas bem dispersas e alta estabilidade, reduzindo e/ou eliminando a desativação por altas temperaturas, que é um dos possíveis problemas catalíticos (PEÑA e FIERRO, 2001; TONIOLO, 2010).

Nesse trabalho foram sintetizados óxidos do tipo perovskita com praseodímio e cobalto (PrCoO_3), com a substituição parcial do íon cobalto pelo níquel a fim de observar seu comportamento quando aplicado na reação da reforma seca do metano.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O GÁS NATURAL

O gás natural (GN) é um combustível fóssil, não renovável, encontrado em acumulações de rochas porosas no subsolo tanto em terra quanto em mar. É composto em grande parte por uma mistura de hidrocarbonetos leves que, a temperatura e pressão atmosféricas ambientes, permanecem no estado gasoso (SANTANA, 2006; FIOREZE *et al.*, 2013). O principal componente do gás natural é o metano e em menores frações estão o dióxido de carbono, etano, propano, entre outros componentes (RAMON, 2016).

Na indústria o gás natural é utilizado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade, matéria-prima nos setores petroquímico e químico como nas fábricas de fertilizantes, de aço e na síntese de compostos sintéticos, como combustíveis, óleos, álcoois. Nas residências o gás natural, transportado por gasodutos, é utilizado para aquecimento do ambiente (em regiões frias), ou para cocção de alimentos, substituindo o gás liquefeito de petróleo (GLP) (FIOREZE *et al.*, 2013).

O uso do gás natural como combustível em motores de combustão interna é bastante difundido em alguns países, tanto em veículos leves quanto pesados. Nos veículos automotivos, o gás é armazenado em cilindros à pressão de 194 atm, que são muito pesados e limitam a quantidade armazenável, restringindo um pouco a autonomia do veículo, mas sem prejuízos para a maioria dos seus usos urbanos. No armazenamento do gás natural no estado líquido são necessários cilindros criogênicos a -160°C e seu volume é reduzido em cerca de 600 vezes (SANTANA, 2006; FIOREZE *et al.*, 2013).

2.2 O BIOGÁS

O biogás é uma mistura gasosa composta por hidrocarbonetos, semelhante ao gás natural, inclusive em termos de capacidade energética, obtido através da fermentação anaeróbica de resíduos orgânicos domésticos, industriais e rurais (ALVES). É considerado um biocombustível por se tratar de um combustível de fonte renovável (ROYA *et al.*, 2011).

O biogás, por possuir o gás metano como principal componente, é incolor e inodoro. Apesar de ser formado majoritariamente por metano e dióxido de carbono outros

gases também são encontrados em proporções menores, conforme apresentado na Tabela 2–1 (PRATI, 2010).

Tabela 2–1 Composição química do biogás

Gases	Concentração (%)
Metano	55-65
Dióxido de Carbono	35-45
Nitrogênio	0-3
Hidrogênio	0-1
Oxigênio	0-1
Gás Sulfídrico	0-1

Fonte: Magalhães, 1986 (*apud* Prati, 2010; modificado).

2.3 O GÁS DE SÍNTESE

O gás de síntese é uma mistura fundamental na indústria química. É um gás composto por hidrogênio e monóxido de carbono e pode ser usado na síntese de diversos produtos químicos ou utilizado como fonte de hidrogênio ou monóxido de carbono puro. Ele pode ser produzido a partir de qualquer fonte de carbono, como óleos pesados, biomassa, carvão, gás natural e biogás (GALLEGO *et al.*, 2008; BRANCO, 2008; RAMOS *et al.*, 2011).

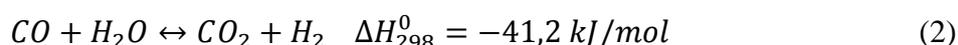
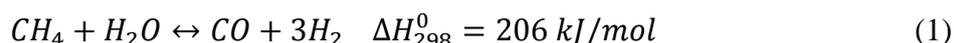
Atualmente, o gás natural é para a indústria a principal matéria prima para produzir o gás de síntese, pois existe a predominância de metano em sua composição, podendo chegar a 90% em certas jazidas. Devido à grande disponibilidade em reservas mundiais, apresenta vantagem econômica em relação a outras fontes de carbono (RAMOS *et al.*, 2011).

2.3.1 Reações para a obtenção do gás de síntese

Dentre as reações para a obtenção do gás de síntese, destacam-se a reforma a vapor, a reforma seca e a oxidação parcial do metano.

2.3.1.1 Reforma a vapor do metano (RVM)

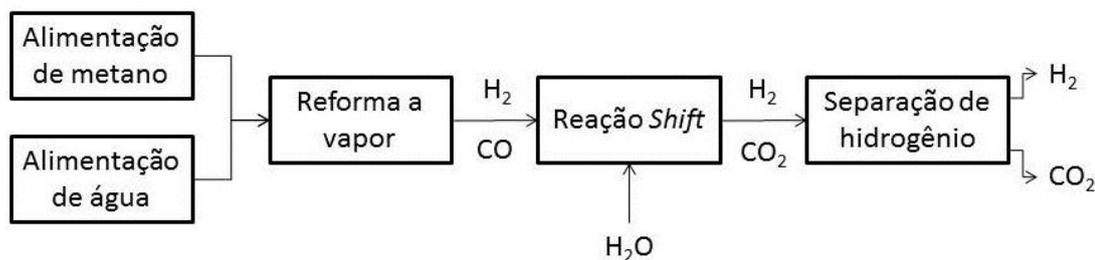
O processo de reforma a vapor é o mais utilizado industrialmente para a obtenção do gás de síntese e ocorre conforme a equação 1 para a geração de hidrogênio, essa reação é seguida por uma etapa conhecida como deslocamento gás-água conforme a equação 2.



A reação de reforma a vapor (1) é endotérmica, ocorre a temperaturas superiores a 600°C e envolve a quebra do metano para formar o gás de síntese a uma razão molar de hidrogênio e monóxido de carbono de 3:1, sem a formação de intermediários. A reação de deslocamento gás-água (2), também conhecida como reação *shift*, é pouco afetada por variações de pressão e ocorre em temperaturas inferiores a 500°C (SOUZA; SILVEIRA, 2004; VASCONCELOS, 2006; PAKHARE; SPIVEY, 2014; LEVALLEY; RICHARD; FAN, 2014). A Figura 2-1 apresenta os múltiplos estágios da reforma a vapor para a produção de gás de síntese e hidrogênio.

A reforma a vapor é muito utilizada em processos industriais para a produção de hidrogênio de alta pureza que posteriormente é utilizado em processos químicos industriais como hidrogenação, hidrotratamento, hidrocraqueamento, produção de amônia, geração de energia em células combustíveis, entre outros (VASCONCELOS, 2006).

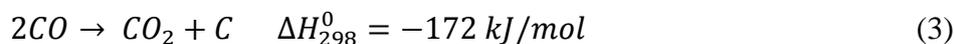
Figura 2-1 Diagrama da reforma a vapor apresentando os múltiplos estágios para a produção de hidrogênio.



Fonte: Levalley, Richard, Fan, 2014 (modificado).

Apesar de já existirem catalisadores de alta conversão, um grande problema encontrado na reforma é o envenenamento do catalisador. O principal mecanismo de desativação compreende a deposição de carbono, que se dá pelas reações de

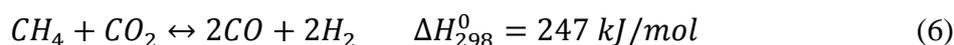
desproporcionamento do CO, conhecida também por equação de Boudouard (3), e a decomposição do metano (4 e 5), onde θ representa os sítios na superfície do catalisador (ROCHA, 2009; LEVALLEY; RICHARD; FAN, 2014).



Apesar da reforma a vapor ser o principal processo para a produção de gás de síntese, ela apresenta desvantagens, como, por exemplo, o alto custo energético, uma vez que se aplica excesso de vapor superaquecido, ocorre a formação de CO₂ gasoso via reação *shift* (2), e a alta razão H₂:CO obtida favorece a formação de compostos hidrogenados e tornando-a inadequada para produção de combustíveis sintéticos via síntese de Fischer-Tropsch. Assim, as reações de reforma seca e oxidação parcial do metano aparecem como alternativas para geração de gás de síntese destinados a produção de combustíveis GTL (VASCONCELOS, 2006).

2.3.1.2 Reforma seca do metano (RSM)

A reforma seca do metano, ou reforma com CO₂ como também é bastante conhecida, é uma rota alternativa para a produção do gás de síntese, reagindo metano com dióxido de carbono, seguindo a relação apresentada na equação 6. (LIMA, 2006; GALLEGO *et. al.*, 2007). Essa reação foi estudada pela primeira vez pelos alemães Frans Fischer e Hans Tropsch em 1928, que provaram através de cálculos que esse processo é favorável em temperaturas acima de 640°C (LIMA, 2006).

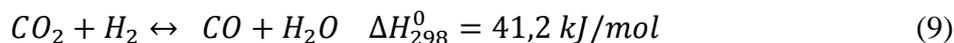
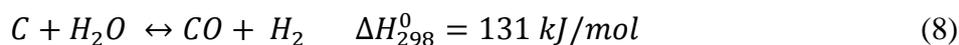
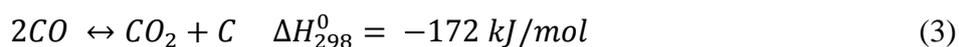
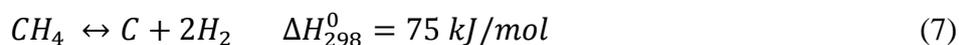


Com aumento da preocupação mundial com questões ambientais como a emissão de gases, principalmente o gás carbônico, e com a alta demanda energética mundial, a reforma seca do metano tem se tornado uma opção atrativa para a produção do gás de

síntese, pois consome os dois principais gases responsáveis pelo agravamento do efeito estufa, gases baratos e abundantes na natureza (ZHANG; VERYKIOS, 1995).

Essa reação tem uma grande importância dentro da indústria GTL, pois produz o gás de síntese com uma razão de $H_2:CO$ próximo de 1:1, podendo ser conduzido para a síntese de formaldeído, policarbonatos, e vários hidrocarbonetos líquidos pela reação de Fischer-Tropsch, obtendo-se produtos de maior valor agregado (GALLEGO *et al.*, 2008).

A reação de reforma seca é dividida em duas etapas, onde primeiramente ocorre a deposição do carbono na superfície do catalisador pela reação de decomposição do metano (7) e posteriormente a reversa de Boudouard (inversa de 3). Assim como a reforma a vapor do metano, a reforma seca possui como principal fator limitante a formação de carbono sobre a superfície do catalisador, uma vez que, de forma ideal, a maior parte do carbono formado deveria ser consumido pela reação reversa da equação 3, e uma pequena quantidade consumido pela reação 8, mas não é isso que ocorre (LIMA, 2006). Como a reação 7 normalmente é mais rápida que a taxa de remoção de carbono (inversa de 3) há problema de desativação do catalisador por formação de carbono, podendo causar o bloqueio do reator, ou seja, a quantidade de carbono depositado aumenta, bloqueando a passagem dos reagentes no reator (LIMA, 2006; FERREIRA, 2010).

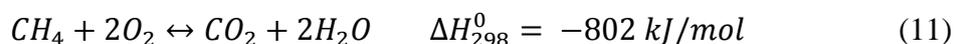
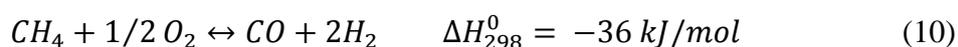


É interessante notar que, a menos que as reações 8 e 9 ocorram mantendo a estequiometria constante, a reversa da reação gás-água (9) consome hidrogênio produzido formando água, diminuindo a razão $H_2:CO$ (LIMA, 2006).

2.3.1.3 Oxidação parcial do metano

A oxidação parcial do metano (10) é uma alternativa para as reformas a vapor e seca do metano. Diferente das reações de reforma, que são endotérmicas, ou seja, requerem

uma alta demanda de energia para acontecerem, a oxidação parcial é levemente exotérmica, o que reduz bastante a quantidade de energia a ser fornecida ao sistema, além de necessitar de tempo de contato pequeno, diminuindo este tempo de segundos, das reações de reforma, para milissegundos, reduzindo assim o tamanho dos reatores sem perder produtividade. (SCARABELLO *et al.*, 2015). Entretanto, podem ocorrer reações paralelas como a indesejável combustão completa do metano (11), que é muito exotérmica e pode elevar a temperatura do reator e desativar os catalisadores (FERREIRA, 2010).



O processo de oxidação parcial do metano, no que se refere à produção do gás de síntese, apresenta uma razão de formação de H₂/CO de 2:1, que é a melhor para a produção de álcoois via síntese de Fischer-Tropsch (FERREIRA, 2010).

2.4 ÓXIDOS METÁLICOS TIPO PEROVSKITAS

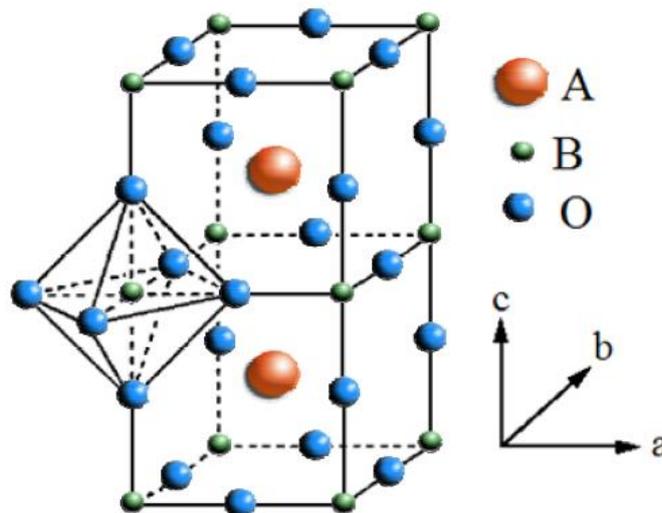
A estrutura cristalina de óxidos metálicos do tipo perovskita é dada pela fórmula geral ABO₃, onde os sítios A devem ser ocupados por terras-raras, alcalinos terrosos ou alcalinos, e os sítios B são ocupados por cátions metálicos de transição (LIMA; ASSAF, 2006). O primeiro mineral identificado com essa estrutura foi o CaTiO₃, descoberto nos Montes Urais da Rússia em 1839 e recebeu essa nomenclatura em homenagem ao mineralogista russo Lev Alekseevich Von Perovski (TONIOLO, 2010).

A estrutura ideal para a perovskita é cristalina cúbica, onde o elemento do sítio A é um cátion grande que se encontra dodecaordenado, ou seja, coordenado a 12 ânions de oxigênio que formam um empacotamento cúbico fechado, enquanto o elemento do sítio B é um cátion pequeno e está hexacoordenado, ou seja, coordenado a 6 ânions de oxigênio de modo que o elemento B fique inserido em espaços octaédricos (PEÑA; FIERRO, 2001; LIMA, 2008; TONIOLO, 2010). Normalmente o cátion A é um metal cataliticamente inativo e os íons metálicos ativos estão na posição B, e são dispersos a uma distância relativamente grande, em torno de 0,4 nm (FIERRO, 1993).

Nesta estrutura é comum observar defeitos estruturais conhecidos como vacâncias catiônica e aniônica. A vacância aniônica é a deficiência de oxigênio na estrutura, o que é bastante comum devido ao fato da inserção de oxigênio na estrutura ser termodinamicamente desfavorável. Nas vacâncias catiônicas, a ausência de sítios B é incomum devido à estabilidade da rede formada pelo BO_3 , já as vacâncias nos sítios A são mais fáceis de serem encontradas (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

Esses defeitos interferem nas propriedades físico-químicas das perovskitas, favorecendo ou não o transporte de íons para o seu interior e modificando a atividade catalítica do material. Sendo assim, para uma perovskita estável, é necessária a existência de blocos estruturais estáveis em sítios octaédricos, ou seja, que B tenha uma preferência à coordenação octaédrica. E o cátion A deve ocupar o interstício catiônico criado pelos vértices dos octaedros, conforme a Figura 2-2(SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

Figura 2-2 Estrutura ideal da perovskita ABO_3 com cátion A no centro da célula e o cátion B no centro do octaedro e os vértices são ânions de oxigênio.



Fonte: PEÑA e FIERRO, 2001(adaptado).

Outra propriedade que influencia na estabilidade das perovskitas é a grande variedade de metais estáveis em sua estrutura. Essa diversidade é devido à possibilidade de substituição completa ou parcial dos cátions presentes nas posições A e B, mantendo o princípio da neutralidade, dando origem a diferentes compostos, seguindo a orientação da fórmula: $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ e mudando suas propriedades catalíticas (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

A estrutura da perovskita deve manter a condição da eletroneutralidade, ou seja, a soma das cargas positivas presentes nos metais A e B, deve ser igual à carga total de oxigênio, mantendo assim a neutralidade da estrutura (PEÑA; FIERRO, 2001).

Outra condição para determinar a estrutura da perovskita é a distância entre os átomos. A distância entre B-O é igual a $(r_B + r_O) = a/2$ e a distância entre A-O é de $(r_A + r_O) = a/\sqrt{2}$ (onde a é o parâmetro de célula unitária cúbica), mantendo a relação entre os raios iônicos, temos: $(r_A + r_O) = \sqrt{2}(r_B + r_O)$ (TONIOLO, 2010). Com base nessa configuração geométrica da estrutura ABO_3 , Goldschmidt (*apud* PEÑA; FIERRO, 2001) determinou um fator de tolerância (t) a partir das distâncias interatômicas apresentado na equação 12, onde r_A é o raio iônico de A, r_B o raio iônico de B e r_O o raio iônico do oxigênio.

$$t = \frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}(r_B+r_O)} \quad (12)$$

Para obter uma perovskita ideal, o fator t deve ser igual a 1, mas isso ocorre em raros casos, onde determinados materiais se aproximam desse valor em temperaturas elevadas. A maioria dos compostos apresenta o fator de tolerância entre $0,75 < t < 1$, e se esse valor é extrapolado, a estrutura já não tem mais características de perovskita, passa a ser algum outro mineral, como ilmenita, calcita, aragonita entre outros (TONIOLO, 2010).

2.5 CATALISADORES ÓXIDOS TIPO PEROVSKITA APLICADOS A RSM

Segundo Gallego *et al.* (2008), os principais catalisadores utilizados na reforma seca do metano são compostos de metais de transição. Bradford e Vannice (*apud* GALLEGO *et al.*, 2008) apresentam a ordem de atividade desses metais: Rh, Ru > Ir > Ni, Pt, Pd > Co > Fe, Cu, sendo que os metais nobres sofrem menos desativação por deposição do carbono. Curry-hyde e Howe (1994) sugerem que isso ocorre devido à taxa de dissolução do carbono ser mais baixa que os de metais não nobres, criando nucleações de carbono dentro da estrutura dos metais não nobres.

Industrialmente, o metal mais utilizado para catalisar essa reação é o níquel, devido à sua disponibilidade na natureza, por apresentar atividades semelhantes aos metais nobres e pelo custo relativamente baixo. Porém, ainda não se conseguiu desenvolver uma técnica que evite a sinterização do níquel e a deposição de carbono a altas temperaturas. No

entanto, uma alta dispersão de espécies metálicas na superfície do catalisador reduz a formação de coque e a sinterização do metal (GALLEGO *et al.*, 2008).

Em uma estrutura do tipo perovskita, essa alta dispersão metálica ocorre devido à distribuição uniforme do metal B dentro da estrutura cristalina da perovskita. Quando esse material passa pelo processo de ativação, sob atmosfera redutora, a estrutura se rompe proporcionando a alta dispersão do metal B, que em sua forma reduzida (B^0) se torna a fase ativa do catalisador, sobre um suporte óxido AO_x (ENCHACHAHED *et. al. apud* SANTOS, 2011). A atividade da perovskita tem sido atribuída à mobilidade de oxigênio no interior dessa estrutura, às vacâncias de oxigênio e à condutividade elétrica, de modo que essas características aumentam o desempenho do catalítico desse material (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

Diante desse contexto, observa-se que os óxidos do tipo perovskita têm se mostrado uma opção atrativa, pois como a reforma seca do metano necessita de alta temperatura, essas estruturas podem apresentar alta estabilidade térmica, resolvendo um dos possíveis problemas catalíticos, e devido à redução dos cátions no sítio B, que estão distribuídos pela estrutura, os catalisadores formados possuem partículas metálicas bem dispersas (LIMA; ASSAF, 2006).

2.5.1 Propriedades dos óxidos com estruturas perovskitas

2.5.1.1 A temperatura de calcinação

A obtenção da fase perovskita só ocorre durante a calcinação através de reações no estado sólido em temperaturas superiores a 800°C (LACORRE *et. al.* 1991, TOMESŠ *et. al.* 2011).

Nesse aspecto, nota-se que a escolha da temperatura de calcinação interfere diretamente na formação da estrutura perovskita. Isso ocorre uma vez que se for escolhida uma temperatura relativamente baixa haverá segregação de fases, ou seja, uma parte do material forma a fase perovskita e outra permanece na forma óxida na superfície do material (PONCE; PEÑA e FIERRO, 2000; ZHU *et. al.*, 2015). Mas com o aumento da temperatura de calcinação o material tende a interagir mais fortemente, reduzindo a quantidade óxido livre, fazendo com que as partículas do metal B fiquem altamente dispersas dentro da rede cristalina, melhorando a atividade catalítica do material. Entretanto se a temperatura sobe

demais, ocorre a sinterização do material podendo também mudar a fase do óxido, diminuindo a dispersão desse metal e automaticamente a sua atividade catalítica (ZHU *et. al.*, 2015).

Em seu trabalho, Zhu *et al* (2015) sintetizaram o catalisador perovskita $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ para a reforma seca do gás de forno de coqueamento, com aproximadamente 30% de metano em sua composição, para a produção do gás de síntese. Nesse estudo, utilizaram o catalisador que obteve o melhor resultado em termos de atividade catalítica, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{NiO}_3$, e investigaram o efeito da temperatura de calcinação. Com o aumento da temperatura de calcinação de 600° para 800°C, a conversão de CH_4 passou de 91,6% para 98,6%. Isso ocorre pois nessa temperatura as partículas de metal de níquel da perovskita ficam mais dispersas no suporte, melhorando a atividade catalítica. Elevando a temperatura para 900°C a conversão de CH_4 diminui para 90,7%, devido à sinterização do material.

2.5.1.2 Substituição parcial de A e B

Uma grande vantagem apresentada pelas estruturas do tipo perovskita é a possibilidade de substituição total ou parcial dos cátions. Assim, modifica-se o estado de oxidação, a mobilidade de oxigênio, a propriedade redox da estrutura, modificando também sua atividade catalítica, seletividade e estabilidade (VALDERRAMA; KIENNEMANN; GOLDWASSER, 2008).

A introdução de cátions isovalentes de raios iônicos diferentes gera tensões mecânicas dentro da rede cristalina; já a introdução de cátions heterovalentes geram, além de tensões na rede, defeitos atribuídos à carga elétrica, tipo receptor ou doador de carga. A substituição desses cátions muda a estequiometria oxigênio/metál e/ou os sítios A/B. A depender da concentração, as vacâncias de oxigênio dentro da sub-rede das perovskitas são distribuídas de forma aleatória (GIRDAUSKAITE *et. al.*, 2008).

A substituição do sítio A favorece a formação de defeitos estruturais como vacâncias catiônicas, aniônicas e ou uma mudança no estado de oxidação de cátions de metais de transições para manter a propriedade da eletroneutralidade da molécula. As vacâncias de oxigênio favorecem a atividade catalítica na reação de oxidação, pois aumentam a mobilidade da estrutura de oxigênio, favorecendo a adsorção de moléculas na superfície do catalisador. Quando o estado de oxidação do cátion B aumenta, facilita relativamente o processo redox, pois gera maiores quantidades de oxigênio disponível a baixa temperatura aumentando a atividade de oxidação (BARBERO; GAMBOA; CADÚS, 2006).

A substituição do sítio B favorece o processo redox, devido à geração de uma grande quantidade de átomos de oxigênio disponíveis (KOPONEN *et al.*, 2004; BARBERO; GAMBOA; CADÚS, 2006), sendo que a disponibilidade desses átomos se relaciona de forma inversa com a estabilidade termodinâmica dos metais no sítio B. Quanto menor essa estabilidade, menor a força de ligação entre os metais e os íons O^{2-} , favorecendo o transporte de oxigênio do interior da estrutura para a superfície (GIRDAUSKAITE *et al.*, 2008). Em alguns casos, como a substituição parcial do Ni por Co, essa propriedade pode diminuir a formação de coque sobre o catalisador, dificultando a desativação. Além disso, o efeito sinérgico da substituição parcial de B tem promovido a capacidade do catalisador de elevar a conversão da reação (VALDERRAMA; KIENNEMANN; GOLDWASSER, 2008).

Xin *et al* (2015) sintetizaram os óxidos $LaNi_{1-x}Co_xO_3$, onde x varia em 0; 0,3; 0,7 e 1, para a reação de oxidação do NO. Observaram que os óxidos que tiverem a substituição parcial de B, ou seja, parte do níquel foi substituída pelo cobalto, apresentaram melhor atividade catalítica, chegando a conversões até 20% maiores em relação ao catalisador sem a substituição. Além da conversão, com a substituição parcial de B, os autores afirmam que conseguiram reduzir o custo do catalisador.

Valderrama, Kiennemann e Goldwasser (2008) trabalharam com $LaNi_{1-x}Co_xO_3$, onde a presença de Ni na estrutura apresentou uma elevada atividade para a reação de reforma seca, atingindo conversões próximas de 100% a 800°C, sendo que, na ausência de níquel a perovskita apresentou uma atividade catalítica inferior a 10% à mesma temperatura, indicando que o Ni promove a atividade catalítica do material e o Co elimina o período de indução inicial.

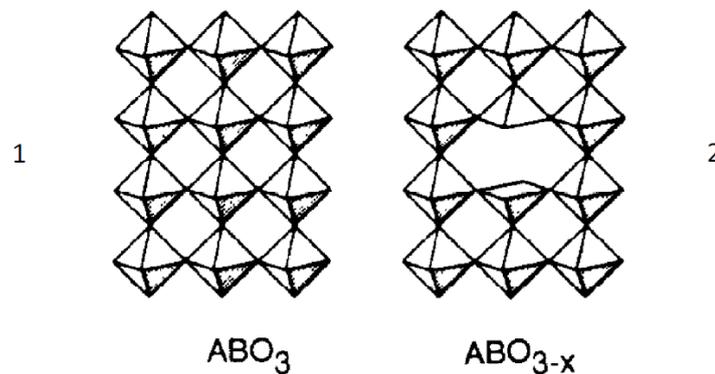
Apesar da substituição parcial do níquel pelo cobalto apresentar uma perda na atividade catalítica, é visto que em certas quantidades, a estrutura consegue minimizar a formação de carbono sobre o catalisador. Isso se dá, pois a presença do cobalto, que se reduz a temperaturas mais altas, estabiliza as partículas do metal níquel, inibindo a formação de carbono, e o níquel diminui a temperatura de redução do cobalto, acelerando a ativação do catalisador (VALDERRAMA, KIENNEMANN E GOLDWASSER; 2008).

2.5.1.3 Defeitos estruturais na estrutura perovskita

Os defeitos estruturais presentes no cristal perovskita podem ser classificados em sítios vagos, conhecido como vacâncias, íons localizados em sítios normalmente desocupados, conhecidos como íons intersticiais e íons estranhos presentes como impurezas

ou dopantes. Esses defeitos têm relevância nas reações de oxirredução e são atribuídos à não-estequiometria da estrutura, sendo que os defeitos mais comuns de serem apresentados são as vacâncias aniônicas e catiônicas na rede cristalina. Sobre a deficiência catiônica, as vacâncias em relação ao cátion A são energeticamente mais favoráveis que os cátions B. Entretanto as deficiências aniônicas são bem mais comuns que as catiônicas (PEÑA; FIERRO, 2001). A Figura 2-3 ilustra estruturas perfeitas e com vacâncias.

Figura 2-3 Representação estrutural de perovskitas estequiométricas (1) e não estequiométricas (2)



Fonte: Burdett e Kulkarni (1988)

Os defeitos eletrônicos surgem na presença de íons de cargas distintas daquelas pertencentes aos íons da rede, conseqüentemente ocorre uma transição de elétrons de níveis de energia normalmente preenchidos, chamados banda de valência, para níveis vazios, chamados banda de condução. A fim de obter a condição de eletroneutralidade da estrutura cristalina, os defeitos de cargas são compensados pela presença de outros defeitos com cargas opostas, tornando a estrutura neutra eletronicamente (GELLINGS; BOUWMEESTER, 2000). A existência de defeitos na rede cristalina da perovskita são os maiores pré-requisitos para o transporte de grandes íons como os de oxigênio. Esses íons são transportados através dos defeitos por mecanismos envolvendo vacâncias (GIRDAUSKAITE *et. al.*, 2008).

2.5.1.4 Estabilidade térmica em superfície redutora

Sob atmosfera redutora, a estrutura perovskita se transforma em um suporte óxido AO_x e o metal B, reduzido a B^0 , torna-se disperso sobre essa matriz. Como o metal B é o responsável pela reação catalítica, o uso de um processo de redução controlada para formar o suporte óxido com o metal de transição altamente disperso se torna uma metodologia promissora para a preparação de catalisadores de elevada atividade (ENCHACHAHED *et. al.*

apud SANTOS, 2011). Embora a redução do material possa ser feita em atmosfera de CO, o H₂ é mais utilizado para evitar a formação de compostos carbonáceos na superfície do catalisador (LIMA, 2009).

Echchahed e *et al.* (*apud* TONIOLO, 2010) realizaram um estudo sistemático do cobalto metálico gerado sobre a perovskita LaCoO₃ em condições de redução controlada. Segundo os autores, essa perovskita apresenta dois passos de redutibilidade, o primeiro entre 300 e 500 °C que é atribuído à redução Co³⁺/Co²⁺ e, posteriormente, entre 500 e 800°C, atribuído à redução Co²⁺/Co⁰. Experimentos de redução a temperatura programada (TPR) realizados para o primeiro estágio de redução revelaram até 30% de redução total, gerando Co⁰/LaCo_{1-x}O_{3-δ} com fase perovskita deficiente em cobalto e compensada por vacâncias de oxigênio. A dispersão metálica obtida foi de 21%, correspondendo à área metálica de 32 m²/g, mesmo sem a redução completa dos catalisadores, evidenciando a possibilidade de obtenção de cobalto metálico disperso a partir da estrutura perovskita.

A substituição parcial de A por um íon de estado de oxidação mais alto pode induzir mudanças significativas na redutibilidade. O aumento da concentração do íon metálico de maior nox, ou seja, mais instável e/ou de vacâncias de oxigênio como compensadores de carga, com o aumento da quantidade do cátion de menor estado de oxidação, explica o aumento da redutibilidade do óxido com o aumento do teor do íon de nox mais baixo (PEÑA *et al.*, 2001).

A estabilidade térmica do óxido de perovskita depende também do tipo de cátion que está presente na posição B (PEÑA *et al.*, 2001). Nakamura *et al.* (*apud* PEÑA *et al.*, 2001) estudaram as mudanças estruturais de uma série de metais, analisando a estabilidade dessas estruturas. Foi identificada a seguinte ordem de estabilidade térmica: LaNiO₃ < LaCoO₃ < LaMnO₃ < LaFeO₃ < LaCrO₃ < LaVO₃.

2.5.2 Óxidos tipo Perovskitas PrCo_{1-x}Ni_xO₃ para a reforma seca do metano

Na tabela periódica verifica-se que o praseodímio é adjacente ao cério, podendo-se observar semelhanças entre eles, como o tamanho de raio atômico e os estados de oxidação 3+ e 4+ predominantes, indicando que seus óxidos apresentam estruturas semelhantes (GALLEGO *et al.* 2009). O óxido de cério é usado na catálise devido à sua capacidade de armazenamento de oxigênio, ou seja, sua capacidade de tomar ou liberar oxigênio à medida que se alterna entre os estados 3+ e 4+ (GALLEGO *et al.* 2009;

TANKOV *et al.* 2014). Pode-se esperar propriedades semelhantes entre os óxidos desses metais, sendo que a inserção de praseodímio na estrutura pode formar materiais que armazenam oxigênio de fácil acesso, promovendo um mecanismo de contínuo remoção dos depósitos de carbono sobre as partículas metálicas (SALES *et al.*, 2014).

O níquel é um metal muito utilizado no estudo das reações de reforma devido à sua alta atividade e custo relativamente baixo, se comparado aos metais nobres (GALLEGO *et al.*, 2008). Segundo Demazeau *et al.* (1971) o método de preparação das estruturas LnNiO_3 , onde $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr} \text{ e } \text{Tb}$, necessita de uma alta pressão de oxigênio para serem formadas por possuírem o estado de oxidação 4+. Somente em 1991, Lacorre *et al.* conseguiram a formação do óxido perovskita PrNiO_3 , em uma atmosfera rica em oxigênio em pressão elevada (≈ 150 bar) além de uma temperatura elevada ($\approx 800 - 1000^\circ\text{C}$), sendo o primeiro grupo a sintetizar essa estrutura.

Os óxidos de cobalto, apesar de menos ativos que o níquel, têm sido bastante estudados nas reações de produção de gás de síntese, como a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma seca do metano. Valderrama *et al.* (2008) trabalharam com $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, aplicados à reforma seca e observaram que o cobalto promove a redução da formação de carbono sobre o catalisador. Lago *et al.* (1996) utilizaram óxidos de perovskitas LnCoO_3 (onde Ln são metais de transição da família dos lantanídeos da tabela periódica) aplicados à oxidação parcial do metano, apresentando em alguns conjuntos de óxidos resultados de conversões acima de 70% para o metano e seletividade aos produtos em torno de 80%.

Juntamente com o elemento de terra rara praseodímio, o cobalto apresenta a facilidade de formação da estrutura perovskita, uma vez que não necessita de alta pressão, apenas com atmosfera oxidante e altas temperaturas é possível formar o óxido PrCoO_3 (LAGO *et al.*, 1996; REN *et al.*, 2004; ROBERT *et al.*, 2007). Entretanto, em seu trabalho utilizando o óxido de perovskita praseodímio e cobalto aplicados à oxidação parcial do metano, Lago *et al.* (1996) observaram uma conversão próximas de zero, assim como baixa seletividade para H_2 e para o CO. Além disso, notaram uma relação inversa entre a seletividade para gás de síntese e o raio iônico das terras raras estudadas, sendo a seletividade do $\text{La} < \text{Pr} < \text{Nd} < \text{Sm} < \text{Gd}$.

Tomeš *et al.* (2011) sintetizaram a estrutura $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ com x variando entre 0,0 e 0,7 pelo método do citrato e conseguiram inserir o níquel à estrutura perovskita, sem a utilização de um reator de alta pressão. A síntese foi realizada em atmosfera de ar sintético, a temperaturas elevadas (acima de 900°C), em um tempo de 12h.

Apesar de existirem alguns estudos com a estrutura $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$), até onde se tem conhecimento, ainda não há estudos relatando o uso desse material como catalisador em reações de reforma.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Sob caráter exploratório, este trabalho objetiva desenvolver catalisadores óxidos com estruturas tipo perovskita PrCoO_3 e suas derivações obtidas pela substituição parcial do cobalto pelo níquel, buscando conhecer a natureza e as estruturas das fases formadas, aplicando-o na produção de gás de síntese via reforma seca do metano.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, tem-se:

- I. Sintetizar precursores de catalisadores com estrutura tipo perovskita contendo praseodímio, níquel e cobalto nas seguintes composições: $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ com x variando de 0 a 0,9;
- II. Caracterizá-los quanto às suas propriedades físico-químicas, morfológicas e microestruturais;
- III. Estudar o efeito da incorporação do níquel nas propriedades estruturais e catalíticas dos sólidos formados na reação da reforma seca do metano;
- IV. Estudar a estabilidade dos catalisadores tipo perovskita de diferentes composições na reação da reforma seca do metano, por meio de reações de 8h de duração.
- V. Verificar a resistência à formação de carbono da superfície dessas estruturas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTE UTILIZADOS

Para a preparação, caracterização e testes catalíticos foram utilizados os seguintes reagentes:

• Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	Sigma Aldrich
• Nitrato de níquel (II) hexahidratado	Sigma Aldrich
• Carbonato de sódio anidro	Mallinckrodt
• Nitrato de Praseodímio (III) pentahidratado	Acrôs Organics
• Mistura 5% H ₂ /N ₂	White Martins
• Nitrogênio Líquido	Air Liquid
• Dióxido de Carbono	White Martins
• Metano	Linde
• Hidrogênio	White Martins
• Nitrogênio	White Martins
• Hélio	White Martins
• Ar sintético	White Martins

4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados pelo método de coprecipitação. Para obter as porcentagens em massa desejadas de níquel e cobalto nos catalisadores, as quantidades necessárias de nitratos foram calculadas utilizando a equação 13:

$$\text{Fração de metal } X = \frac{m \text{ metal } X}{m \text{ metal } X + m \text{ metal } Y} \quad (13)$$

Os compostos sintetizados foram óxidos com estrutura perovskita do tipo PrCo_{1-x}Ni_xO₃ onde x igual a 0; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9.

Foram preparados soluções equimolares de nitrato de níquel, nitrato de cobalto e nitrato de praseodímio. Em um béquer de 500 mL adicionou-se os nitratos nas proporções

propostas, e em seguida adicionou-se rapidamente à mistura uma solução a 0,5M de carbonato de sódio sob agitação vigorosa. O carbonato de sódio foi adicionado em excesso com o intuito de manter o pH da reação próximo de 8,0.

O material precipitado, após um envelhecimento de 14h, foi submetido a um processo de lavagem por filtração a vácuo, para remover eventuais íons contaminantes. Realizou-se a lavagem com aproximadamente 2L de água destilada.

Após a lavagem, o material foi encaminhado para estufa de secagem, onde ficou por 24h a 80°C. Totalmente seco, o material foi triturado, peneirado e submetido a duas etapas de calcinação. Os precursores foram calcinados primeiramente por 3h a 550°C e posteriormente por 10h a 900°C, para obtenção da estrutura de perovskita. A calcinação foi realizada com o fluxo de ar sintético de aproximadamente 80 cm³/min, com a primeira rampa de aquecimento de 10°C/min e a segunda a 8°C/min.

Além desses materiais foram sintetizados precursores de praseodímio, níquel e cobalto utilizando a mesma metodologia de síntese, sem a etapa de calcinação. Não foram feitas as misturas de metais, para formar separadamente o precursor de níquel, o precursor de cobalto e o precursor de praseodímio, a fim de complementar o estudo da estrutura perovskita. Para a síntese desses precursores foram preparadas soluções equimolares de nitrato de níquel, nitrato de cobalto e nitrato de praseodímio e colocadas em um béquer de 500 mL, e em seguida adicionou-se rapidamente uma solução de carbonato de sódio à 0,5 M sob agitação vigorosa. O carbonato de sódio foi adicionado em excesso com o intuito de manter o pH da reação próximo de 8,0. O material permaneceu envelhecendo por 14h, foi lavado e secou em estufa por 24h a 80°C.

4.3 MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.3.1 Fator de tolerância (t)

Uma condição para a formação da perovskita é a distância entre os átomos. A relação entre os raios atômicos que indicam a formação da perovskita é o fator de tolerância (equação 12). Segundo Goldschmidt (*apud* PEÑA; FIERRO, 2001), para que ocorra a formação da estrutura cristalina perovskita, o fator de tolerância deve estar entre 0,75 e 1, sendo que para a perovskita ideal, $t=1$.

$$t = \frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}(r_B+r_O)} \quad (12)$$

Foram calculados os fatores de tolerância, utilizando a equação 12, para todas as amostras de óxidos perovskita propostas nos objetivos desse trabalho.

4.3.2 Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Termodiferencial (ATD)

As análises térmicas permitem determinar propriedades físicas e químicas do material, detalhando seu comportamento mediante o aumento de temperatura, tornando evidente a decomposição térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas, reações no estado sólido e possibilitando a determinação de umidade dos mais diferentes materiais. (HAINES, 1995).

Essas análises foram realizadas com os precursores das perovskitas com o objetivo de verificar as transformações sofridas pelo material durante o processo de calcinação e com o catalisador após a reação de estabilidade a fim de quantificar o carbono formado na superfície do material durante a reação. Em um experimento típico colocou-se uma amostra em um cadinho, passando um fluxo de ar e aumentando a temperatura de forma controlada. Acompanhou-se a perda de massa em uma balança ultrassensível (SCHMAL, 2011). O equipamento utilizado foi um Simultaneous DTA-TG Apparatus, modelo ATG-DTG 60 H, da Shimadzu. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente até 900°C, com fluxo de ar sintético de 100 cm³/min.

4.3.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X baseia-se na interferência de ondas espalhadas pelo cristal. Consiste em um feixe de raios X monocromático direcionado sobre a amostra que se encontra depositada em um suporte de vidro. Os raios difratados são detectados e transformados em sinais que são representados em um gráfico de intensidade em função do ângulo de varredura (2θ, conhecido como ângulo de Bragg).

O gráfico obtido é característico de cada amostra, podendo ser considerado uma “impressão digital” da amostra, e pode ser identificado por comparação com padrões registrados em uma base de dados.

Essa técnica permite o estudo da estrutura em um nível atômico e em planos de distância reticular, obedecendo à condição de reflexão de Bragg (equação 14) que relaciona os ângulos θ que sofrem interferência construtiva de raios X de comprimento de onda λ com o espaçamento d das camadas de átomos da amostra.

$$2d \operatorname{sen} \theta = \lambda \quad (14)$$

Onde,

θ = ângulo de incidência,

λ = comprimento de onda da radiação,

d = distancia entre os planos inter-reticulares.

Essa técnica foi utilizada para a identificação das estruturas de óxidos formados. As análises foram feitas no equipamento difratômetro Rigaku Multiflex 600 operando nas seguintes condições:

- Radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, com filtro de níquel);
- Intervalo de varredura: 2θ de 20° a 70° ;
- Velocidade de varredura: 2°min^{-1} .

4.3.4 Redução à Temperatura Programada (TPR)

O método de redução à temperatura programada é bastante utilizado na caracterização química de catalisadores, estando entre as três técnicas mais utilizadas. É empregado

para obter informações sobre a redutibilidade de espécies oxidadas e consiste na passagem de um gás redutor, normalmente H_2 diluído em um inerte, pelo catalisador com o aumento da temperatura de forma programada. A taxa de redução é medida de forma contínua pela composição de gás que sai do reator.

O perfil de TPR consiste em um ou uma série de picos que representam o processo de redução de um composto particular presente no composto. Esse perfil é obtido registrando o consumo de hidrogênio em função de cada temperatura. Os resultados podem fornecer informações sobre o estado de oxidação, interação entre metal óxido e o suporte, além de indicar formação de ligas em catalisadores bimetálicos e alguns parâmetros cinéticos.

Para as análises de TPR-H₂ utilizou-se o equipamento Micromeritics AutoChem II 29. A amostra foi colocada em um reator tubular em U, o qual foi colocado no forno com taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹ sob fluxo gasoso de 5% H₂/N₂. O experimento teve início à temperatura ambiente e terminou ao atingir 1000°C. A análise foi realizada nas mesmas condições para todas as amostras de catalisadores.

4.3.5 Área Superficial Específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

O método utilizado para calcular a área superficial específica das amostras foi o modelo proposto em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller, conhecido como método BET, que leva em consideração a formação de múltiplas camadas de moléculas de nitrogênio na superfície do material. O cálculo da área baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido em várias pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido (-195,8°C).

A área superficial dos catalisadores investigados nesse trabalho foi obtida em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico por 2h a 200°C e em seguida resfriadas a -195,8°C.

4.3.6 Fluorescência de Raio X (FRX)

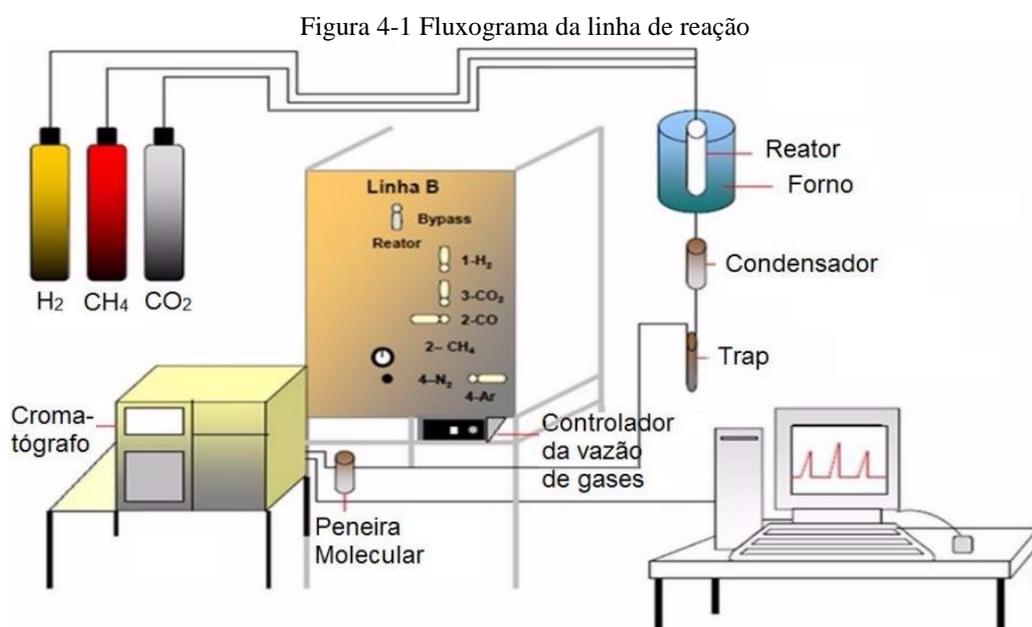
A análise química por fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes na amostra (qualitativamente e semi-quantitativamente) determinando a proporção em que cada elemento se encontra presente na amostra, apresentando a vantagem do baixo custo operacional. A técnica baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

As análises de FRX foram realizadas em um equipamento Energy Dispersive XRay Spectrometer, modelo Ray Ny EDX-720, da Shimadzu, no Laboratório de

Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar.

4.4 ENSAIOS CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram feitos na linha de reação 5, do laboratório de reatores do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFSCar, cujo esquema é apresentado na Figura 4-1.



Fonte: Ramon (2016)

A linha é composta pelos gases utilizados nas reações (CO_2 , CH_4), e o gás hidrogênio (H_2) utilizado na ativação do catalisador, um controlador de vazão de gases (MKS Instruments, modelo 247, com 4 canais), um forno e um reator tubular de leito fixo constituído de quartzo, contendo lã de quartzo como suporte do leito catalítico, um condensador e um trap, um filtro de peneira molecular e um cromatógrafo (VARIAN 450-GC).

Para a realização dos ensaios, foram utilizados 50 mg do catalisador numa granulometria inferior a 60 Mesh. Antes de iniciar a reação, as vazões de cada um dos componentes puros (CO_2 e CH_4) foram ajustadas a 30mL/min, e após juntar as duas correntes, totalizando 60mL/min foram realizadas as corridas em branco, que é a passagem da corrente gasosa pelo by-pass, direcionando-a diretamente ao cromatógrafo a fim de obter a resposta do mesmo para essa alimentação de gases.

Após o término do ensaio em branco foi realizada a redução do material em atmosfera de hidrogênio a uma vazão de 20mL/min com rampa de aquecimento de 10°/min, saindo da temperatura ambiente até atingir 900°C. Essa temperatura foi mantida constante durante 1h, com o fluxo constante do gás redutor.

4.4.1 Ensaio catalítico com patamares de temperatura

Com objetivo de analisar o comportamento dos catalisadores a diferentes temperaturas, foram realizados ensaios catalíticos com cada um deles em diferentes patamares de temperatura.

Após o término do tempo de redução, fechou-se a válvula no fim do reator, pressurizou até 0,1 bar e fechou-se a válvula de entrada de gás para o reator. Após o fechamento do reator pressurizado, passou-se a corrente de gases para o “by-pass” e substituiu-se o hidrogênio pelos gases de alimentação da reação. Ajustou-se o controlador de temperatura em 500°C. Após a estabilização do fluxo dos gases e ajuste da temperatura, abriram-se as válvulas do reator e direcionou-se o fluxo para o reator, iniciando-se a reação.

Os ensaios foram realizados sob pressão atmosférica, iniciando à temperatura de 500°C e terminando a 800°C, com intervalo de 50°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Em cada temperatura foram enviadas ao cromatógrafo 4 alíquotas de gases para serem analisados.

As conversões de CH₄ e CO₂ e os rendimentos a CO e H₂ foram calculados segundo as equações 15,16, 17,18, respectivamente.

$$\%X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4 o} - F_{CH_4}}{F_{CH_4 o}} \times 100\% \quad (15)$$

$$\%X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2 o} - F_{CO_2}}{F_{CO_2 o}} \times 100\% \quad (16)$$

$$\%R_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4 o} + F_{CO_2 o}} \times 100\% \quad (17)$$

$$\%R_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CH_4 o}} \times 0,5 \times 100\% \quad (18)$$

A razão H₂/CO foi calculada segundo a equação 19:

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{F_{H_2}}{F_{CO}} \quad (19)$$

Onde:

$F_{CH_4_0}$ = vazão molar de CH_4 que entra no reator;

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

$F_{CO_2_0}$ = vazão molar de CO_2 que entra no reator;

F_{CO_2} = vazão molar de CH_4 que sai do reator;

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

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

4.4.2 Ensaios de estabilidade

Com o objetivo de avaliar a estabilidade dos catalisadores, as amostras com resultados significativos nos ensaios em patamares de temperatura foram submetidas a ensaios em temperatura constante por uma duração de 8 horas.

Os ensaios foram realizados a pressão atmosférica, para as amostras $PrCo_{0,5}Ni_{0,5}O_3$, $PrCo_{0,3}Ni_{0,7}O_3$ e $PrCo_{0,1}Ni_{0,9}O_3$ na temperatura de $750^\circ C$ durante 8 horas. O procedimento experimental foi idêntico ao realizado nos ensaios catalíticos em patamares de temperatura, onde as perovskitas foram submetidas a um fluxo de 20 mL/min de H_2 , em uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ a uma atmosfera de H_2 da temperatura ambiente até $900^\circ C$ e ao atingir essa temperatura permaneceu reduzindo por uma hora. Após esse período 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 $750^\circ C$ e as vazões dos gases de alimentação acertados a 30mL/min de CO_2 e 30mL/min de CH_4 . Ao estabilizar os gases, as válvulas foram abertas para envio dos reagentes ao reator.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

5.1.1 Fator de tolerância (*t*)

A Tabela 5-1 apresenta o fator de tolerância para todas as amostras sintetizadas.

Tabela 5-1 Fator de tolerância para a formação da perovskita.

Amostra	Fator de tolerância
PrCoO₃	0,921
PrCo_{0,7}Ni_{0,3}O₃	0,918
PrCo_{0,5}Ni_{0,5}O₃	0,917
PrCo_{0,3}Ni_{0,7}O₃	0,916
PrCo_{0,1}Ni_{0,9}O₃	0,914

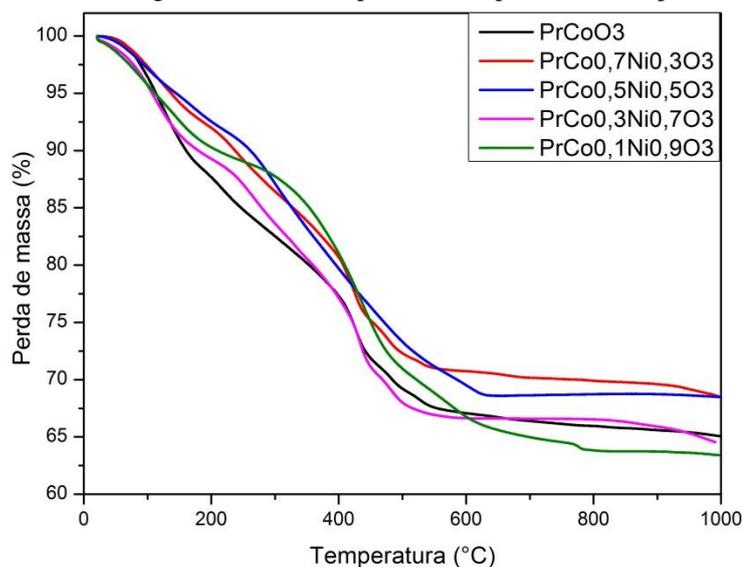
Fonte: Arquivo Pessoal.

Conforme mostrado na tabela, todas as amostras apresentam fator de tolerância dentro da faixa de formação da estrutura perovskita, indicando que podem formar a estrutura cristalina desejada.

5.1.2 Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise TermoDiferencial (ATD)

As análises termogravimétricas e termo diferenciais foram realizadas com os precursores dos catalisadores a fim de identificar as temperaturas em que ocorrem transformações físicas e químicas durante a etapa de calcinação. As curvas de perda de massa x Temperatura de todas as amostras precursoras da estrutura do tipo perovskita estão apresentadas na Figura 5-1.

Figura 5-1 Termograma ATG x Temperatura dos precursores de perovskita

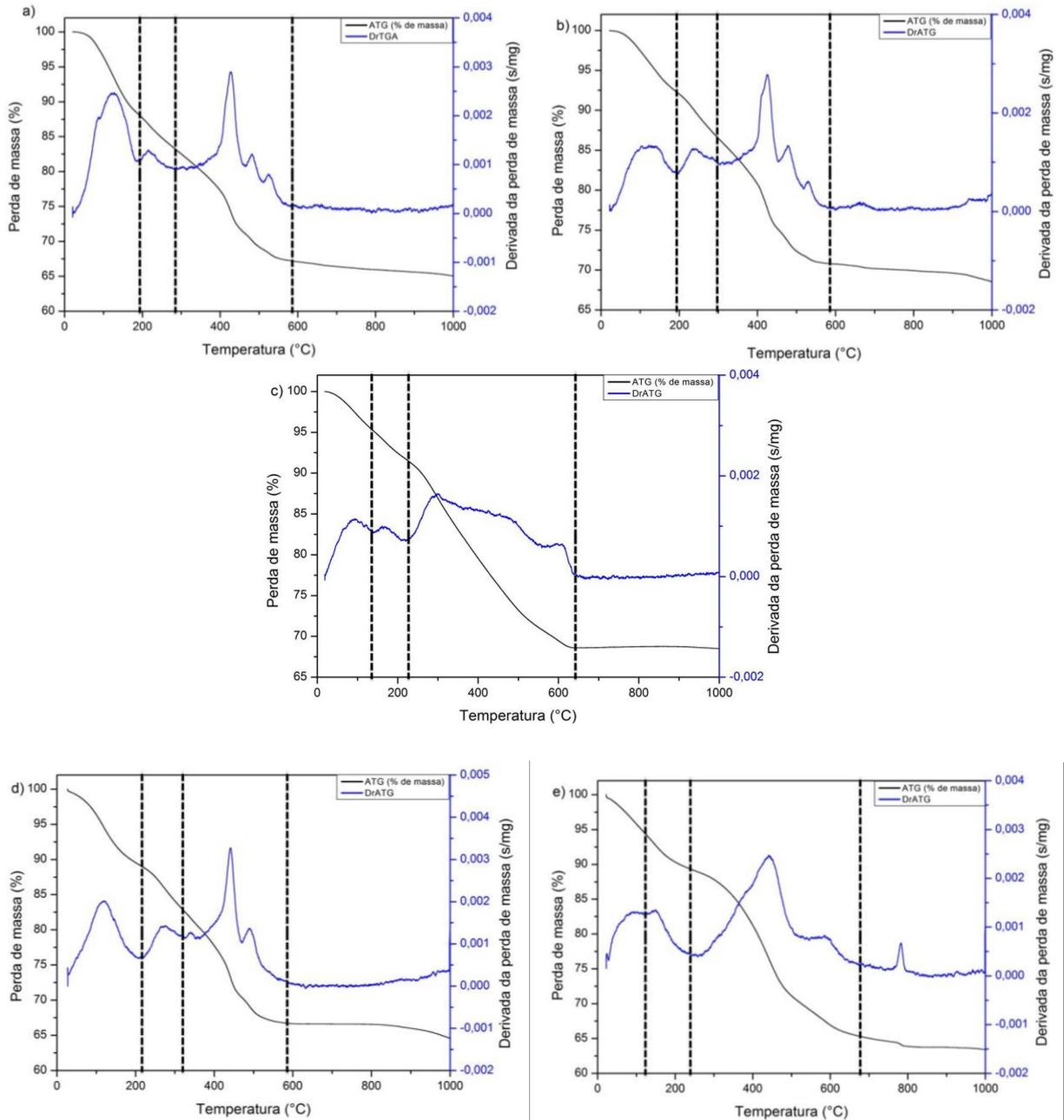


Fonte: Arquivo Pessoal.

Observa-se na Figura 5-1 uma perda de massa média de 32% em relação à massa inicial, observando-se um aumento gradativo na perda de massa com o aumento de teor de níquel nos precursores de perovskitas que continham níquel, onde o precursor com fração de níquel igual a 0,3 apresentou uma perda de 30,43% e a fração de níquel igual a 0,9 uma perda de 34,05%. As amostras apresentaram perdas de massa significativas até aproximadamente 600°C, começando assim a reação de rearranjo estrutural para formar a perovskita.

A Figura 5-2 mostra os termogramas de ATG e D-ATG dos precursores $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. É possível observar 4 diferentes acontecimentos: (i) $\approx 25^\circ\text{C}$ a $\approx 200^\circ\text{C}$, (ii) $\approx 200^\circ\text{C}$ à $\approx 300^\circ\text{C}$ e (iii) $\approx 300^\circ\text{C}$ à $\approx 600^\circ\text{C}$ (iv) $\approx 600^\circ\text{C}$ à 1000°C . A primeira etapa sugere que a perda de massa está relacionada à desidratação do material onde é observada uma perda de massa média de 10%. A segunda e terceira etapas estão relacionadas ao processo de decarbonização do cobalto, níquel e praseodímio, respectivamente, onde é liberado todo carbonato presente nos precursores, saindo em forma de CO_2 , sugerindo a formação dos óxidos intermediários. Nessas duas etapas é observada uma perda de massa entre 20% a 25% entre as amostras. Na última etapa ocorre uma estabilização na perda de massa, finalizando assim as transformações físicas do material. Esses dados concordam com Babou-Kammoe e colaboradores (2011), Abdullah e colaboradores (2012) e Li e colaboradores (2016) e são confirmados pelas Figura 5-4, Figura 5-5 e Figura 5-6.

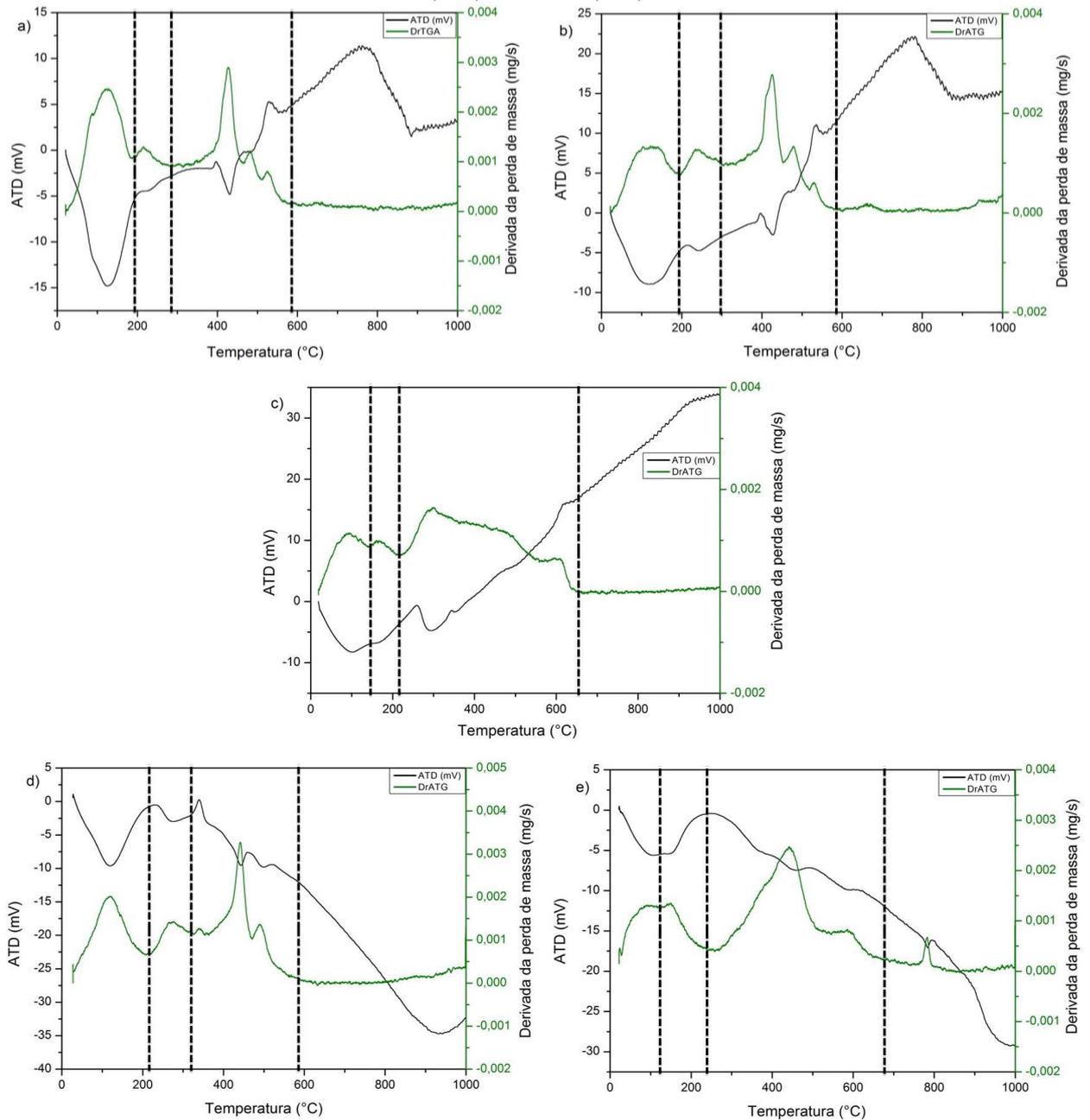
Figura 5-2 Termogramas de perda de massa e D-ATG dos precursores: a) PrCoO_3 b) $\text{PrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ c) $\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ d) $\text{PrCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$ e) $\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A fim de investigar as transformações químicas ocorridas nos precursores das perovskita sintetizadas, termogramas de ATD e DrATG foram plotados na Figura 5-3. Ao analisar as reações ocorridas a baixas temperaturas, observa-se que as reações de perda de massa nas etapas (i) e (ii) são endotérmicas, uma vez que a amostra absorve energia do meio para a liberação dos compostos gasosos (LIMA, 2009). A etapa (iii) é caracterizada por uma etapa exotérmica, seguida de duas endotérmicas e finalizada por uma etapa exotérmicas, todas características da decarbonização do praseodímio, confirmada pela Figura 5-4.

Figura 5-3 Termogramas de ATD e D-ATG dos precursores: a) PrCoO_3 b) $\text{PrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ c) $\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ d) $\text{PrCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$ e) $\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$.

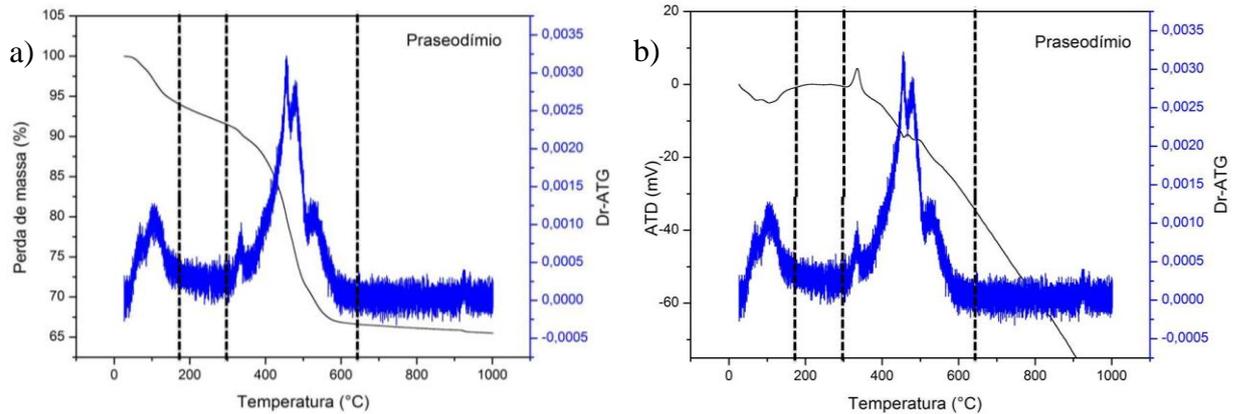


Fonte: Arquivo Pessoal.

A amostra $\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$ apresenta um pico de perda de massa endotérmica a temperatura de aproximadamente 800°C , que é atribuído a algum vestígio carbonato de sódio que não saiu na etapa de lavagem, comprovado pela Figura 5-7. Segundo Lacorre *et.al* (1991) e Tomeš *et.al* (2011) a formação do cristal perovskita ocorre acima de 700°C . Nessa faixa (700°C a 1000°C) observa-se a ausência de picos que indicam alguma perda de massa ou que indique a ocorrência de uma transformação endotérmica ou exotérmica no material, concordando com resultados encontrados por Khalil *et. al.* (2016).

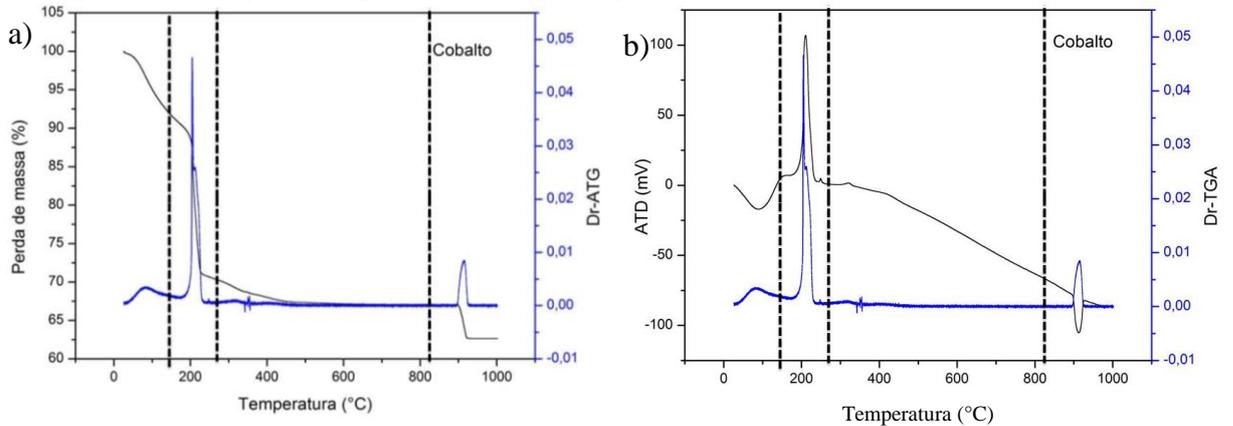
Como as amostras apresentaram perda de massa até a temperatura de aproximadamente 550°C, estabeleceu-se a calcinação dividida em 2 etapas com intuito de aumentar a eficiência deste processo. A primeira etapa a 550°C para a perda de massa e formação dos óxidos e a segunda para o rearranjo cristalino do material e formação a perovskita a uma temperatura de 900°C, em conformidade com autores como Lima (2008), Tomeš *et. al.* (2011) Lemos (2013).

Figura 5-4 Termogramas do precursor de praseodímio a) perda de massa x Dr-ATG e b) ATD x Dr-ATG .



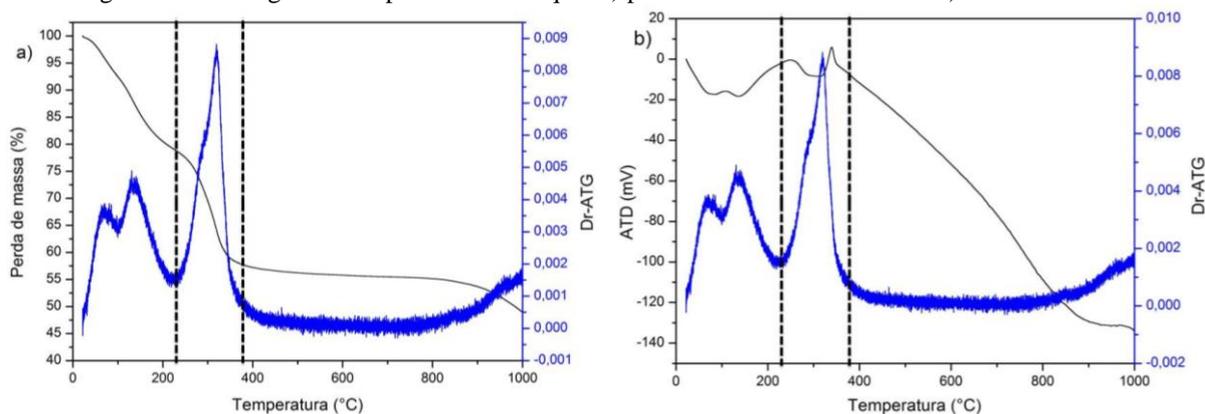
Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 5-5 Termogramas do precursor de cobalto a) perda de massa x Dr-ATG e b) ATD x Dr-ATG .



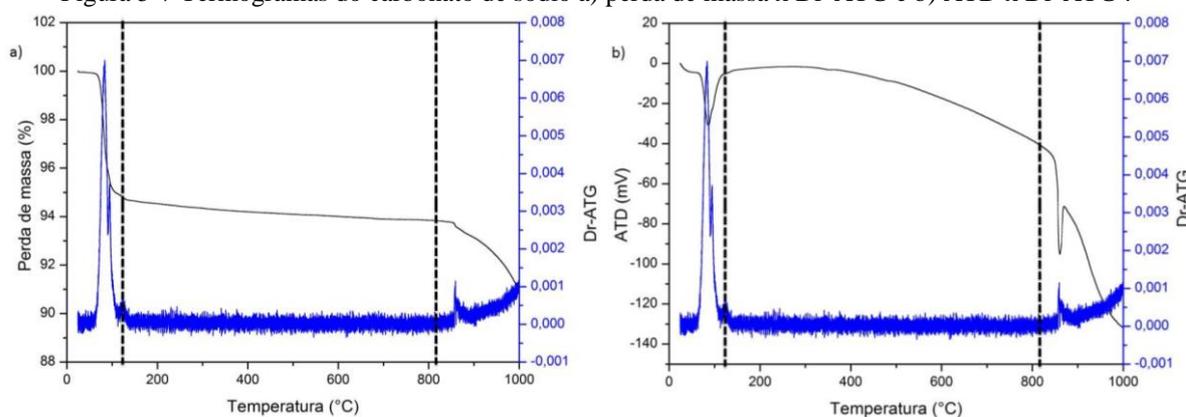
Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 5-6 Termogramas do precursor de níquel a) perda de massa x Dr-ATG e b) ATD x Dr-ATG .



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 5-7 Termogramas do carbonato de sódio a) perda de massa x Dr-ATG e b) ATD x Dr-ATG .

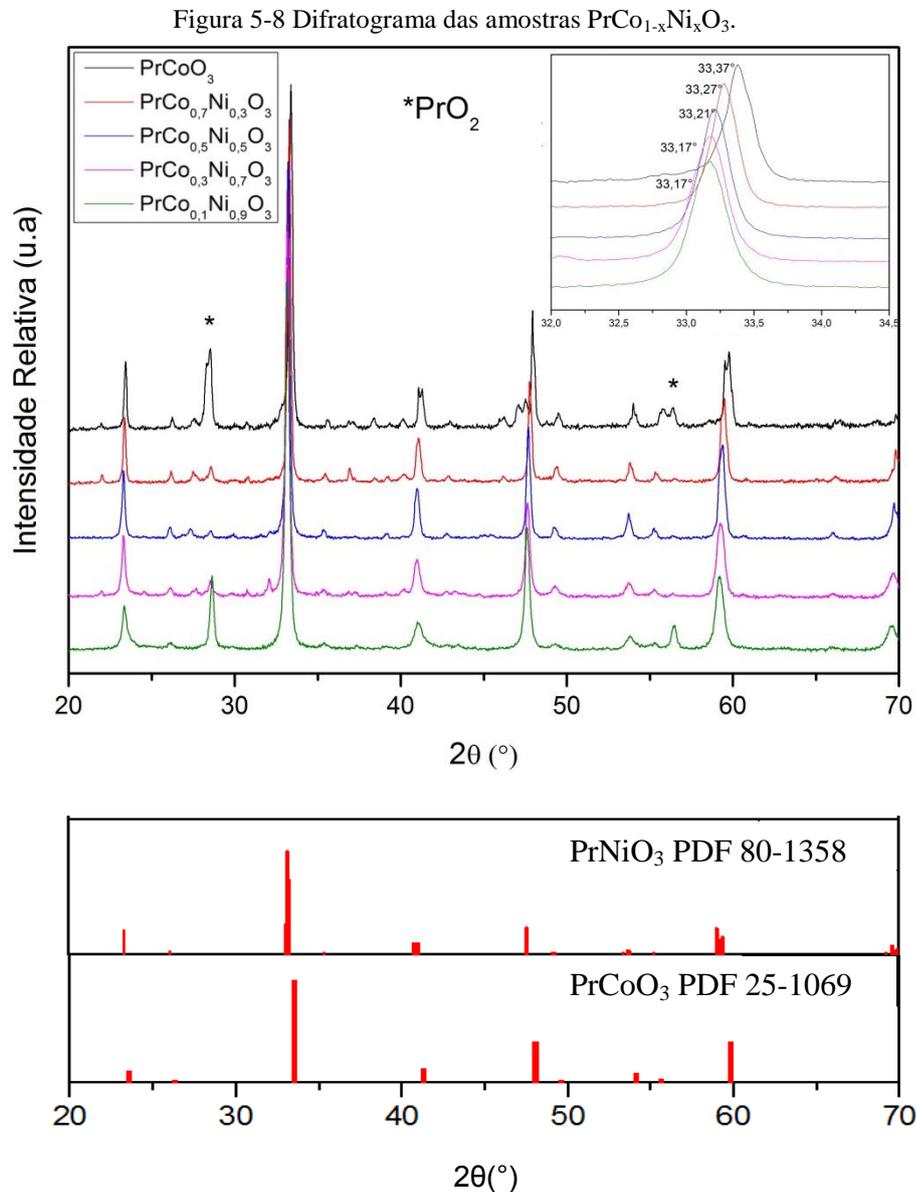


Fonte: Arquivo Pessoal.

5.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ com x entre 0 e 0,9, com varredura de $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$, são apresentados na Figura 5-8 . Nota-se que as amostras apresentaram os picos característicos de perovskita em $2\theta = \sim 23, 33, 41, 47$ e 59 (PDF 25-1069; 80-1358 e TOMEŠ *et.al.* 2011) , confirmando que as condições de calcinação foram suficientes para formar a estrutura de perovskita em todas as amostras. Todas apresentaram uma pequena segregação de fases, formando o óxido de praseodímio (PrO_2 PDF 75-0152) juntamente com a perovskita e com uma intensidade maior de segregação nas extremidades, ou seja, em $x=0$ e 0,9. Isso indica a existência de estabilidade entre o níquel e o cobalto em equivalência para a formação da perovskita utilizando o cátion do praseodímio à temperatura de calcinação a 800°C . Segundo Tomeš *et.al* (2011) partículas finas de $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ são

obtidos pela decomposição térmica a partir de 800°C, mas os óxidos de perovskita se formam sem segregação de fases apenas a partir de 1000°C, justificando a segregação de fases nesses compostos.



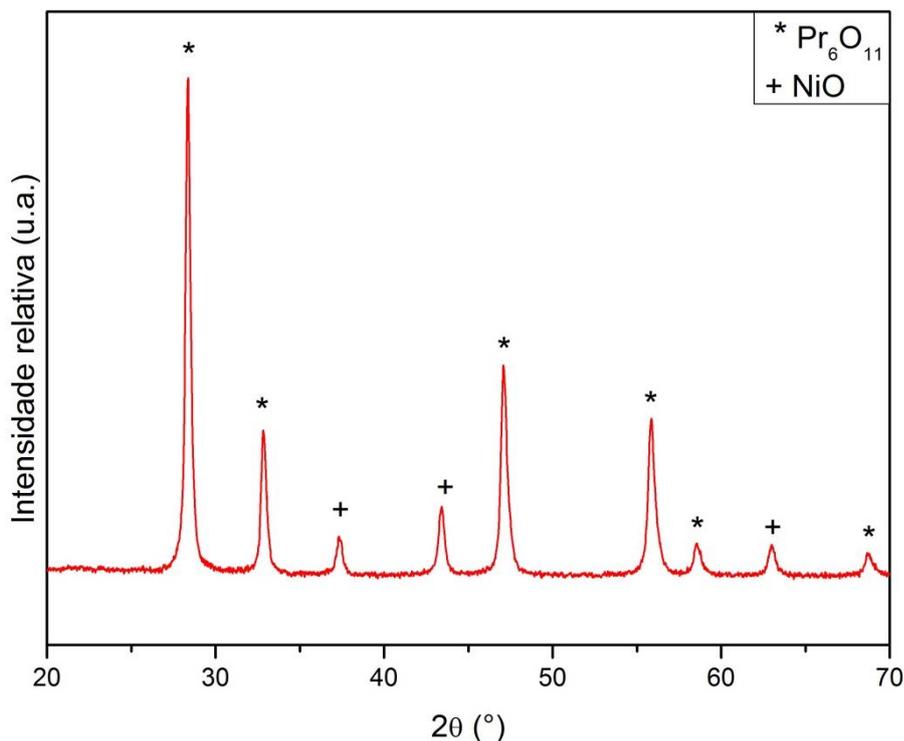
Fonte: Arquivo Pessoal.

É observada uma mudança sutil de posição dos picos, que se movem para posições angulares menores à medida que o teor de níquel aumenta nas amostras, também observado por Tomeš *et.al* (2011). Segundo Ren e colaboradores (2004) e Valderrama e colaboradores (2008), isso ocorre devido ao raio atômico do íon níquel ($\text{Ni}^{3+} = 0,0560\text{nm}$) ser ligeiramente maior que o do íon cobalto ($\text{Co}^{3+} = 0,0545\text{nm}$) (SHANNON, 1976). Ao aumentar o teor de níquel presente na perovskita aumenta-se a distância interplanar

ocasionando a expansão da cela unitária nas amostras com níquel, que segundo a lei/equação de Bragg gera uma diminuição no ângulo 2θ .

O padrão de DRX da amostra PrCoO_3 (PDF 25-1069) indica que este apresenta estrutura cúbica cristalina, concordando com o encontrado por Koponen *et al.* (2006). Entretanto, as amostras $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ com x variando de 0,3 a 0,9, (PDF 82-2423) em sua composição apresentam uma estrutura cristalina ortorrômbica, concordando com o encontrado por Lacorre e *et al.* (1991) e Tomeš *et al.* (2011).

Figura 5-9 Difratoograma do material obtido na síntese da perovskita PrNiO_3 .



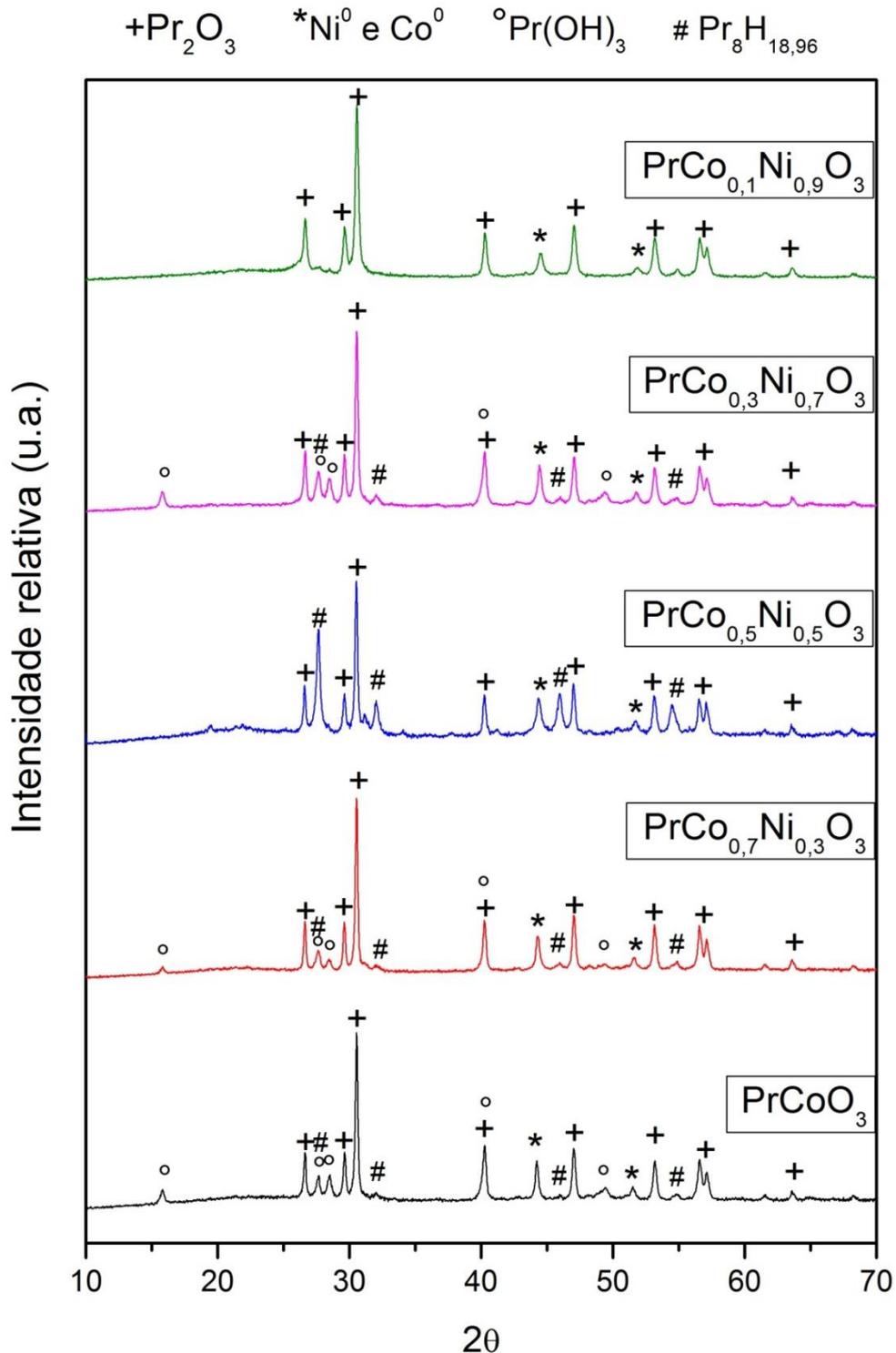
Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 5-9 apresenta o difratograma do composto obtido na síntese do material sem a presença de cobalto. Observa-se que não houve a formação da estrutura cristalina perovskita, apresentando apenas os picos característicos dos óxidos de níquel (NiO , PDF 22-1189) e de praseodímio (Pr_6O_{11} , PDF), atestando que as condições de calcinação não foram suficientes para a formação da fase perovskita. Demazeau *et al.* (1971) e Lacorre *et al.* (1991) verificaram que a reação sólido-sólido para a formação estrutura perovskita LnNiO_3 , onde $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$ e Tb necessita de uma elevada pressão em atmosfera de oxigênio e que na ausência dessas condições são formados apenas as fases óxidas segregadas.

Resultados de análises de DRX das amostras após a reação são apresentados na Figura 5-10. Constata-se que durante o processo de redução todas as amostras romperam a estrutura perovskita, gerando óxido de praseodímio (Pr_2O_3 – PDF 06-0410) juntamente com

os metais níquel e cobalto metálicos (PDF 01-1260 e PDF 15-0806, respectivamente), confirmando o que Enchachahed *et. al.* (apud SANTOS, 2011) reportaram: após o processo de redução da estrutura perovskita, o material assume a forma de um suporte óxido AO_x e o metal ativo assume a forma metálica (B^0), dispersando-se sobre o suporte.

Figura 5-10 Difratogramas dos catalisadores após a RSM.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Além dessas fases cristalinas, foi observado nas amostras a formação dos compostos hidróxido de praseodímio ($\text{Pr}(\text{OH})_3$ PDF 45-0086) e hidreto de praseodímio ($\text{Pr}_3\text{H}_{18,96}$ PDF 32-0877). A amostra $\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$ não apresentou os picos característicos dos hidreto e hidróxido de praseodímio, indicando apenas a presença do óxido de praseodímio e de níquel e cobalto na forma metálica.

As amostras calcinadas apresentam estrutura cristalina de perovskita, já as amostras após a reação de reforma seca do metano são constituídas por óxido, hidreto e hidróxido de praseodímio e metais reduzidos. Apresenta-se na Tabela 5-2 os valores de tamanho médio dos cristalitos para as perovskitas e para o óxido de praseodímio (após a redução do material).

Tabela 5-2 Tamanho médio dos cristalitos.

Amostra	Calcinada (nm)	Pós RSM (nm)
PrCoO_3	51	38
$\text{PrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$	47	38
$\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$	41	35
$\text{PrCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$	35	34
$\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$	27	28

Fonte: Arquivo pessoal.

Nota-se que as amostras de óxido tipo perovskita apenas calcinadas seguem uma tendência em relação ao tamanho médio do cristalino, de tal forma que com o aumento do teor de níquel no material, diminui-se o tamanho médio do cristalino, concordando com os resultados apresentados por Abu-zied *et. al.*(2014).

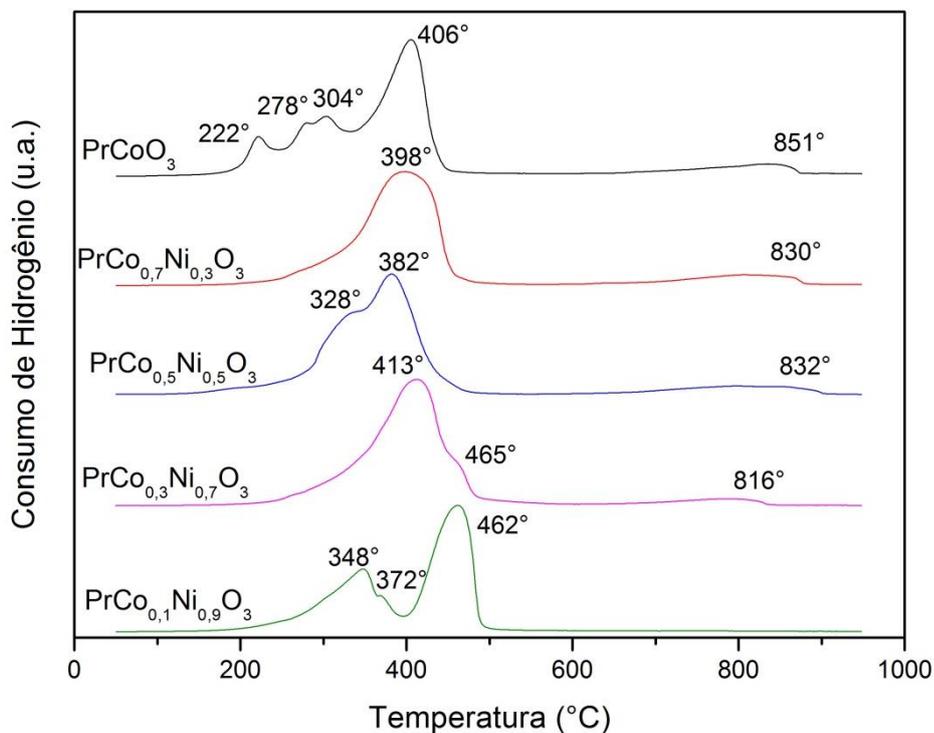
As amostras do óxido após a reforma seca, apresentaram os tamanhos dos cristalitos muito próximos (34 – 38 nm), mas mantendo a tendência, de forma menos expressiva, de diminuir o tamanho do cristalito a medida que aumenta o teor de níquel, exceto a amostra $\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$ (28nm). Ao analisarmos os materiais formados pela difratograma (Figura 5-10), percebemos que todas as outras amostras formam hidróxidos e hidretos, o que pode estar relacionado a coalescência dessas amostras.

5.1.4 Redução à Temperatura Programada (TPR)

A análise de redução à temperatura programada permite encontrar a temperatura de redução dos metais presentes nas amostras. A Figura 5-11 apresenta o perfil de TPR das amostras de perovskitas. Estas apresentam perfis semelhantes de redução consistindo em um conjunto de picos entre 300°- 400°C e um pico na região dos 830°C.

A amostra PrCoO_3 (Figura 5-11) apresenta o pico de maior consumo de hidrogênio a 406°C e um pico alargado na temperatura de 304°C, com uma cauda voltada para temperaturas mais baixas de redução, conforme encontrado no trabalho Lago *et. al.* (1996). Segundo Megarajan e colaboradores (2015) sugerem que o processo de redução de Co^{3+} para Co^{2+} ocorre dentro da faixa de $\approx 250^\circ\text{-}430^\circ\text{C}$, enquanto que o processo de redução do Co^{2+} para cobalto metálico ocorre entre $\approx 300^\circ\text{-}500^\circ\text{C}$. Portanto, a primeira faixa em $\approx 300^\circ\text{C}$ corresponde à redução $\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$, formando a estrutura $\text{PrCoO}_{2,5}$ e o segundo passo é referente à redução $\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}^0$, onde o cobalto metálico apresenta-se suportado sobre o óxido de praseodímio (Co^0/PrO_2) (LAGO *et. al.*,1996; KOPONEN *et. al.*,2006; MEGARAJAN *et. al.*,2015).

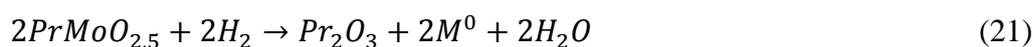
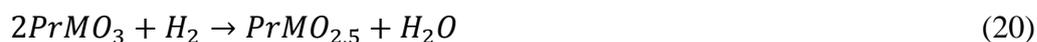
Figura 5-11 Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A amostra $\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$ apresentou dois picos de redução, o primeiro a 348°C acompanhado de um ombro a 372°C e um segundo pico bem definido a 462°C . Estudos atribuem o primeiro à reação de redução do Ni^{3+} a Ni^{2+} formando o intermediário $\text{PrNiO}_{2,5}$. O segundo pico é atribuído à redução do Ni^{2+} para Ni^0 , chegando à estrutura final com o níquel metálico sobre o óxido de prasodímio (LIN; WANG; CHIEN, 2013; YANG *et. al.*, 2015; TOUAHRA *et. al.*, 2016). Uma vez que os picos de redução do cobalto estão dentro da mesma faixa de temperatura de redução do níquel, o pouco cobalto presente nessa estrutura provavelmente se reduz juntamente com o níquel.

As equações 20 e 21 apresentam as reações químicas de redução da perovskita para a formação do metal em sua forma ativa (M^0) (LAGO *et. al.* 1996; VALDERRAMA *et. al.*, 2008).



Onde M é o metal ativo, podendo ser o cobalto, o níquel ou ambos nas devidas proporções do material.

As amostras com x entre 0,3 e 0,7 apresentam tendência a ter um único pico de redução, próximo a 400°C , onde os materiais com $x=0,5$ e $0,7$ apresentam um pequeno ombro, mas sem distinguir claramente um pico de redução, podendo indicar que as partículas de níquel e cobalto estão interagindo fortemente com a estrutura, de forma que não se consegue discriminar as temperaturas de redução de cada um dos metais. Observa-se também que ao se aproximar da equivalência níquel/cobalto, existe uma tendência de deslocamento desse pico para a esquerda, indicando que essa interação tende a diminuir a temperatura de redução dos metais Ni e Co.

Constata-se que as amostras que apresentam os passos de redução melhor definidos são PrCoO_3 e $\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$, que são as que apresentaram uma quantidade maior de óxido de prasodímio segregado (segundo o DRX), indicando a facilidade de mobilidade do H_2 na estrutura, facilitando assim a redução dessas amostras.

Outro pico de redução claramente observado é aquele entre $816^\circ - 851^\circ\text{C}$, que apresenta tendência de se deslocar para valores mais baixos quando se diminui a concentração de cobalto, desaparecendo na amostra com 90% de níquel em sua estrutura. Esse pico pode ser resultado de forte interação de níquel e cobalto com a estrutura cristalina da perovskita,

indicando a necessidade de uma temperatura mais elevada para uma maior redução dos metais ativos, concordando com os trabalhos de Ruckenstein e Hu (1996) e Guo e colaboradores (2003). Esses autores observaram que a perovskita necessita de uma temperatura mais alta para reduzir, uma vez que realizaram testes de redução a 500°C em seguida análises de DRX, e perceberam que havia a predominância de perovskita, juntamente com óxido de lantânio (La_2O_3) e o metal em fase metálica (Ni^0 e Co^0), mas ao reduzir à 800°C observaram que os DRX apresentaram apenas o metal reduzido (Ni^0 e Co^0) sobre o óxido de terra rara (Ln_2O_3), inexistindo a estrutura perovskita.

Tabela 5-3 Consumo de hidrogênio e redutibilidade dos metais cobalto e níquel

Amostra	H₂ consumido ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	Redutibilidade dos metais Co e Ni (%)
PrCoO₃	-	-
PrCo_{0,7}Ni_{0,3}O₃	4,8	49,8
PrCo_{0,5}Ni_{0,5}O₃	5,1	75,4
PrCo_{0,3}Ni_{0,7}O₃	4,5	58,2
PrCo_{0,1}Ni_{0,9}O₃	4,6	62,5

Fonte: Arquivo Pessoal.

A Tabela 5-3 mostra o consumo de hidrogênio por grama de catalisador e a redutibilidade dos metais Co e Ni para cada amostra. Devido às características de redução do níquel e cobalto serem muito parecidas quando inseridos em uma mesma rede cristalina, não houve possibilidade de observar a redução dos metais de maneira separada e, portanto, fez-se o cálculo dos teores de metais reduzidos sem diferenciar cobalto e níquel.

Observa-se que o consumo de hidrogênio entre as amostras é praticamente o mesmo, com redução, em uma média, de aproximadamente 60% dos metais presentes nas amostras.

A amostra $\text{PrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ apresentou uma quantidade de metais reduzidos consideravelmente inferior à das outras amostras. Isso pode ter ocorrido porque a redução dos metais de valência 3+ para 2+ foi muito baixa, apenas 50% dos metais reduziram nessa etapa, limitando assim redução para M^0 . A amostra que apresentou maior redutibilidade dos metais foi a $\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, com redução de 75,4% dos metais presentes em sua estrutura. Esse perfil de redução pode estar associado à área superficial da amostra, uma vez que a redução

dos metais presentes no material aumenta à medida que aumenta o valor desta variável (apresentado posteriormente).

5.1.5 Área Superficial Específica pelo método de BET

A Tabela 5-4 apresenta os dados de área superficial específica calculados pelo método de BET. O material que apresentou maior área específica foi o $\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ ($5,3\text{m}^2/\text{g}$), e o que apresentou menor área específica foi o PrCoO_3 ($0,7\text{m}^2/\text{g}$).

Segundo Lima (2009) os baixos valores de áreas específicas se dão devido à elevada temperatura de calcinação no qual são submetidas às amostras para a formação da estrutura perovskita, sendo uma característica comum dos materiais com essa estrutura cristalina. Peña e Fierro (2001) afirmam que as diferentes metodologias de preparo de perovskitas, como solvotérmico, coprecipitação, processos utilizando ácido cítrico ou etilenoglicol, por lidarem com uma decomposição térmica a temperaturas superiores a 700°C geram áreas superficiais inferiores a $10\text{m}^2/\text{g}$ devido à impossibilidade de se obter alta porosidade nessas temperaturas.

Tabela 5-4 Área superficial específica das estruturas perovskitas

Amostra	Área Superficial m^2/g
PrCoO_3	0,7
$\text{PrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$	1,1
$\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$	5,3
$\text{PrCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$	1,5
$\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$	3,1

Fonte: Arquivo Pessoal.

Nesse trabalho foram observadas áreas específicas inferiores a $5,5\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$, concordando com vários trabalhos da literatura, que apresentam perovskitas com áreas superficiais inferiores a $5\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ (LAGO *et. al.*, 1996; PEÑA; FIERRO, 2001; KOPONEN *et. al.*, 2006; VALDERRAMA *et. al.*, 2008; LIMA, 2009; TONIOLO, 2010), sendo que Valderrama e colaboradores (2008), estudaram a perovskita $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ sintetizada pelo método sol-gel, que garante maior área superficial, e encontraram também uma grande

amplitude em suas áreas superficiais. Entretanto, não observaram uma tendência de correlação entre a concentração dos metais estudados e a área superficial encontrada.

Observa-se que a amostra PrCoO_3 , que possui a menor área superficial, tem sistema cúbico, que é mais organizado que o ortorrômbico (fase cristalina das demais amostras). As amostras $\text{PrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{PrCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$ apresentam sistema cristalino ortorrômbico. Estes compostos, com diferentes concentrações de Co e Ni, apresentam áreas superficiais bem parecidas. A amostra $\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, de maior área superficial e sistema ortorrômbico tem na sua composição concentrações equivalentes de Ni e Co, indicando uma relação entre a área superficial e a organização estrutural do sistema cristalino.

5.1.6 Fluorescência de Raio X

A Tabela 5-5 apresenta a composição nominal e real do material, os quais foram quantificados pela técnica de fluorescência de raios X. Todas as amostras apresentaram uma boa concordância com o valor nominal, mostrando que a metodologia utilizada para a síntese foi eficiente para a formação do material na estequiometria desejada.

Tabela 5-5 Composição do material, determinados por FRX.

Amostra	Praseodímio		Cobalto		Níquel	
	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real
PrCoO_3	1	1	1	1,1	-	-
$\text{PrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$	1	1	0,7	0,8	0,3	0,4
$\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$	1	1	0,5	0,5	0,5	0,6
$\text{PrCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$	1	1	0,3	0,3	0,7	0,8
$\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$	1	1	0,1	0,1	0,9	0,9

Fonte: Arquivo Pessoal.

A Tabela 5-6 apresenta a nomenclatura adotada nesse trabalho para os materiais, baseados em teores nominais, e a nomenclatura real de cada material, tendo em vista a concentração de cada metal, determinada pela análise de fluorescência de raios X.

Tabela 5-6 Nomenclatura dos óxidos mistos tipo perovskita baseada na composição determinado por FRX.

Estrutura	
Teórica	Real
PrCoO_3	$\text{Pr}_1\text{Co}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$
$\text{PrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$	$\text{Pr}_1\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$
$\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$	$\text{Pr}_1\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$
$\text{PrCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$	$\text{Pr}_1\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$
$\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$	$\text{Pr}_1\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_{3\pm\delta}$

Fonte: Arquivo Pessoal.

5.2 ENSAIOS CATALÍTICOS

5.2.1 Ensaios catalíticos com patamares de temperatura

As Figura 5-12 e Figura 5-13 apresentam as curvas de conversão de CO_2 e CH_4 , respectivamente. Observa-se que existe uma tendência de aumento de conversão na medida em que o teor de níquel é aumentado nos catalisadores, mostrando que o níquel é ativo para a RSM nas temperaturas estudadas, diferente do cobalto, que não apresentou atividade na faixa de temperatura estudada.

Ao analisarmos as curvas dos catalisadores $\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$ e $\text{PrCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$ (Figura 5-12 e Figura 5-13) nota-se que esses materiais apresentaram os melhores resultados de conversão, com valores muito próximos ao longo de todas as temperaturas estudadas, chegando a estarem praticamente sobrepostos nos pontos de 650°C , 750°C e 800°C , obtendo-se $X_{\text{CH}_4} = 61\%$ e $X_{\text{CO}_2} = 72,5\%$ para ambas amostras.

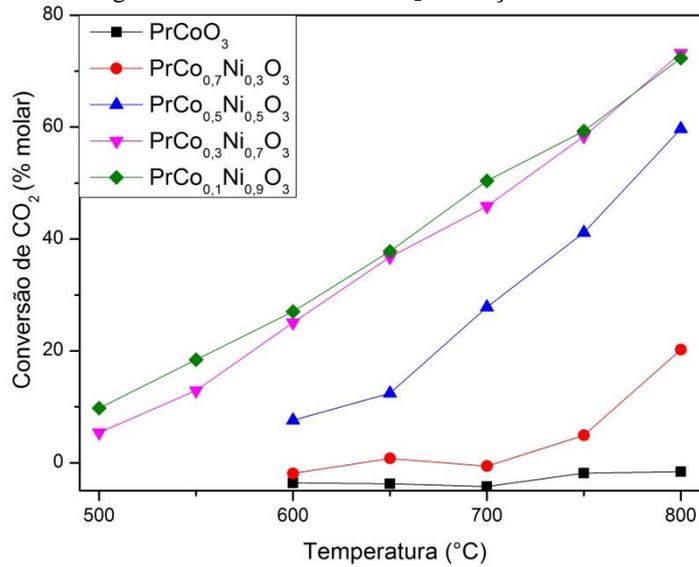
A amostra $\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ apresentou resultados de conversão intermediário, começando a reagir a partir de 650°C , atingindo conversões de $X_{\text{CH}_4} = 43,2\%$ e $X_{\text{CO}_2} = 60,0\%$ à temperatura máxima estudada.

A amostra PrCoO_3 não apresentou conversão de metano nem de dióxido de carbono na faixa de temperatura estudada, seguida da $\text{PrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ que começou a apresentar conversão a 750°C chegando a conversões de $X_{\text{CH}_4} = 10,8\%$ e $X_{\text{CO}_2} = 20,2\%$.

Os resultados indicam que somente o níquel é o metal ativo nessa reação, nas condições estudadas, confirmando o que foi observado por Guo e *et al.* (2003) que encontraram conversões do metano muito baixas ($>10\%$) utilizando LnCoO_3 e conversões

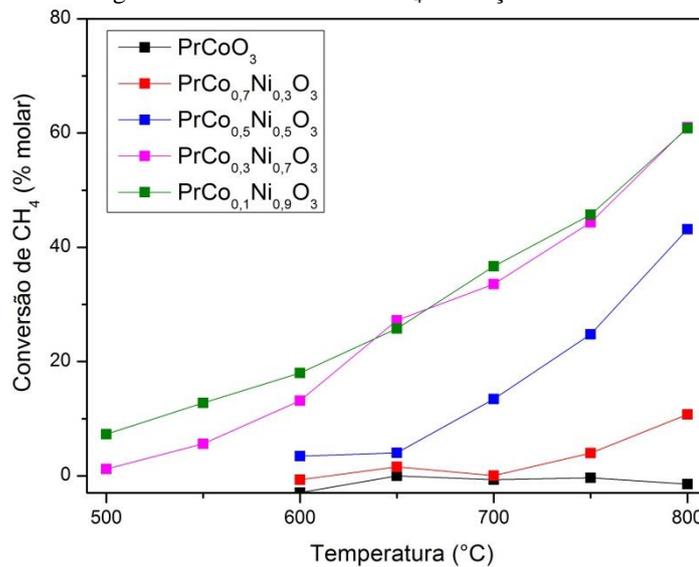
altas ($\approx 75\%$) para LnNiO_3 na reforma seca do metano, em uma reação a 700°C e Valderrama e *et al.* (2008), que não observaram conversão significativa com LnCoO_3 e com baixas concentrações de Ni^0 e notou alta conversão nos materiais ricos em Ni^0 .

Figura 5-12 Conversão de CO_2 na reação de RSM.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 5-13 Conversão de CH_4 na reação de RSM.

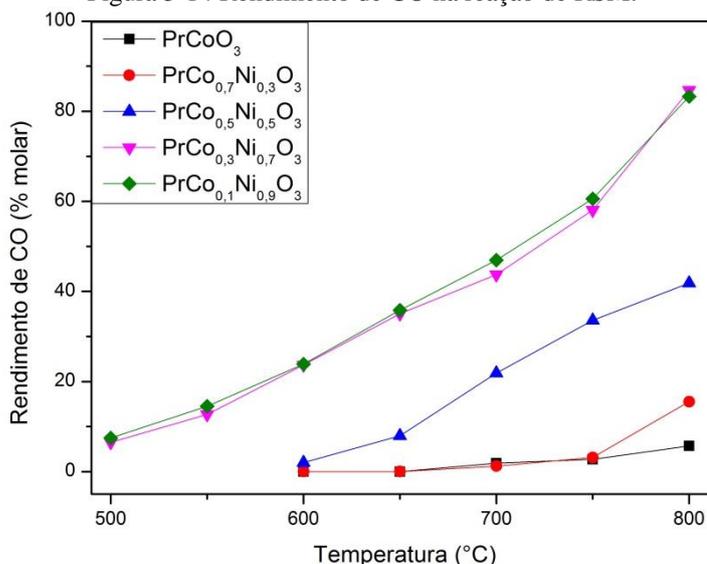


Fonte: Arquivo Pessoal.

As Figura 5-14 e Figura 5-15 apresentam os rendimentos aos produtos CO e H_2 . Observa-se que todas as amostras apresentaram um rendimento a CO maior que o rendimento a H_2 . As amostras $\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$ e $\text{PrCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$ apresentaram os melhores rendimentos a produtos, exibindo resultados similares para todas as temperaturas estudadas,

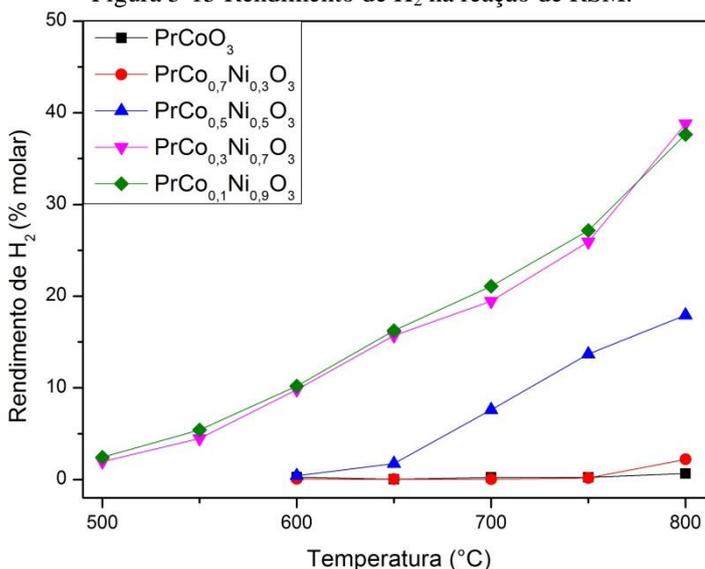
atingindo 84,7% de CO e 38,8% de hidrogênio. A amostra $\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ apresentou rendimentos intermediários para os patamares de temperatura, chegando a 41,8% para CO e 17,9% para H_2 . A amostra $\text{PrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ apresentou rendimento significativo apenas para o monóxido de carbono, atingindo 15,5%. A amostra sem níquel não apresentou conversão significativa.

Figura 5-14 Rendimento de CO na reação de RSM.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 5-15 Rendimento de H_2 na reação de RSM.

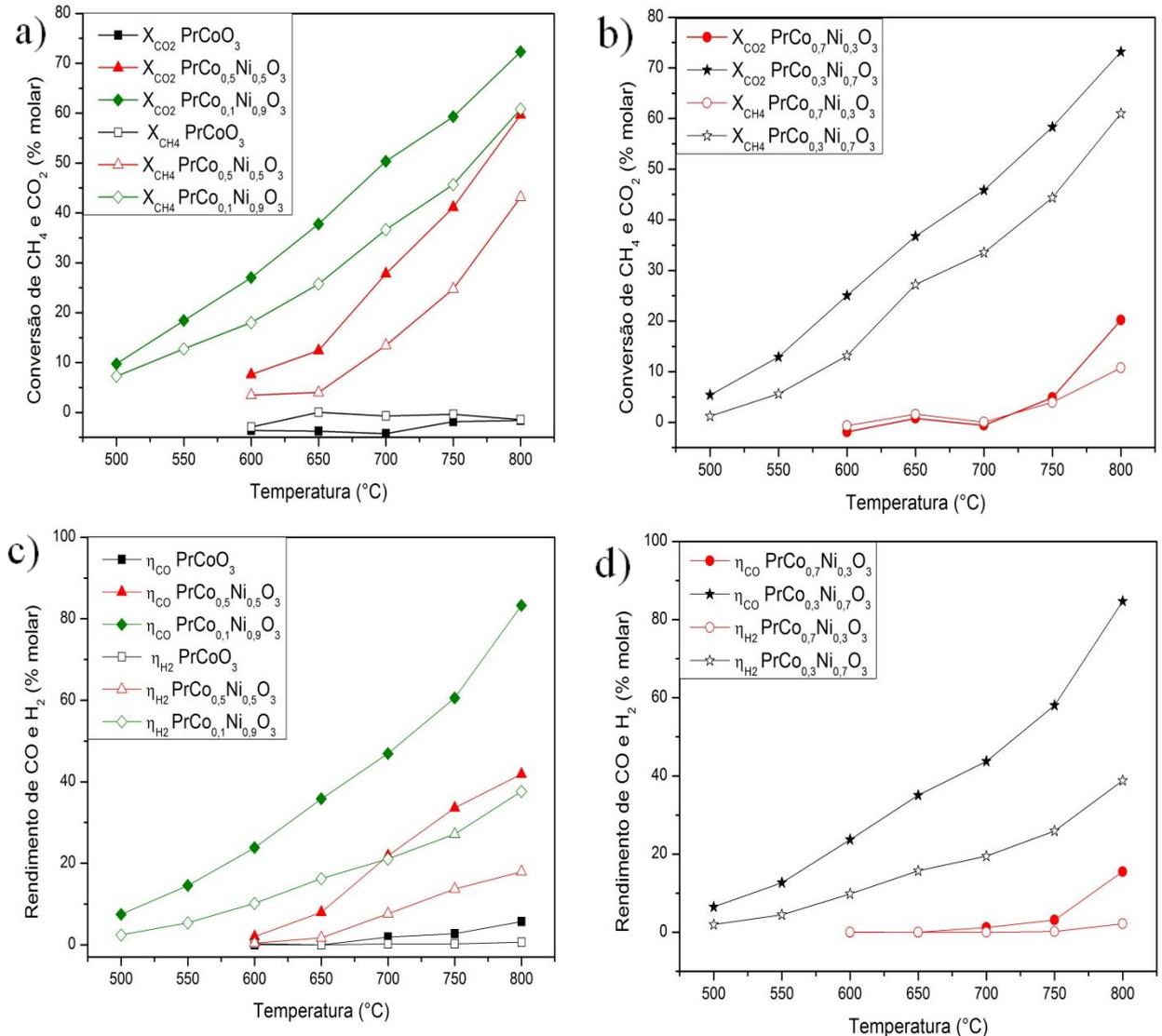


Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 5-16 mostra um comparativo das conversões de CH_4 e CO_2 e o rendimento a CO e H_2 para cada um dos catalisadores, onde podemos observar que em todos

os casos a conversão de CO_2 é superior à de CH_4 , assim como o rendimento de CO é superior ao de H_2 em todos os casos, indicando a ocorrência de reações paralelas além da reforma seca do metano (6).

Figura 5-16 Comparativo de conversão de CH_4 e CO_2 na reação de RSM para as amostras a) PrCoO_3 , $\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ e $\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$; e b) $\text{PrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{PrCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$; e comparativo de rendimento de CO e H_2 para as amostras c) PrCoO_3 , $\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ e $\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$; e d) $\text{PrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{PrCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$



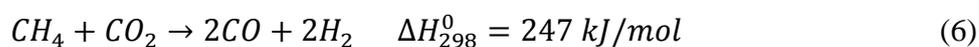
Fonte: Arquivo Pessoal.

A conversão de dióxido de carbono superior à de metano, juntamente com o rendimento de monóxido de carbono superior à do gás hidrogênio, indica a ocorrência da reação reversa de *shift* (2), onde o CO_2 que é alimentado reage com o H_2 formado durante a reação de reforma seca, formando CO e água. Essa reação foi a principal responsável pela conversão de CO_2 superior à de metano, uma vez que foi observada visualmente a formação de água dentro do reator durante a reação. Essa é uma reação altamente endotérmica e favorecida até a temperatura de 820°C (PAKHARE; SPIVEY, 2014).

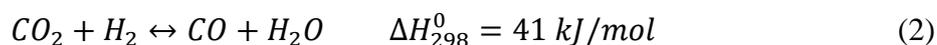
Após o término da reação, foi observado visualmente a formação de carbono na superfície do catalisador, apontando a ocorrência da reação de decomposição do metano (7), quando este se dissocia formando coque (C) e hidrogênio que, segundo Pakahare e Spivey (2014), é favorecida a temperaturas superiores a 500°C.

Outra reação que pode estar ocorrendo paralelamente é a inversa de Boudouard (3), onde o CO₂ que entra na alimentação, reage com o carbono depositado na superfície do catalisador, formando CO. Segundo Pakahare e Spivey (2014) essa reação é favorecida acima 700°C.

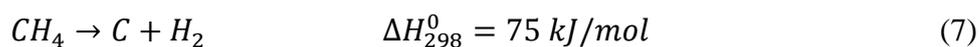
- Reação de reforma seca do metano:



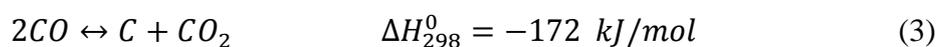
- Reação reversa de *Shift*:



- Reação de decomposição do metano:

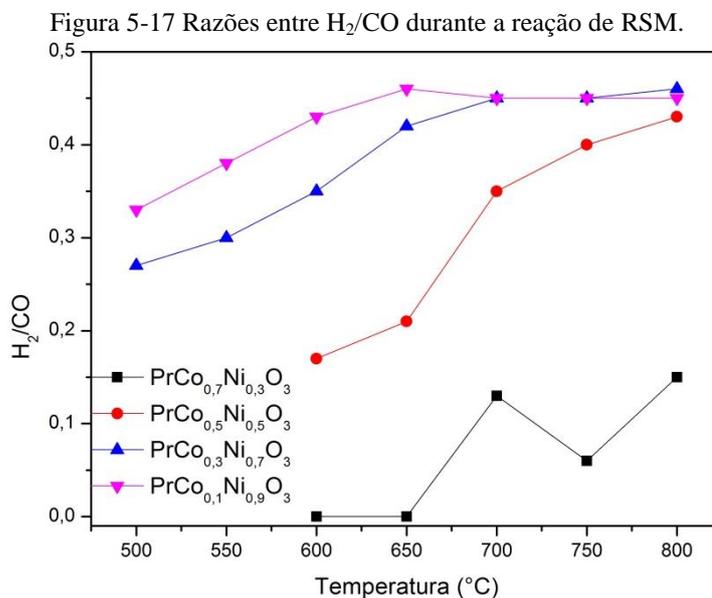


- Reação de Boudouard:



A Figura 5-17 mostra as razões entre H₂ e CO para os catalisadores que apresentaram uma conversão significativa quando aplicados à reforma seca do metano. O catalisador PrCo_{0,7}Ni_{0,3}O₃ apresentou razão muito baixa em todas as temperaturas, atingindo 0,15 à 800°C. O catalisador PrCo_{0,5}Ni_{0,5}O₃ apresentou uma razão baixa no início, mas com aumento da temperatura de reação observa-se aumento na razão dos produtos. Já os catalisadores PrCo_{0,1}Ni_{0,9}O₃ e PrCo_{0,3}Ni_{0,7}O₃ apresentaram os melhores resultados, atingindo uma razão de 0,45 às temperaturas de 600°C e 650°C, respectivamente, e estabilizando nesse valor. A razão obtida pelos catalisadores está bem abaixo da teórica do gás de síntese que é de

1, uma vez que o catalisador com melhor seletividade aos produtos atingiu uma razão máxima de 0,48, ou seja $H_2/CO = 1:2$.



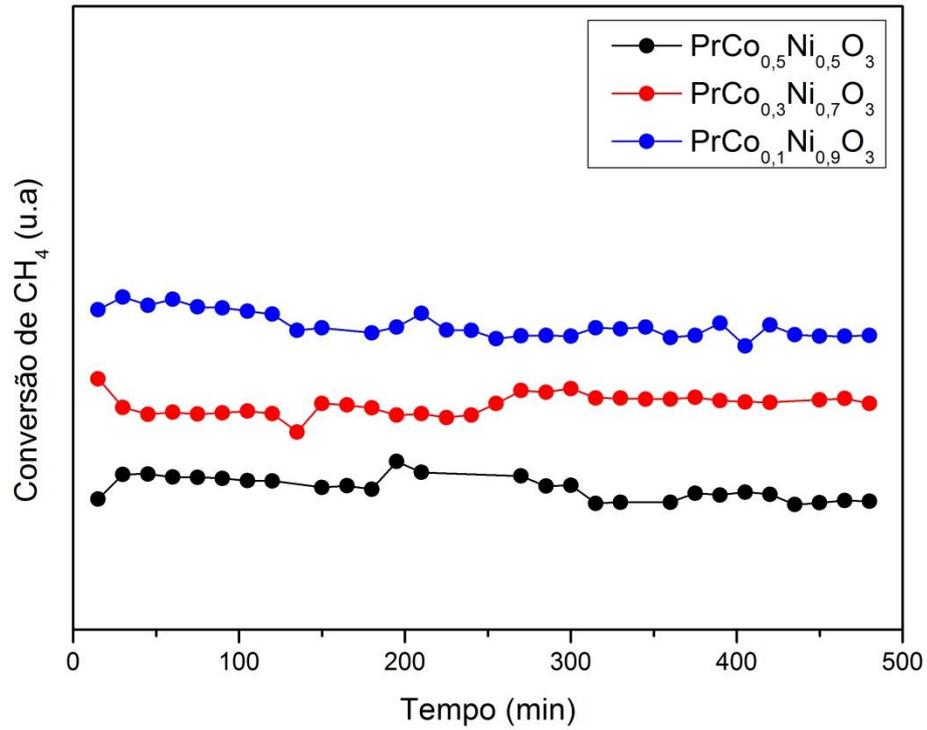
Fonte: Arquivo Pessoal.

5.2.2 Ensaios de estabilidade

As Figura 5-18 e Figura 5-19 apresentam os resultados de conversão de metano e gás carbônico após o ensaio de estabilidade a 750°C, respectivamente. Os dados apontam que, no tempo de reação estudado, os materiais apresentaram conversão praticamente constante, sem perda significativa de atividade. Esses dados concordam com Lemos (2013) que aplicou perovskitas $LaNi_{x-1}Co_xO_3$ ($x = 0, 0,5$ e 1) a reações de estabilidade por 8h, e não observou queda na conversão de metano durante a reação.

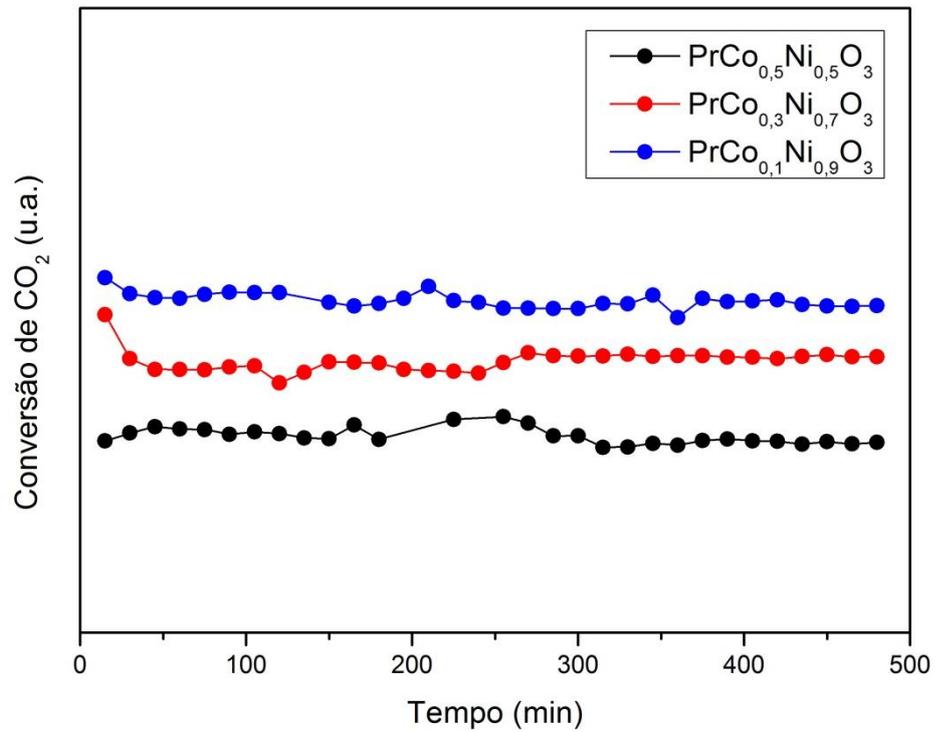
Apesar da amostra $PrCo_{0,1}Ni_{0,9}O_3$ apresentar um acúmulo significativo de carbono em sua superfície (apresentado posteriormente) não foi verificado uma queda na taxa de conversão dessa amostra. Lemos (2013) sugere que a perovskita elevado teor de níquel é mais resistente nas primeiras horas de reação, mas a medida que aumenta o tempo reacional, o material se torna suscetível a desativação.

Figura 5-18 Conversão de CH₄ no ensaio de estabilidade da reação de RSM.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 5-19 Conversão de CO₂ no ensaio de estabilidade da reação de RSM.



Fonte: Arquivo Pessoal.

5.2.3 Verificação de formação de carbono na superfície do catalisador

A análise termogravimétrica é permite determinar a perda e/ou ganho do material com o aumento da temperatura, quantificando a perda de massa da combustão do carbono presente na superfície dos catalisadores, já a análise termodiferencial permite avaliar os fenômenos químicos ocorridos durante essa análise.

Mesmo não havendo queda significativa na conversão das amostras, todas as amostras passaram por análise de ATG e ATD em atmosfera oxidante para verificar se houve a formação de carbono na superfície dos catalisadores apresentados na Figura 5-20.

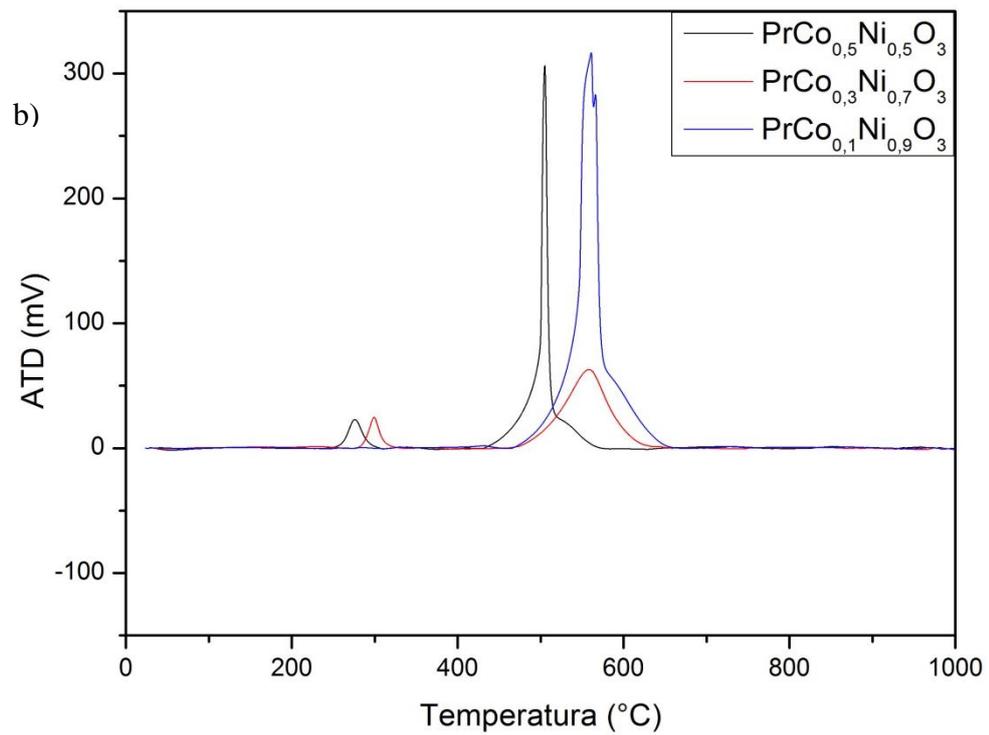
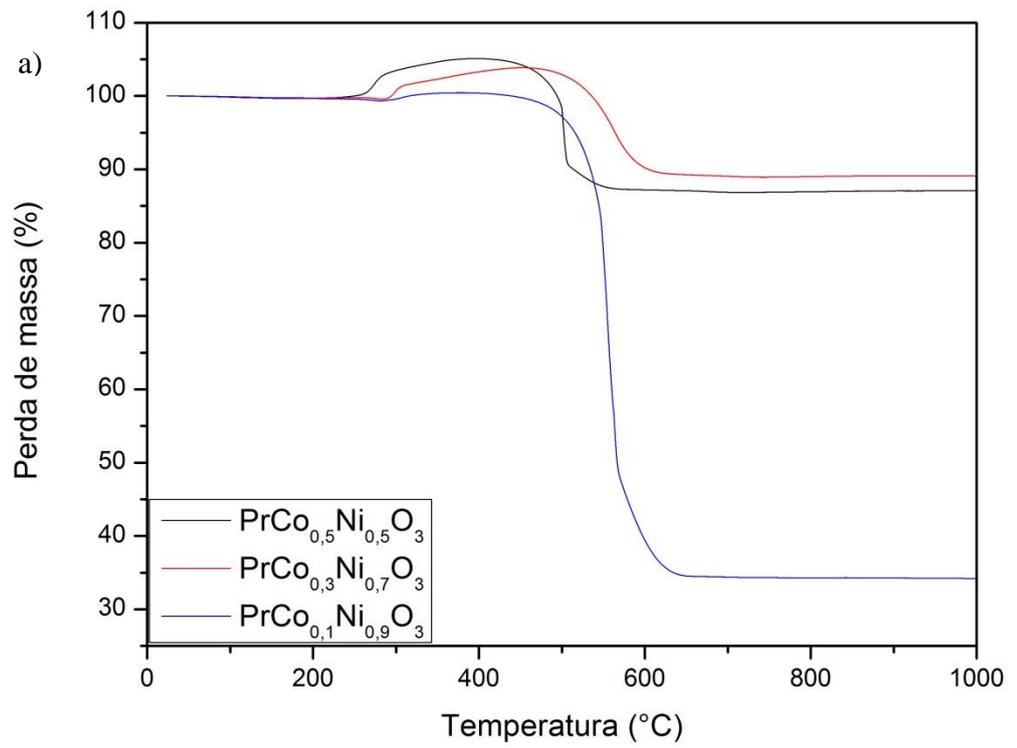
Nota-se através das análises de perda de massa (Figura 5-20 a) que o material $\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$ apresentou um grande acúmulo de carbono durante a reação, numa proporção de $0,24\text{g}_{\text{carbono}}/\text{g}_{\text{cat.}}\cdot\text{h}_{\text{reação}}$, enquanto as amostras $\text{PrCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$ e $\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ apresentaram a formação de apenas $0,013\text{g}_{\text{carbono}}/\text{g}_{\text{cat.}}\cdot\text{h}_{\text{reação}}$ para ambas.

Ao compararmos esses dados com a conversão dos reagentes e rendimento dos produtos, Figura 5-12, Figura 5-13, Figura 5-14 e Figura 5-15, observamos que as amostras $\text{PrCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$ e $\text{PrCo}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}_3$ apresentaram rendimento e conversões muito próximas, indicando que a presença do cobalto na amostra influencia no processo de remoção de carbono da superfície do catalisador (VALDERRAMA, 2008 e LEMOS, 2013). Esses dados concordam com Valderrama et. al. (2008) que sugerem um efeito sinérgico entre Ni^0 e Co^0 que faz com que reduza a formação de carbono na superfície do catalisador, o que contribui para a estabilização e aumento de vida útil do material.

Além da perda de massa de carbono, observa-se um ganho de massa de 5% nas amostras $\text{PrCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$ e $\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ a uma temperatura de aproximadamente 350°C , se tratando de uma reação é exotérmica (Figura 5-20 b).

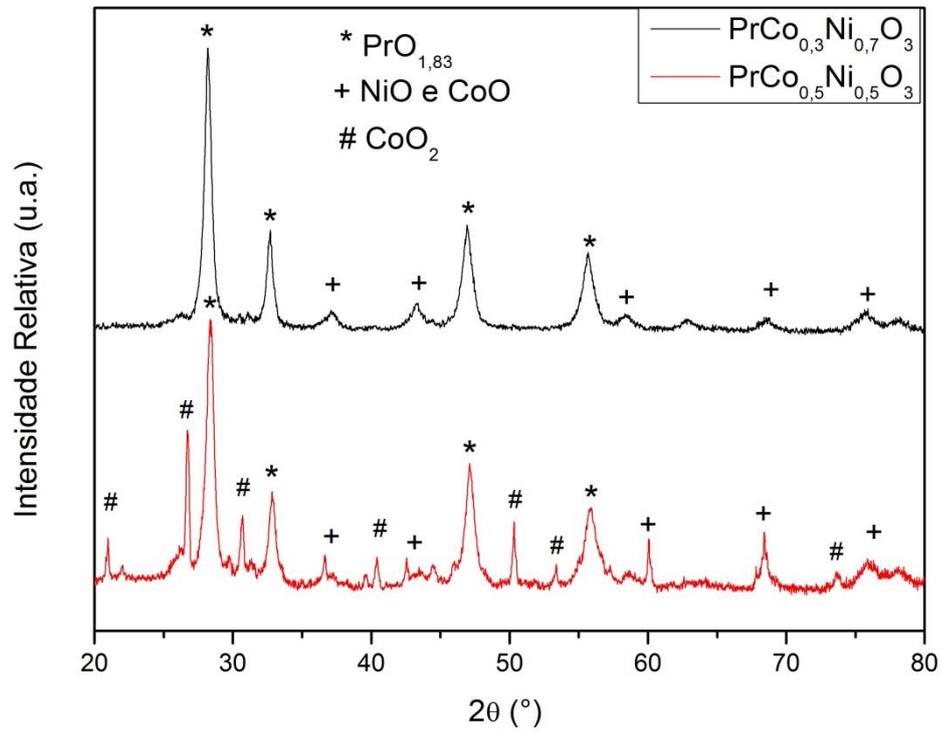
Para investigar esse efeito essas amostras foram calcinadas a temperatura de 450°C e posteriormente feito DRX para identificar os materiais formados. Esses difratogramas são apresentados na Figura 5-21. Esse ganho de massa, é dado aos hidróxidos, hidretos de praseodímio ($\text{Pr}(\text{OH})_3$ e $\text{Pr}_8\text{H}_{18,96}$) e aos metais níquel e cobalto (Figura 5-10) que oxidam formando estruturas óxidas, $\text{PrO}_{1,83}$, NiO , CoO e CoO_2 .

Figura 5-20 Análise de deposição de carbono após a RSM. A) ATG e b) ATD



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 5-21 Difratograma das amostras $\text{PrCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$ e $\text{PrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ calcinadas após a reação de análise de carbono



Fonte: Arquivo Pessoal.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da análise dos resultados obtidos, pode-se concluir:

- O cálculo do fator de tolerância (t) indicou que todas as amostras estudadas nesse trabalho podem formar estrutura cristalina perovskita.
- O método de síntese por co-precipitação, somado aos tratamentos térmicos empregados, foi eficiente para a formação da estrutura perovskita, sendo possível a inserção do níquel na rede cristalina $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, nos teores propostos, sem a necessidade de uma atmosfera de alta pressão em atmosfera oxidante, confirmados pelo DRX;
- Junto com a perovskita, houve a formação de óxido de praseodímio (PrO_2), confirmado pelo DRX;
- As análises de DRX após a reação comprovam que durante o processo de ativação do material (redução em H_2) a estrutura perovskita é rompida, formando óxido, hidreto e hidróxido de praseodímio, além dos metais níquel e cobalto em forma metálica;
- As análises de ATG e ATD apontam a transformação do precursor em uma forma óxida intermediária, e mediante o aumento de temperatura ocorre a formação da estrutura perovskita, justificando o uso de duas etapas de calcinação;
- O estudo de TPR sugere uma forte interação entre os metais presentes na estrutura, mas estes estão acessíveis e reduzíveis em todas as amostras estudadas;
- Os resultados de FRX confirmaram a presença dos metais cobalto e níquel, em todas as amostras nas proporções nominais próximas às estabelecidas;
- O cálculo da área superficial pelo método BET mostra que o material apresenta área muito baixa, com valores inferiores a $5,5\text{m}^2/\text{g}$;
- Durante o ensaio catalítico com patamares de temperatura, constatou-se que na faixa de temperatura estudada, o cobalto não foi ativo, mas as amostras que contém níquel apresentaram atividade considerável, com aumento de atividade proporcional ao aumento de teor de níquel na amostra, como era esperado;
- A razão de produtos obtida com estes catalisadores está bem abaixo da razão teórica do gás de síntese que é de $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$, onde os catalisadores estudados atingiram uma razão máxima de 0,48, ou seja $\text{H}_2:\text{CO} = 1:2$.

- Os testes de estabilidade de 8h foram satisfatórios, uma vez que não foi observado perda significativa de conversão;
- A análise de formação de carbono mostra que o cobalto influencia no processo de remoção de carbono da superfície do material.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

- Aplicar outros métodos de síntese do material, comparando os materiais e compreendendo a influência do método.
- Sintetizar o material com lantânio, substituindo-o por praseodímio e cério a fim de comparar os efeitos desses metais entre si e com a literatura.
- Impregnar as perovskitas em suportes com áreas superficiais mais elevadas e aplicar na reforma seca, estudando o efeito do suporte para esse tipo de material.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, N. A. et al. Chelating Agents Role on Thermal Characteristics and Phase Formation of Modified Cerate - Zirconate via Sol - gel Synthesis Route. **International Journal Of Electrochemical Science**, [s.l.], n. 7, p.9401-9409, out. 2012.

ABU-ZIED, Bahaa M. et al. Pure and Ni - substituted Co₃O₄ spinel catalysts for direct N₂O decomposition. **Chinese Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 35, n. 2014, p.1105-1112, jan. 2014.

ALVES *et al.* Semana Acadêmica de Engenharia de Produção, [s.l.]. **Geração de Energia Elétrica com Biogás: Um Caso Prático na Suinocultura**. [s.l.]:11 p.

ANP. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural: Circulação Externa. Circulação Externa. Mar, 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=80725>>. Acesso em: 16 maio 2016.

ARAUJO, Genira Carneiro de et al. Characterization of precursors and reactivity of LaNi_{1-x}CoxO₃ for the partial oxidation of methane. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 107-108, p.906-912, out. 2005. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.07.044. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0920586105004542?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 19 out. 2015.

BABOU-KAMMOE, Romuald et al. Synthesis of CaCO₃ nanoparticles by controlled precipitation of saturated carbonate and calcium nitrate aqueous solutions. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 90, n. 1, p.26-33, 15 nov. 2011. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.20673>.

BARBERO, Bibiana P.; GAMBOA, Julio Andrade; CADÚS, Luis E.. Synthesis and characterisation of La_{1-x}CaxFeO₃ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 65, n. 1-2, p.21-30, maio 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.11.018. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0926337305004285?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 23 out. 2015.

BURDETT, Jeremy K.; KULKARNI, G. V.. Defect Patterns in Perovskites. **Journal Of American Chemical Society**. S.l., p. 5361-5368. out. 1988. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00224a022>>. Acesso em: 27 out. 2015.

DEMAZEAU, Gerard et al. Sur uue S&e de ComposCs Oxygknes du Nickel Trivalent Derivis de la Perovskite. **Journal Of Solid State Chemistry**. [s.l.], p. 582-589. abr. 1971.

FERREIRA, Orlando Lima de Sousa. **Conversão de biogás em gás de síntese via reações de reforma do metano com CO₂ e a vapor sobre catalisadores de Ni-Y-Al**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

FIERRO, J. L. G. (Ed.). **Properties and applications of perovskite-type oxides**. New York: Marcel Dekker, 1993. p. 195-214.

FIOREZE, Mariele et al. GÁS NATURAL: POTENCIALIDADES DE UTILIZAÇÃO NO BRASIL. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [s.l.], v. 10, n. 10, p.2251-2265, 7 abr. 2013. Universidade Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/223611707896>.

GALLEGO, Germán Sierra et al. Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from La_{1-x}A_xNiO_{3-δ} perovskites. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 369, n. 1-2, p.97-103, nov. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.004>.

GALLEGO, Germán Sierra; DUPEYRAT, Catherine Batiot; BARRAULT, Joël; FLOREZ; Elizabeth; MONDRAGÓN, Fanorl. Dry reforming of methane over LaNi_{1-y}ByO_{3±δ} (B=Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 334, n. 1-2, p.251-258, 1 jan. 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.10.010. Disponível em: <http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0926860X07006321?httpAccept=text/xml>. Acesso em: 29 set. 2015.

GELLINGS, Paul J; BOUWMEESTER, Henny J M. Solid state aspects of oxidation catalysis. **Catalysis Today**, S.l., v. 2, n. 1, p.1-53, 2000. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0920586100002406/1-s2.0-S0920586100002406-main.pdf?_tid=84283bb2-82ec-11e5-b297-00000aabb0f02&acdnat=1446638984_f63c9fc73fcc1b4fbabb23948a75176c. Acesso em: 14 out. 2015.

GIRDAUSKAITE, e et al. Oxygen transport properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x} and Ca_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x} obtained from permeation and conductivity relaxation experiments. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 179, n. 11-12, p.385-392, 31 maio 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ssi.2008.02.042. Disponível em: <http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0167273808001896?httpAccept=text/xml>. Acesso em: 24 out. 2015.

GOLDEMBERG, José. **Energia e Desenvolvimento**. São Paulo, p.7-15, 1998. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ea/v12n33/v12n33a02.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2015.

GOMES, Gerson; CRUZ, Carlos Antônio Silva da. **Vinte anos de economia brasileira**: 1994/2014. Brasília: Centro de Altos Estudos, 2014. Color. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/tonobohn/20-anos-de-brasil>>. Acesso em: 12 ago. 2015.

GUO, Jianjun *et al.* La-based perovskite precursors preparation and its catalytic activity for CO₂ reforming of CH₄. **Materials Letters**, [s.l.], v. 57, n. 28, p.4450-4455, out. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-577x\(03\)00341-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-577x(03)00341-0).

HAINES, P. J.. Introduction to thermal methods. In: HAINES, P.J.. **Thermal Methods of Analysis**. Torquay: Springer Science, 1995. p. 1-18. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=CRntCAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=Thermal+Methods+of+thermal+analysis+-+principles+application+and+problems&ots=KcF8Ls5Cil&sig=EoTFWAwIVXMHYR4jHCw9nbgulnc#v=onepage&q&f=true>>. Acesso em: 25 ago. 2016.

HIGO, Takuma; HASHIMOTO, Takashi; MUKAI, Daiki; NAGATAKE, Satoshi; OGO, Shuhei; SUGIURA, Yukihiro; SEKINE, Yasushi. Effect of Hydrocarbon Structure on Steam Reforming over Ni/perovskite Catalyst. **Journal Of The Japan Petroleum Institute**. Tokyo, p. 86-96. 14 jul. 2014.

HUFSCHMIDT, Dirk; BOBADILLA, L.F.; ROMERO-SARRIA, F.; CENTENO, M.A. ODRIOZOLA, J.A.; MONTES, M.; FALABELLA, E.. Supported nickel catalysts with a controlled molecular architecture for the catalytic reformation of methane. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 149, n. 3-4, p.394-400, jan. 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.06.002. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0920586109003332?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 23 set. 2015.

JAHANGIRI, Alireza; AGHABOZORG, Hamidreza; PAHLAVANZADEH, Hassan. Effects of Fe substitutions by Ni in La-Ni-O perovskite-type oxides in reforming of methane with CO₂ and O₂. **International Journal of Hydrogen Energy**. Kidlington, p. 10407-10416. 16 jul. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913012767>>. Acesso em: 06 set. 2015.

KHALIL, Kamal M.s. *et al.* Porous LaFeO₃/Silica Nanocomposites via Sol-Gel Mixing Involving Citric Acid. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 506, p.840-848, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.07.068>.

KOPONEN, Markus J. *et al.* Structural transformations in cubic structure of Mn/Co perovskites in reducing and oxidizing atmospheres. **Solid State Sciences**, [s.l.], v. 8, n. 5,

p.450-456, maio 2006. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.11.008>.

KOPONEN, Markus J. *et al.* Synthetic studies of ABB O 3 (A = La, Pr, Nd; B = Fe, Mn; B = Pd, Pt) perovskites. **Solid State Sciences**, (s.l.), v. 1, n. 7, p.7-12, dez. 2004. Disponível em: <http://ac-els-cdn-com.ez31.periodicos.capes.gov.br/S1293255804002869/1-s2.0-S1293255804002869-main.pdf?_tid=6499720e-7114-11e6-a7f4-00000aacb35d&acdnat=1472824488_fa416c1b530e426b7dfb972f2304d867>. Acesso em: 02 set. 2016.

LACORRE, P. *et al.* Synthesis, Crystal Structure, and Properties of Metallic PrNiO₂: Comparison with Metallic NdNiO₂ and Semiconducting SmNiO₂. **Journal Of Solid State Chemistry**. [s.l.], p. 225-237.1991.

LAGO, R. *et al.* Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using LnCoO₃ Perovskites as Catalyst Precursors. **Journal Of Catalysis**. [s.l.], p. 198-209. dez. 1996. Disponível em: <http://ac-els-cdn-com.ez31.periodicos.capes.gov.br/S0021951797915803/1-s2.0-S0021951797915803-main.pdf?_tid=e8ac0718-7f7f-11e6-8d6e-00000aacb362&acdnat=1474409982_2789691cda48cc2ec0ee8180d9a4070f>. Acesso em: 22 set. 2016.

LEMO, Isleide Pereira. **ESTUDO DE PRECURSORES PEROVSKITAS LaNi_{1-x}Co_xO₃ NA OBTENÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA REFORMA SECA DO CH₄ EM PRESENÇA DE O₂**. 2013. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

LEVALLEY, Trevor L.; RICHARD, Anthony R.; FAN, Maohong. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 39, n. 30, p.16983-17000, out. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.08.041. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0360319914023416?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 23 set. 2015.

LI, Qiang *et al.* Influence of lightly Sm-substitution on crystal structure, magnetic and dielectric properties of BiFeO₃ ceramics. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 682, p.672-678, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.023>.

LIMA, Rita Karolinny Chaves de. **Perovskitas contendo lantânio, ferro e cobalto: Melhoria de propriedades texturais via síntese por nanomoldagem e avaliação como catalisadores na redução de NO com CO**. 2008. 161 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008. Disponível em: <http://www.bdtd.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=2681>. Acesso em: 17 ago. 2015.

LIMA, Sania Maria de; ASSAF, José Mansur. Síntese e caracterização de perovskitas LaNiCoO_3 como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO_2 . **Química Nova**, São Carlos, v. 30, n. 2, p.298-303, 28 nov. 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000200011&script=sci_abstract&tlng=en>. Acesso em: 17 ago. 2015.

LIN, Kuan-hung; WANG, Chen-bin; CHIEN, Shu-hua. Catalytic performance of steam reforming of ethanol at low temperature over LaNiO_3 perovskite. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 38, n. 8, p.3226-3232, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.005>.

MEGARAJAN, Suresh Kumar *et al.* Improved catalytic activity of PrMO_3 (M = Co and Fe) perovskites: synthesis of thermally stable nanoparticles by a novel hydrothermal method. **New J. Chem.**, [s.l.], v. 39, n. 3, p.2342-2348, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4nj01088d>.

MERINO, Nora A. *et al.* $\text{La}_{1-x}\text{CaxCoO}_3$ perovskite-type oxides: Identification of the surface oxygen species by XPS. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 253, n. 3, p.1489-1493, nov. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.02.035. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0169433206002054?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 23 out. 2015.

MMA. **Aproveitamento Energético do Biogás de Aterro Sanitário**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/politica-nacional-de-residuos-solidos/aproveitamento-energetico-do-biogas-de-aterro-sanitario>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

NASCIMENTO FILHO, Virgílio F.. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**. (s.l.): 1999. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2012/10/EDXRF_TXRF.pdf>. Acesso em: 28 set. 2016.

PAKHARE, Devendra; SPIVEY, James. A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chem. Soc. Rev.**, [s.l.], v. 43, n. 22, p.7813-7837, 7 fev. 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60395d>.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G.. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 101, n. 7, p.1981-2018, jul. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr980129f>. Acesso em: 17 ago. 2015.

PINHEIRO, Bernardo Barbará. **Produção de combustíveis sintéticos a partir dos natural:** Evolução e perspectivas. 2002. 73 f. TCC (Graduação) - Curso de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH21/Bernardo-Barbara-Pinheiro_PRH21_UFRJ_G.pdf>. Acesso em: 03 set. 2015.

PRATI, Lisandro. **GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA A PARTIR DO BIOGÁS GERADO POR BIODIGESTORES.** 2010. 83 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

RAMON, Adriana Paula. **Síntese e desempenho de catalisadores com estrutura do tipo pirocloro para produção de gás de síntese.** 2016. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

RAMOS, André Luís Dantas; MARQUES, José Jailton; SANTOS, Vagner dos; FREITAS, Lisiane dos Santos; SANTOS, Rosanne Grazielle Vieira dos; SOUZA, Mariana de Mattos Vieira Mello. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 10, p.1704-1716, 05 maio 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v34n10/v34n10a04.pdf>>. Acesso em: 13 set. 2015.

REN, Yinzhe *et al.* Synthesis and electrical conductivity of perovskite-type $\text{PrCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$. **Journal Of Solid State Chemistry**, [s.l.], v. 177, n. 11, p.3977-3980, nov. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2004.07.023>.

ROBERT, R. *et al.* High-temperature thermoelectric properties of $\text{Ln}(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ and Dy) compounds. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 55, n. 15, p.4965-4972, set. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.020>.

ROCHA, Kleper de Oliveira. **Preparação de catalisadores de $\text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelo método de sol gel e aplicação na oxidação parcial do metano.** 2009. 228 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

ROYA, Bruno et al. Biogás: Uma energia limpa. **Revista Eletrônica Novo Enfoque**, [s.l.], v. 13, n. 13, p.142-149, jan. 2011.

RUCKENSTEIN, E.; HU, Y. H.. Interactions between Ni and La_2O_3 in $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ Catalysts Prepared Using Different Ni Precursors. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], p. 55-61. mar. 1996. Disponível em: <http://ac-els-cdn-com.ez31.periodicos.capes.gov.br/S002195179690161X/1-s2.0-S002195179690161X-main.pdf?_tid=f520d056-977f-11e6-b971-00000aab0f01&acdnat=1477048831_1ed4dd2cce980f7dd13d3c8af9cf7d35>. Acesso em: 21 out. 2016.

RUCKENSTEIN, Eli; HU, Yun Hang. Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts. **Applied Catalysis A: General**, S.l., v. 183, p.85-92, fev. 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X99000472>>. Acesso em: 28 set. 2015.

SALES, H. B. E. et al. Produção de hidrogênio a partir da reforma seca do metano, usando catalisadores a base de perovskitas LaNiO₃ suportadas em Al₂O₃ e CeSiO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Anais...**. Florianópolis: Galoá, 2014. p. 1 - 8.

SANTANA, Cristiane Nascimento. **Síntese de Fischer-Tropsch: Processos Industriais e Adsorção de CO em Aglomerados Metálicos**. 2006. 107 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SANTOS, H.; SILVA, L. P. C.; PASSOS, F. B.. Aplicação de óxidos mistos do tipo Perovskita para obtenção de gás de síntese a partir da conversão do metano. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 7, n. 4, p.1441-1468, jul. 2015. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewArticle/1040>>. Acesso em: 24 ago. 2015.

SANTOS, Hilma Conceição Fonseca. **Propriedades de catalisadores oriundos de perovskitas baseadas em ferro e cobalto**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/10807>>. Acesso em: 14 out. 2015.

SANTOS, Rodrigo Alves dos. **Estudo da viabilidade técnica e econômica de produção de petróleo sintético offshore a partir de rejeito rico em CO₂**. 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

SCARABELLO, A.; NOGARE, D. D.; CANU, P.; LANZA, R.. Partial oxidation of methane on Rh/ZrO₂ and Rh/Ce-ZrO₂ on monoliths: Catalyst restructuring at reaction conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 174-175, p.308-322, set. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.03.012. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0926337315001332?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 28 set. 2015.

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.

SILVA, Camila R.B. CONCEIÇÃO, Leandro da; RIBEIRO, Nielson F. P.; SOUZA, Mariana M.V.M.. Partial oxidation of methane over Ni–Co perovskite catalysts. **Catalysis Communications**, [s.l.], v. 12, n. 7, p.665-668, mar. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.catcom.2010.12.025. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S1566736710004103?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 19 out. 2015.

SOUZA, Antonio C. C. de; SILVEIRA, José L.. ENSINANDO OS PRINCÍPIOS BÁSICOS DA REFORMA A VAPOR PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENSINO DE ENGENHARIA, 1., 2004, Brasília. **Anais...** . Brasilia: Nao Tem, 2004. p. 1 - 13.

TANKOV, I. et al. Surface and structural features of Pt/PrO₂–Al₂O₃ catalysts for dry methane reforming. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 474, p.135-148, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013>

TIAN, Hao; LI, Xinyu; ZENG, Liang; GONG, Jinlong. Recent Advances on the Design of Group VIII Base-Metal Catalysts with Encapsulated Structures. **ACS Catalysis.**, [s.l.], v. 5, n. 8, p.4959-4977, 7 ago. 2015. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/acscatal.5b01221. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acscatal.5b01221>>. Acesso em: 23 set. 2015.

TOMEŠ, P et al. Transport and magnetic properties of PrCo_{1-x}Ni_xO₃ (x = 0.0–0.7). **Journal Of Physics D: Applied Physics**, [s.l.], v. 44, n. 30, p.305402-305415, 8 jul. 2011. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/44/30/305402>.

TONIOLO, Fabio Souza. **Óxidos mistos do tipo perovskita para a geração de gás de síntese**. 2010. 220 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_d/FabioSouzaToniolo.pdf>. Acesso em: 17 ago. 2015.

TOUAHRA, F. *et al.* Enhanced catalytic behaviour of surface dispersed nickel on LaCuO₃ perovskite in the production of syngas: An expedient approach to carbon resistance during CO₂ reforming of methane. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 41, n. 4, p.2477-2486, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.062>.

VALDERRAMA, Gustavo; KIENNEMANN, A.; GOLDWASSER, M.r.. Dry reforming of CH₄ over solid solutions of LaNi_{1-x}Co_xO₃. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 133-135, p.142-148, abr. 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.12.069. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S092058610700898X?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 15 out. 2015.

VASCONCELOS, Nice de. **Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia**. 2006. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006. Disponível em: <<http://www.uff.br/posquim/frmprincipal/producoes/dissertacoes/nicevasconcellos/nicevasconcellos.pdf>>. Acesso em: 17 set. 2015.

XIN, Hongchuan *et al.* NO oxidation over Ni-Co perovskite catalysts. **Chemical Engineering Journal**. Lausanne, p. 351-356. set. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715005288>>. Acesso em: 10 set. 2015.

YANG, Eun-hyeok *et al.* Steam CO₂ reforming of methane over La_{1-x}Ce_xNiO₃ perovskite catalysts. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 40, n. 35, p.11831-11839, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.021>.

ZHANG, Zhaolong; VERYKIOS, Xenophon E.. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Não Tem, v. 138, n. 1, p.109-133, set. 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0926860X95002383>>. Acesso em: 25 set. 2015.

ZHU, Qihua; CHENG, Hongwei; ZOU, Xingli; LU, Xionggang; XU, Qian; ZHOU, Zhongful. Synthesis, characterization, and catalytic performance of La_{0,6}Sr_{0,4}Ni_xCo_{1-x}O₃ perovskite catalysts in dry reforming of coke oven gas. **Chinese Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 36, n. 7, p.915-924, jul. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s1872-2067(14)60303-x.