

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

PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS TIPO
PEROVSKITA $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ E $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ PARA
OBTENÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE
A PARTIR DO METANO

ALUNA: SANIA MARIA DE LIMA
ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF

São Carlos – SP
2006

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

PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS TIPO
PEROVSKITA $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ E $La_{1-x}Ca_xNiO_3$ PARA
OBTENÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE
A PARTIR DO METANO

SANIA MARIA DE LIMA

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

Orientador: Prof. Dr. José Mansur Assaf

São Carlos – SP

2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

L732pa

Lima, Sania Maria de.

Preparação e aplicação de óxidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ para obtenção de gás de síntese a partir do metano / Sania Maria de Lima. -- São Carlos : UFSCar, 2006.
203 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Catálise. 2. Oxidação parcial do metano. 3. Reforma do metano com CO_2 . 4. Perovskita. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **SANIA MARIA DE LIMA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 20 DE ABRIL DE 2006.

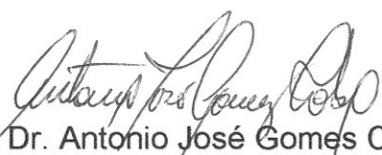
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. José Mansur Assaf
Orientador, PPG-EQ/UFSCar



Profª. Drª. Maria do Carmo Rangel Santos Varela
IQ/UFBA



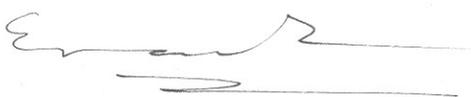
Prof. Dr. Antonio José Gomes Cobo
FEQ/UNICAMP



Prof. Dr. Francisco Carlos Nart
IQSC/USP



Prof. Dr. Dilson Cardoso
PPG-EQ/UFSCar



Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González
PPG-EQ/UFSCar

O Senhor é fiel em todas
as suas palavras e santo
em todas as suas obras!
Salmos 145, 13b.

Dedico este trabalho a minha super família: meus pais, Vilma e José, meu irmão Samir (in memoriam), cuja presença estará sempre viva em meu coração, e minha irmã Sandra, que caminharam comigo durante toda esta jornada, me ensinando o dom supremo do amor. E a você, meu querido André, que me acompanhou sempre durante esses anos.

Em especial a senhora, minha Mãe, ofereço esta conquista com a mais profunda admiração e respeito.

AGRADECIMENTOS

A **Deus** pelo Dom da vida, inspiração e sabedoria, e por ter me conduzido pelo caminho da vida, dando a certeza de que nada acontece por acaso.

À minha amada **família**, que em todos os momentos importantes e difíceis esteve presente e me mostrou o sentido da união, dedicação e amor.

Ao **Prof. Dr. José Mansur Assaf**, não só pela orientação segura e tranqüila na realização deste trabalho, mas também pela amizade, compreensão, confiança, apoio dedicados durante todos estes anos de convívio (6 anos) e principalmente pela paciência, pois lidar com minha ansiedade e falta de calma não é fácil.

Ao **André**, pelo amor, apoio, ensinamentos, paciência, e por estar sempre ao meu lado, principalmente nos momentos em que o desânimo batia. Também por toda ajuda na realização deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. José Luis García Fierro** do Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC) de Madrid, por abrir as portas de seu laboratório para a realização de uma parte deste trabalho, pelos ensinamentos e pelas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X e sua interpretação. E ao Investigador **Miguel Antonio Peña**, pela amizade, ensinamentos e orientação durante este período no ICP-CSIC.

Aos professores da Catálise pela ajuda, quando possível.

Aos amigos **Ademir, Espanhol, Oscar e Rômulo**, não só pelos consertos e análises, mas principalmente pela amizade dedicada.

Ao Técnico **Rorivaldo Camargo** do LIEC-UFSCar, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Às minhas amigas de república, **Natália e Karen**, que tão carinhosamente dividiram seu espaço, garantindo a tranqüilidade para redação deste trabalho e, além disso, pelo convívio, amizade e paciência.

À amiga **Karolinny** pela disposição em me fazer companhia durante todo o período que tive que fazer reações durante a noite.

Aos amigos de laboratório: **Adriana, Ana Cláudia, Benecildo, Carlos, Cássia, Eduardo, Eliezer, Janete, Karina, Karla, Karolinny, Leandro, Lílian, Marli, Mirian, Natália, Patrícia, Ramirez, Romilda e Wellington**. Também aos amigos de orientação, **André, Cristiane e Joelmir**, por ter suportado dividir a linha de reação comigo. Ao **Joelmir** também pela ajuda nas discussões sobre este trabalho. E é claro, a **Joseane**, secretária do LabCat, não só pelos seus serviços, mas principalmente pela amizade dedicada.

Ao **CNPq** pelo apoio financeiro.

RESUMO

Precusores de catalisadores com estrutura perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ (onde $x = 0, 0,03, 0,05, 0,1, 0,4$ e $0,7$) e $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ (onde $x = 0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5$ e $0,8$) foram preparados por três métodos diferentes: precipitação, citrato e citrato com adições sucessivas. As amostras não calcinadas foram estudadas por análise termogravimétrica e termo-diferencial; as amostras calcinadas foram caracterizadas por difração de raios X, medidas de área superficial (método BET), redução a temperatura programada, análise termogravimétrica com fluxo de H_2 , dessorção de oxigênio a temperatura programada, espectroscopia fotoeletrônica de raios X e experimentos de pulsos seqüenciais de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CH}_4$ e testadas nas reações de reforma do metano com CO_2 e oxidação parcial do metano. Após os testes catalíticos, os catalisadores foram estudados por microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica com atmosfera oxidante.

O conjunto de técnicas de caracterização revelaram, nos sólidos preparados por todos os métodos de preparação, a presença de uma pequena proporção de NiO juntamente com a estrutura perovskita LaNiO_3 em $x = 0$. Nas amostras contendo cério com valores de $x \geq 0,05$, além destas fases, também foram identificados CeO_2 e uma fase espinélica tipo La_2NiO_4 , não sendo mais observada a formação da estrutura perovskita quando $x = 0,7$. Nas amostras contendo Ca também foram observadas a presença de NiO e La_2NiO_4 juntamente com a perovskita para $x \geq 0,1$; para $x \geq 0,3$, além destas fases, identificou-se também CaO. No entanto, nestas amostras, a estrutura perovskita continuou sendo observada mesmo com altos teores de Ca.

Dos resultados da reação de reforma do metano com dióxido de carbono verificou-se que os catalisadores contendo cério, obtidos pelo método citrato, formaram, após a etapa de ativação, partículas de Ni menores e melhor dispersas que os obtidos por precipitação. Isto foi evidenciado pela maior resistência à formação de depósitos de carbono. Dentre estes catalisadores, o mais promissor foi o com composição $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$, que se mostrou mais ativo e resistente a formação de depósitos de carbono devido à ação conjunta da estrutura perovskita, que proporciona maior dispersão do Ni metálico, e da presença de cério a ela incorporado, que contribui para o aumento da estabilidade. Na oxidação parcial do metano, os catalisadores contendo Ce, obtidos pelos dois métodos citrato, desativaram-se ao longo da reação devido à oxidação de uma parte dos sítios ativos de Ni, favorecendo a formação de CO_2 através da combustão do metano. Já os catalisadores obtidos por precipitação foram altamente ativos para formação de CO, sendo que os mais promissores foram os com $x = 0$ e $x = 0,05$.

Com relação aos catalisadores contendo Ca aplicados à reação de reforma do metano com dióxido de carbono verificou-se que, dependendo do teor deste íon, ocorre aumento de conversão dos reagentes e favorecimento à resistência a formação de carbono. Já na oxidação parcial do metano, para alguns teores de cálcio, os níveis de conversão dos reagentes diminuíram devido à oxidação de uma parte dos sítios ativos de Ni e em nenhum dos catalisadores foi observado a formação de depósitos de carbono.

ABSTRACT

Catalysts precursors with perovskite structure like $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.1, 0.4, 0.7$) and $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8$) have been prepared by three different methods: precipitation, citrate and citrate with successive additions. The loss of mass and structure transformations during the calcination were studied by thermogravimetric and thermodifferential analysis; the calcined samples were characterized by X-ray diffraction, specific surface area measurements (BET method), temperature-programmed reduction, thermogravimetric analysis in H_2 atmosphere, temperature-programmed desorption of oxygen, X-ray photoelectron spectroscopy and sequential pulse experiments with $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CH}_4$. The catalysts were tested in CO_2 reforming and partial oxidation of methane. After the tests, the catalysts surface was studied by scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis in oxidant atmosphere.

Small quantities of NiO were observed together the perovskite structure even for $x = 0$ in the solids prepared by all the synthesis methods. In the Ce-La series with $x \geq 0.05$ were also identified CeO_2 and La_2NiO_4 ; the perovskite structure formation for $x = 0.7$ was not observed. For the samples containing Ca with $x \geq 0.1$, in addition to the perovskite structure, was observed NiO and La_2NiO_4 ; when $x \geq 0.3$ an additional CaO phase was identified. However, in these samples, the perovskite structure was still observed even with high Ca contents.

The reaction results of CO_2 reforming of methane showed that the Ce-catalysts prepared by citrate route presented Ni particles smaller and with better dispersion than the catalysts obtained by precipitation. This was evidenced by the higher resistance to carbon formation. Among these catalysts, the $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$ was the most promising because it was the most active and resistant to carbon formation. This carbon deposition resistance was due to the predominance of perovskite structure that resulted in higher dispersion of nickel particles and also to the presence of the incorporated cerium that increased its stability. The Ce containing catalysts obtained by the two citrate methods deactivated during the partial oxidation of methane due to the oxidation of active Ni fractions. These oxide sites favored the CO_2 formation via the combustion of methane reaction. In the other hand, the catalysts obtained by precipitation were highly active to CO formation, and the most promising were those with $x = 0$ and $x = 0.05$.

The Ca content influenced the carbon deposition resistance and the conversion levels in the CO_2 reforming of methane. In partial oxidation of methane, for some contents of calcium, the reactants conversion levels have decreased due to the oxidation of active Ni fractions, but there was no carbon formation for all the catalysts.

SUMÁRIO

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Índice de Tabelas.....	v
Índice de Figuras.....	vi
1 - Introdução.....	1
2 - Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 - Reações para Obtenção de Gás de Síntese.....	5
2.1.1 - Reforma a Vapor do Metano.....	5
2.1.1.1 - Mecanismo da Reação de Reforma a Vapor do Metano.....	7
2.1.1.2 - Catalisadores Empregados na Reforma a Vapor do Metano.....	9
2.1.2 - Reforma Seca do Metano.....	9
2.1.2.1 - Mecanismo da Reação de Reforma Seca do Metano.....	12
2.1.2.2 - Catalisadores Empregados na Reforma Seca do Metano.....	14
2.1.3 - Oxidação Parcial do Metano.....	19
2.1.3.1 - Mecanismo da Reação de Oxidação Parcial do Metano.....	21
2.1.3.2 - Catalisadores Empregados na Oxidação Parcial do Metano.....	27
2.1.4 - Oxidação Total ou Combustão do Metano.....	32
2.1.4.1 - Catalisadores Empregados na Combustão Total do Metano.....	34
2.2 - Deposição de Carbono.....	35
2.3 - A Estrutura Perovskita.....	40
2.3.1 - A Estrutura.....	41
2.3.2 - Métodos de Preparação da Solução.....	47
2.3.3 - Estabilidade em Atmosfera Redutora.....	53
2.4 - Emprego da Perovskita como Catalisador.....	56
3 - Objetivos.....	69
4 - Materiais e Métodos.....	70
4.1 - Reagentes Utilizados.....	70
4.2 - Método de Preparação dos Catalisadores.....	71
4.2.1 - Método Citrato.....	71
4.2.2 - Método de Precipitação.....	73
4.3 - Método de Caracterização dos Catalisadores.....	75
4.3.1 - Difração de Raios X (DRX).....	75
4.3.2 - Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Termo Diferencial (ATD).....	77
4.3.3 - Área Superficial Específica (B.E.T).....	78
4.3.4 - Redução a Temperatura Programada (TPR).....	78
4.3.5 - Análise Termogravimétrica com Atmosfera Redutora (ATG-H ₂).....	79

4.3.6 - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS).....	80
4.3.7 - Espectrometria de Massas - Dessorção de Oxigênio a Temperatura Programada (TPD-O ₂) e Pulsos de Metano e Oxigênio	85
4.3.8 - Análise Termogravimétrica em Atmosfera Oxidante	89
4.3.9 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	89
4.4 - Ensaio Catalítico	90
4.4.1 - Equipamento Utilizado.....	91
4.4.2 - Procedimento Experimental.....	96
4.4.2.1 - Reforma Seca do Metano.....	97
4.4.2.2 - Oxidação Parcial do Metano.....	99
5 - Resultados e Discussões	102
5.1 - Caracterização dos Catalisadores	102
5.1.1 - Difração de Raios X.....	102
5.1.2 - Análise Termogravimétrica e Termo Diferencial	106
5.1.3 - Área Superficial Específica.....	113
5.1.4 - Redução a Temperatura Programada e Análise Termogravimétrica com Atmosfera de Hidrogênio	114
5.1.5 - Dessorção de Oxigênio a Temperatura Programada.....	127
5.1.6 - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X.....	130
5.1.6.1 - La _{1-x} Ce _x NiO ₃ - Método Citrato.....	130
5.1.6.2 - La _{1-x} Ce _x NiO ₃ - Método de Precipitação	137
5.1.6.3 - La _{1-x} Ca _x NiO ₃ - Método Citrato com Adição Sucessivas.....	142
5.2 - Testes Catalíticos.....	147
5.2.1 - Reforma do Metano com CO ₂	147
5.2.1.1 - La _{1-x} Ce _x NiO ₃ - Método Citrato.....	147
5.2.1.2 - La _{1-x} Ce _x NiO ₃ - Método de Precipitação	152
5.2.1.3 - La _{1-x} Ce _x NiO ₃ - Método Citrato com Adição Sucessivas.....	157
5.2.1.4 - La _{1-x} Ca _x NiO ₃ - Método Citrato com Adição Sucessivas.....	162
5.2.2 - Oxidação Parcial do Metano	167
5.2.2.1 - La _{1-x} Ce _x NiO ₃ - Método Citrato.....	167
5.2.2.1.1 - Pulsos de CH ₄ /O ₂ /CH ₄	173
5.2.2.2 - La _{1-x} Ce _x NiO ₃ - Método de Precipitação	177
5.2.2.2.1 - Pulsos de CH ₄ /O ₂ /CH ₄	181
5.2.2.3 - La _{1-x} Ce _x NiO ₃ - Método Citrato com Adição Sucessivas.....	185
5.2.2.4 - La _{1-x} Ca _x NiO ₃ - Método Citrato com Adição Sucessivas.....	188
6 - Conclusões	192
7 - Sugestões para Trabalhos Futuros	195
8 - Referências Bibliográficas.....	196

ÍNDICE DE TABELAS**Capítulo 2**

Tabela 2.1 - Classificação dos métodos de preparação de perovskitas....	48
--	----

Capítulo 5

Tabela 5.1 - Energias de ligação (eV) obtidas por análises de XPS das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ (os números entre parênteses indicam a porcentagem da intensidade dos componentes de O 1s).....	131
--	-----

Tabela 5.2 - Razões atômicas superficiais das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparadas pelo método citrato.....	135
--	-----

Tabela 5.3 - Energias de ligação (eV) obtidas por análises de XPS das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparadas pelo método de precipitação (os números entre parênteses indicam a porcentagem da intensidade dos componentes).....	138
---	-----

Tabela 5.4 - Razões atômicas superficiais das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparadas pelo método de precipitação.....	141
--	-----

Tabela 5.5 - Energias de ligação (eV) obtidas por análise de XPS das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ preparadas pelo método citrato com adição sucessivas (os números entre parênteses indicam a porcentagem da intensidade dos componentes).....	145
--	-----

Tabela 5.6 - Razões atômicas superficiais das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ preparadas pelo método citrato com adição sucessivas.....	145
--	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 2

- Figura 2.1** - Mecanismo para oxidação parcial do metano sobre catalisador de Ni/CeO₂..... 32
- Figura 2.2** - Estrutura ideal perovskita ABX₃: (a) cátion A; (b) cátion B no centro da cela unitária..... 42

Capítulo 4

- Figura 4.1** - Esquema de preparação dos catalisadores pelo método citrato..... 71
- Figura 4.2** - Esquema de preparação dos catalisadores pelo método de precipitação..... 74
- Figura 4.3** - Esquema de funcionamento do espectrômetro de massas quadrupolar..... 86
- Figura 4.4** - Fluxograma da linha de reação..... 91
- Figura 4.5** - Esquema de funcionamento das válvulas do cromatógrafo (posição -1)..... 93
- Figura 4.6** - Esquema de funcionamento das válvulas do cromatógrafo (posição +1)..... 94
- Figura 4.7** - Esquema de funcionamento das válvulas do cromatógrafo (posição 2)..... 95

Capítulo 5

- Figura 5.1** - Difractogramas das amostras La_{1-x}Ce_xNiO₃. (a) método citrato, (b) citrato com adição sucessivas e (c) precipitação. LaNiO₃ (*), CeO₂ (■), NiO (+) e La₂NiO₄ (◆)..... 103

Figura 5.2 - Difractogramas das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ sintetizadas pelo método citrato com adição sucessivas. LaNiO_3 (*), CaO (●), NiO (+) e La_2NiO_4 (◆).....	106
Figura 5.3 - Curvas de ATG e ATG-D de precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_y$ sintetizados pelo método citrato.	107
Figura 5.4 - Curvas de ATG e ATG-D de precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_y$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas.....	108
Figura 5.5 - Curvas de ATD de precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_y$ sintetizados pelo método citrato.	109
Figura 5.6 - Curvas de ATG e ATG-D de precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_y$ sintetizados pelo método de precipitação.....	110
Figura 5.7 - Curvas de ATD e ATG-D de precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_y$ sintetizados pelo método de precipitação.....	111
Figura 5.8 - Curvas de ATG e ATG-D de precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_y$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas.....	112
Figura 5.9 - Variação da área superficial específica dos compostos sintetizados pelos métodos citrato (C), citrato com adição sucessivas (CN) e precipitação (P).....	114
Figura 5.10 - Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método de precipitação... ..	115
Figura 5.11 - Perfis da análise termogravimétrica de H_2 dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método de precipitação....	117
Figura 5.12 - Perfis de (a) redução a temperatura programada e (b) análise termogravimétrica de H_2 dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato.....	119
Figura 5.13 - Perfis de (a) redução a temperatura programada e (b) análise termogravimétrica de H_2 dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas.....	120
Figura 5.14 - Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas.....	123

Figura 5.15 - Perfis da análise termogravimétrica de H ₂ dos catalisadores La _{1-x} Ca _x NiO ₃ preparados pelo método citrato com adição sucessivas.....	124
Figura 5.16 - Difractogramas da amostra La _{1-x} Ca _x NiO ₃ com x = 0,3; (a) sem reduzir; (b) redução até 420°C; (c) redução até 550°C e (d) redução até 700°C. LaNiO ₃ (*), CaO (●), NiO (+), La ₂ NiO ₄ (◆), La ₂ O ₃ (★) e Ni ⁰ (▲).....	126
Figura 5.17 - Perfis de dessorção a temperatura programada com espectrometria de massas de catalisadores La _{1-x} Ce _x NiO ₃ sintetizados pelo método citrato.....	128
Figura 5.18 - Perfis de dessorção a temperatura programada com espectrometria de massas de catalisadores La _{1-x} Ce _x NiO ₃ sintetizados pelo método citrato.....	129
Figura 5.19 - Espectro de La 3d + Ni 2p de uma amostra representativa (x = 0) de La _{1-x} Ce _x NiO ₃ preparada pelo método citrato..	132
Figura 5.20 - Espectros de (a) La 3d _{5/2} e (b) O 1s dos óxidos La _{1-x} Ce _x NiO ₃ preparados pelo método citrato.....	133
Figura 5.21 - Espectros de Ce 3d _{5/2} dos óxidos La _{1-x} Ce _x NiO ₃ preparados pelo método citrato.....	134
Figura 5.22 - Distribuição de Ce e La na superfície das amostras La _{1-x} Ce _x NiO ₃ preparadas pelo método citrato. Razões atômicas experimentais Ce(Ce+La) versus as nominais.....	136
Figura 5.23 - Espectros de (a) La 3d + Ni 2p e (b) O 1s dos óxidos La _{1-x} Ce _x NiO ₃ preparados pelo método de precipitação.....	139
Figura 5.24 - Espectros de Ce 3d _{5/2} dos óxidos La _{1-x} Ce _x NiO ₃ preparados pelo método de precipitação.....	140
Figura 5.25 - Distribuição de Ce e La na superfície das amostras La _{1-x} Ce _x NiO ₃ preparadas pelo método de precipitação. Razões atômicas experimentais de Ce(Ce+La) versus as nominais.....	141
Figura 5.26 - Espectros de La3d + Ni2p dos óxidos La _{1-x} Ca _x NiO ₃ preparados pelo método citrato com adição sucessivas.....	143
Figura 5.27 - Espectros de (a) La 3d _{5/2} e (b) Ca 2p dos óxidos La _{1-x} Ca _x NiO ₃ preparados pelo método citrato com adição sucessivas...	144

Figura 5.28 - Razões atômicas superficiais (a) $\text{CO}_3^{2-}/(\text{La}+\text{Ca})$ e (b) $\text{Ni}/(\text{Ca}+\text{La})$ versus x em $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método citrato com adição sucessivas.....	146
Figura 5.29 - Conversão de (a) CH_4 e (b) CO_2 versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato. $T_{\text{reação}} = 750^\circ\text{C}$	147
Figura 5.30 - Razão (a) H_2/CO e (b) $X_{\text{CH}_4}/X_{\text{CO}_2}$ versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato. $T_{\text{reação}} = 750^\circ\text{C}$	150
Figura 5.31 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato após reação de reforma seca.....	151
Figura 5.32 - Conversão de (a) CH_4 e (b) CO_2 versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método de precipitação. $T_{\text{reação}} = 750^\circ\text{C}$	152
Figura 5.33 - Razão (a) H_2/CO e (b) $X_{\text{CH}_4}/X_{\text{CO}_2}$ versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método de precipitação. $T_{\text{reação}} = 750^\circ\text{C}$	154
Figura 5.34 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método de precipitação após reação de reforma seca.....	155
Figura 5.35 - Comparação entre os dois métodos de preparação através da conversão de CH_4 sobre catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$. Símbolo fechado: citrato e aberto: precipitação.....	156
Figura 5.36 - Conversão de (a) CH_4 e (b) CO_2 versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas. $T_{\text{reação}} = 750^\circ\text{C}$	158
Figura 5.37 - Razão (a) H_2/CO e (b) $X_{\text{CH}_4}/X_{\text{CO}_2}$ versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas. $T_{\text{reação}} = 750^\circ\text{C}$	159
Figura 5.38 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas após reação de reforma seca.....	160

Figura 5.39 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,03$) após a reação de reforma seca. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.....	161
Figura 5.40 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,1$) após a reação de reforma seca. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.....	161
Figura 5.41 - Conversão de (a) CH_4 e (b) CO_2 versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas. $T_{\text{reação}} = 750^\circ\text{C}$	163
Figura 5.42 - Razão (a) H_2/CO e (b) $X_{\text{CH}_4}/X_{\text{CO}_2}$ versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas. $T_{\text{reação}} = 750^\circ\text{C}$	163
Figura 5.43 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas após reação de reforma seca.....	165
Figura 5.44 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0$) após a reação de reforma seca. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.....	166
Figura 5.45 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,05$) após a reação de reforma seca. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.....	166
Figura 5.46 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,3$) após a reação de reforma seca. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.....	167
Figura 5.47 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,8$) após a reação de reforma seca. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.....	167
Figura 5.48 - (a) Conversão total de CH_4 , (b) conversão de CH_4 a CO , (c) conversão de CH_4 a CO_2 e (d) razão H_2/CO versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método citrato. $T_{\text{reação}} = 700^\circ\text{C}$	169
Figura 5.49 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato após reação de oxidação parcial do metano.....	171

Figura 5.50 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0$) após a reação de oxidação parcial do metano. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.....	172
Figura 5.51 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,7$) após a reação de oxidação parcial do metano. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.....	172
Figura 5.52 - CO , CO_2 e H_2 produzidos por pulsos de (a) CH_4 e (b) O_2/CH_4 a 700°C sobre os catalisadores reduzidos.....	174
Figura 5.53 - (a) Conversão total de CH_4 , (b) conversão de CH_4 a CO , (c) conversão de CH_4 a CO_2 e (d) razão H_2/CO versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método de precipitação. $T_{\text{reação}} = 700^\circ\text{C}$	177
Figura 5.54 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método de precipitação após reação de oxidação parcial do metano.....	179
Figura 5.55 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0$) após a reação de oxidação parcial do metano. À esquerda, aumento de 10000x e, à direita, aumento de 100000x.....	180
Figura 5.56 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,4$) após a reação de oxidação parcial do metano. À esquerda, aumento de 10000x e, à direita, aumento de 100000x.....	180
Figura 5.57 - CO , CO_2 e H_2 produzidos por pulsos de (a) CH_4 e (b) O_2/CH_4 a 700°C sobre os catalisadores reduzidos - precipitação.....	182
Figura 5.58 - Comparação dos dois métodos de preparação através da conversão de CH_4 a CO nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$. Símbolo fechado: citrato e aberto: precipitação.....	184
Figura 5.59 - (a) Conversão total de CH_4 , (b) conversão de CH_4 a CO , (c) conversão de CH_4 a CO_2 e (d) razão H_2/CO versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método citrato com adição sucessivas. $T_{\text{reação}} = 700^\circ\text{C}$	186
Figura 5.60 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas após reação de oxidação parcial do metano.....	187

- Figura 5.61** - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0$) após a reação de oxidação parcial do metano. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x (método citrato com adição sucessivas)..... 188
- Figura 5.62** - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,03$) após a reação de oxidação parcial do metano. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x (método citrato com adição sucessivas)..... 188
- Figura 5.63** - (a) Conversão total de CH_4 , (b) conversão de CH_4 a CO , (c) conversão de CH_4 a CO_2 e (d) razão H_2/CO versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método citrato com adição sucessivas. $T_{\text{reação}} = 700^\circ\text{C}$ 189
- Figura 5.64** - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas após reação de oxidação parcial do metano..... 190

1 - INTRODUÇÃO

O grande interesse na exploração de gás natural, junto com o aumento da demanda por energia e por derivados químicos que podem ser gerados a partir de gás de síntese, tem incentivado o desenvolvimento de processos para produção de CO e H₂. A reforma a vapor do metano, que é a tecnologia mais desenvolvida, é altamente endotérmica, utiliza reatores em que somente 40% da energia fornecida é consumida pela reação e sofre algumas limitações, como baixa seletividade para CO e alta razão H₂/CO, que é inadequada para a síntese de Fischer-Tropsch [1]. Assim, duas alternativas se mostram promissoras para a produção de gás de síntese: a reforma do metano com dióxido de carbono e a oxidação parcial do metano. O processo de reforma do metano com dióxido de carbono tem sido estudado intensivamente e recebido grande atenção do ponto de vista ambiental, pois a emissão de CH₄ e CO₂ na atmosfera leva ao aquecimento global através do efeito estufa. Através desta reação, estes gases prejudiciais podem ser simultaneamente convertidos a gás de síntese. A reforma com CO₂ também apresenta algumas vantagens sobre o processo de reforma a vapor, tais como a menor razão H₂/CO e a possibilidade de produzir CO com pureza mais elevada [2]. A reação de oxidação parcial do metano, por sua vez, apresenta como vantagens o fato de ser suavemente exotérmica e de produzir gás de síntese com razão molar H₂/CO igual a 2:1, o que possibilita que a mistura seja diretamente empregada na síntese do metanol ou na reação de Fischer-Tropsch [3].

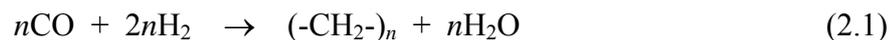
Vários catalisadores contendo metais nobres suportados (Rh, Pt, Ru, Pd) ou Ni têm mostrado alta conversão e elevada seletividade para CO e H₂ [4-6]. Embora, nestes estudos, óxidos irredutíveis como Al₂O₃, SiO₂ e MgO tenham sido usados como suportes, sua substituição por óxidos redutíveis pode resultar em benefícios adicionais ao processo. Dentre estes catalisadores, os metais nobres mostraram melhor desempenho quando comparados ao níquel, pois este último pode desativar-se devido à deposição de carbono. No entanto, o alto custo dos metais nobres torna atrativo o contínuo desenvolvimento de catalisadores de níquel para utilização industrial. Um dos desafios consiste em torná-lo mais resistente à deposição de carbono. Tem sido publicado que a adição de óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e de lantanídeos [7] ou a utilização de espécies metálicas altamente dispersas [8] sobre o suporte contribuem para a redução da formação de carbono, aumentando a estabilidade catalítica. O uso de uma nova família de precursores, tais como os óxidos tipo perovskita, pode ser a resposta para este problema. Nos anos recentes, grande atenção tem sido dada ao estudo de sistemas de óxidos com estrutura perovskita e à sua aplicação como catalisadores. Representado pela fórmula geral ABO₃ (onde A e B são usualmente cátions metálicos de terras raras e metais de transição, respectivamente), precursores com esta estrutura não somente satisfazem as exigências de estabilidade, mas também, através da redução dos cátions do sítio B que estão distribuídos na estrutura, resultam na formação de catalisadores com partículas metálicas estáveis e bem dispersas [9].

Ambos os cátions A e B podem ser substituídos, levando a uma grande classe de materiais de fórmula geral $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3\pm\delta}$. Nesta fórmula, δ representa o excesso de oxigênio devido à não-estequiometria destas espécies. Particularmente, a natureza e a quantidade do substituinte na posição A pode estabilizar os estados de oxidação do cátion B e/ou gerar vacâncias aniônicas no sólido [10]. Estes defeitos estruturais levam a modificações de algumas propriedades físico-químicas, favorecendo, por exemplo, o transporte dos íons dentro da estrutura. Isto provoca interessantes diferenças na conduta catalítica.

Tendo em vista a necessidade de desenvolvimento de processos para a produção de gás de síntese com razões adequadas H_2/CO e de catalisadores de Ni que sejam ativos para este processo e resistentes à formação de depósitos carbonáceos, foram preparados óxidos tipo perovskita $La_{(1-x)}Ce_xNiO_3$ e $La_{(1-x)}Ca_xNiO_3$, com o interesse de verificar o efeito do método de preparação e da substituição parcial do íon trivalente (La) por um íon tetravalente (Ce), que apresenta flexibilidade de mudança do estado de oxidação ou por um íon divalente (Ca) que apresenta propriedades básicas e podendo prevenir a formação de depósitos de carbono quando aplicados às reações de reforma do metano com CO_2 e de oxidação parcial do metano.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Grandes reservas de gás natural permanecem virtualmente intactas e precisam ser efetivamente utilizadas. Com os crescentes aumentos de preço do petróleo e a previsão de queda de produção num futuro próximo, tem-se observado uma tendência de crescimento no uso de combustíveis sintéticos. O metano é o componente majoritário do gás natural e uma das opções de sua utilização envolve a conversão inicial em gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) e sua subsequente transformação em produtos de maior valor agregado e de mais fácil transporte. O gás de síntese pode ser convertido em combustíveis líquidos parafínicos através das reações de Fischer-Tropsch (equação 2.1) sobre Fe, Co, Ru ou metais similares, e também pode ser usado para a produção de oxoálcoois e ácido acético [11].



Também é estimado que em muitas aplicações do gás de síntese, tais como síntese do metanol, de Fischer-Tropsch e de amônia, aproximadamente 60 a 70% do custo do processo está associado com a geração deste gás. A redução nos custos da geração do gás de síntese tem uma grande e direta influência sobre a economia global destes processos [11].

2.1 - Reações para Obtenção de Gás de Síntese

2.1.1 - Reforma a Vapor do Metano

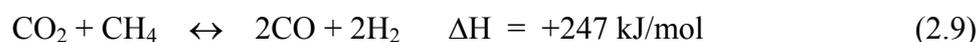
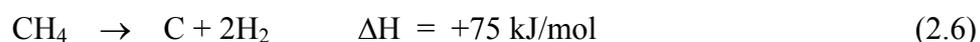
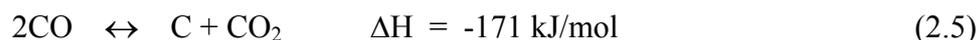
A Reforma a Vapor do Metano é tipicamente descrita pela reação dada pela equação (2.2) e é o principal processo industrial para a produção de hidrogênio e gás de síntese.



O primeiro estudo detalhado da reação catalítica entre vapor d'água e metano foi publicado em 1924, e durante todos esses anos muitos avanços na tecnologia do processo têm sido alcançados, verificando que muitos metais, incluindo níquel, cobalto, ferro e platina, podem catalisar esta reação [12].

Esta reação é altamente endotérmica e realizada a pressões de até 30 atm. Apesar da estequiometria da reação sugerir que é necessário apenas 1,0 mol de água por mol de metano, o excesso de vapor deve ser usado para reduzir a formação de carbono no produto.

Por ser uma reação endotérmica, muitas unidades de reforma a vapor operam em temperaturas acima de 800°C. O processo de reforma a vapor do metano na maioria das vezes tem a contribuição de várias reações diferentes, mostrada pelas equações (2.3) a (2.9) [13].



O processo de reforma a vapor do metano é usado para converter metano em CO e H₂ como descrito nas equações (2.2) a (2.9). O que na verdade ocorre é um número de reações competitivas que incluem a reforma com CO₂ e vapor, bem como a reação de deslocamento gás-água (2.3 - "shift"), metanação e reações de formação de carbono. O catalisador mais utilizado é o Ni suportado em material como alfa alumina contendo uma variedade de aditivos. Estes são íons alcalinos como potássio e cálcio, que servem para reprimir a deposição de carbono sobre o catalisador [13].

Apesar da reforma a vapor do metano ser o principal processo para produção de hidrogênio e gás de síntese, esta apresenta algumas desvantagens, pois requer uma grande quantidade de energia, o vapor superaquecido (em excesso) a alta temperatura tem um custo elevado, a reação de deslocamento gás-água produz concentrações significativas de dióxido de carbono no produto gasoso e, além disso, sofre algumas limitações como baixa seletividade para CO e alta razão H₂/CO, que é inadequada para a síntese do metanol e de Fischer-Tropsch. Assim, as reações de oxidação parcial do metano usando oxigênio e de reforma do metano com dióxido de carbono (reforma seca) apresentam-se como alternativas promissoras para a produção de gás de síntese [12].

2.1.1.1 - Mecanismo da Reação de Reforma a Vapor do Metano

Propõe-se o seguinte mecanismo para a reforma a vapor [14,15]:





onde M é o sítio ativo.

As reações dadas pelas equações (2.10), (2.11) e (2.12) representam a ativação do metano e a reação dada pela equação (2.13) consiste na decomposição da água. Por outro lado, a reação da equação (2.14) consiste na recombinação das espécies adsorvidas formando as espécies de CO-M e xH-M, que são dessorvidos como mostra as equações (2.16) e (2.17) para a obtenção dos produtos CO e H₂.

Estas reações estão envolvidas no processo de formação de carbono, que deposita-se sobre o catalisador, levando à obstrução dos poros e conseqüentemente à desativação do catalisador.

A formação do carbono se dá na superfície do catalisador através da dissociação do metano sobre a superfície do metal, produzindo espécies altamente reativas, que são provavelmente carbono atômico. Existem dificuldades em impedir a formação de carbono e muitos esforços tem sido realizados para diminuí-la. Atualmente, nas indústrias, contorna-se o problema através da alimentação de excesso de vapor, embora exista uma tendência a se diminuir a

razão de alimentação H_2O/CH_4 para reduzir o consumo de vapor e, conseqüentemente, o de energia. Para isso, é evidente a necessidade do desenvolvimento de catalisadores mais estáveis para o processo [15].

2.1.1.2 - Catalisadores Empregados na Reforma a Vapor do Metano

Na reforma a vapor do metano, um dos catalisadores mais utilizados é do tipo Ni/Al_2O_3 , que necessita de modificação devido à formação de carbono. Os compostos de potássio, cálcio e magnésio são tipicamente usados para acelerar as reações de remoção de carbono [11]. O objetivo da adição de promotores nos catalisadores de níquel, é favorecer a adsorção do vapor sobre o catalisador e aumentar a migração para a superfície do níquel dos grupos OH e/ou diminuir a dissociação do metano adsorvido. Essas modificações permitem reduzir a razão H_2O/CH_4 requerida para aumentar o tempo de vida do catalisador e alcançar uma razão estequiométrica apenas aumentando as temperaturas de pré-tratamento e de reação. Alguns efeitos tem sido evidenciados pela adição de óxidos de alcalinos ou alcalinos terrosos [16].

2.1.2 - Reforma Seca do Metano

A reação de reforma de metano com dióxido de carbono foi estudada pela primeira vez por Fischer e Tropsch (1928) e cálculos indicaram que esta reação era termodinamicamente favorável acima de 913K.

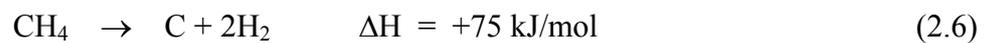
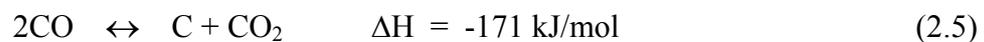


Com o aumento do interesse em inibir emissões de CO₂ e com a crescente necessidade de produzir gás de síntese (misturas CO/H₂), a reforma de metano com CO₂ tem recebido cada vez mais atenção. Esta é uma reação de especial importância, especialmente quando a razão H₂/CO obtida for baixa, pois assim estes produtos podem ser convertidos em produtos de maior valor agregado quando direcionados para a síntese de hidrocarbonetos líquidos, na reação de Fischer-Tropsch. Esta reação também apresenta implicações positivas do ponto de vista ambiental, porque ambos os gases, metano e dióxido de carbono, são parcialmente responsáveis pelo aquecimento global do planeta, causado principalmente pelo efeito estufa [17,18]. Além disso, este processo tem um grande potencial termoquímico para recuperação, estocagem e transmissão de energia solar e outras fontes de energia renovável através do uso do alto calor de reação e a reversibilidade deste sistema reacional [19]. Das muitas reações químicas reversíveis que vêm sendo estudadas para este propósito, a reforma CO₂/CH₄ e a reação reversa de metanação CO/H₂ são consideradas pioneiras em aplicações no armazenamento e na transmissão de energia solar.

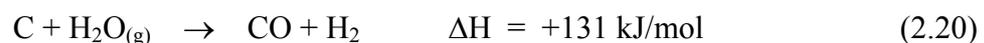
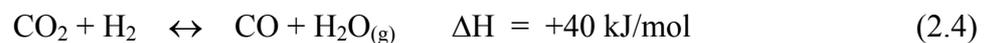
Porém, existem alguns obstáculos que limitam a aplicação do processo de reforma seca. Os principais deles são: a endotermicidade, a baixa taxa de reação e a formação de depósitos carbonáceos. Do ponto de vista industrial, também não é fácil fornecer dióxido de carbono puro e concentrado para o reformador sob pressões operacionais típicas. A maior dificuldade para realizar a reforma do

metano com dióxido de carbono é a formação de carbono, termodinamicamente favorecida, que desativa os catalisadores. Os catalisadores de Ni são os mais propensos à desativação. Apesar destes problemas, a reforma seca está entre as reações catalíticas mais elaboradas, o que é confirmado por publicações de numerosos trabalhos na literatura especializada [20].

Segundo Edwards & Maitra [21], além da reação clássica da equação (2.19), o processo de reforma do metano com CO₂ pode estar acompanhado, em certas condições de operação, de outras reações paralelas termodinamicamente possíveis. Dentre elas, pode-se citar as reações de formação de carbono, representadas pelas equações (2.5) e (2.6):



As equações (2.4) e (2.20), podem também ter importante influência nos resultados finais do processo de reforma.



A reação da equação (2.19) pode ser constituída da equação (2.5) e da reversa da reação da equação (2.6). Idealmente, o carbono formado na reação da equação (2.5) deveria ser consumido parcialmente pela reação reversa da equação (2.6) e, em menor escala, pela reação da equação (2.20). Esta pode ter um papel importante quanto à retirada do carbono formado, mas, no contexto da reação, o vapor é quase sempre formado via reação reversa de deslocamento gás-água (equação 2.4). Se a reação da equação (2.5) for mais rápida do que a taxa de remoção do carbono, haverá sérios problemas quanto à formação de coque, com conseqüente desativação do catalisador e bloqueio do reator pelo carbono formado, ou seja, a quantidade de coque aumenta impedindo o fluxo dos reagentes [21].

A reação mostrada pela equação (2.6) e a reversa da reação mostrada na equação (2.20) são favorecidas a baixas temperaturas que, junto com a reação da equação (2.5), podem ser grandes geradoras de carbono. É interessante notar que a reação da equação (2.4), que consome hidrogênio, representa uma desvantagem, a menos que ambas as reações, (equação 2.4) e (equação 2.20), ocorram mantendo a estequiometria constante. Portanto, o catalisador adequado para esta reação seria aquele que não somente acelerasse a reação e apresentasse uma alta conversão inicial, mas também evitasse a formação de depósitos carbonáceos e de água [21].

2.1.2.1 - Mecanismo da Reação de Reforma Seca do Metano

A ativação do metano ocorre de forma similar à apresentada para a reforma a vapor [14,15]:



Pode-se notar, pela seqüência acima, que são produzidas espécies do tipo $(\text{CH}_x)_{\text{ads}}$, resultando na presença indesejável de carbono. Este carbono formado na superfície do catalisador provoca o bloqueio dos sítios ativos, impedindo a contínua dissociação do metano. A reatividade destes depósitos de carbono e suas transformações dependem de vários fatores e são sensíveis ao tipo de superfície catalítica, à temperatura e à duração dos períodos térmicos [21]. Considerações similares também devem ser feitas com relação à ativação do CO_2 , através do seguinte mecanismo:



Apesar das espécies de metano e dióxido de carbono sofrerem dissociação separadamente, verificou-se que a dissociação do metano é facilitada pelo oxigênio adsorvido, resultante da dissociação do dióxido de carbono. Por outro lado, a dissociação deste se estimula pela presença do hidrogênio adsorvido

resultante da dissociação do metano e, possivelmente, de outros resíduos $(\text{CH}_x)_{\text{ads}}$. Desta forma, as reações que devem ser consideradas para a reforma seca do metano são [14]:



Portanto, é necessário que se tenha uma sincronia da ativação do CH_4 e do CO_2 . Caso isso não ocorra, haverá formação indesejada de depósitos de carbono e acúmulo no sítio ativo do catalisador o que, além de impedir a adsorção dos reagentes, diminuirá o rendimento da reação [15].

2.1.2.2 - Catalisadores Empregados na Reforma Seca do Metano

Todos os metais nobres do grupo VIII-A, com exceção do ósmio, e não-nobres como Cu, Ni e Co, depositados em uma variada gama de suportes, têm sido estudados como catalisadores para a reforma do metano com dióxido de carbono [22]. Metais como a platina têm se mostrado adequados e seu emprego tem permitido operar o reator de modo a evitar o acúmulo de depósitos carbonáceos e a conseqüente desativação. Industrialmente, o metal escolhido como catalisador é o Ni, pois apresenta atividade comparável à dos metais nobres.

No entanto, este desativa-se rapidamente devido à formação de depósitos carbonáceos. Considerando o alto custo e a disponibilidade limitada dos metais nobres, é mais atrativo desenvolver um catalisador de níquel com alto desempenho catalítico e resistente à desativação por coqueificação [17], uma vez que, a adição de óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos com alta basicidade nos catalisadores de Ni podem reduzir a formação de depósitos de carbono [23].

Um catalisador do tipo $\text{Ni}_{0,03}\text{Mg}_{0,97}\text{O}$ foi usado na reforma do metano com dióxido de carbono e exibiu estabilidade e alta atividade, sem formação de carbono. Os resultados de caracterização revelaram que este catalisador formava partículas de Ni altamente dispersas depois da redução e estas interagem com a superfície do suporte, reduzindo a formação de carbono [24].

Catalisadores de Ni suportados em La_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou CaO para a reforma do metano com CO_2 foram estudados por Zhang & Verykios [19]. Os autores observaram uma desativação contínua sobre os catalisadores de Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Ni/CaO enquanto que, com o catalisador de Ni/ La_2O_3 , verificaram um aumento na taxa de reação com o tempo durante as primeiras 2-5 horas de reação, atingindo, em seguida, a estabilidade, devido a formação de espécies LaO_x que interagem com os cristalitos de Ni. Assim, se propõe que enquanto o metano é adsorvido nos cristalitos de níquel, o CO_2 é preferencialmente adsorvido sobre o suporte La_2O_3 na forma de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. A reação entre as espécies de oxigênio, originadas do suporte La_2O_3 , e espécies de carbono, formadas da adsorção do CH_4 sobre os cristalitos de Ni oferece uma conduta catalítica estável e ativa para a reforma do

metano com CO_2 para produção de gás de síntese, apesar da deposição significativa de carbono sobre a superfície dos cristalitos de Ni. Tsipouriari & Verykios [25], sugeriram que a interação entre as espécies de níquel e lantânio cria um novo tipo de sítio ativo na interface Ni- La_2O_3 , que oferece uma performance ativa e estável da reforma do metano com dióxido de carbono para gás de síntese.

Em vários estudos [26-29], os catalisadores do tipo Pt/ ZrO_2 têm se mostrado muito estáveis para a reação de reforma seca quando operado a temperaturas moderadas, como 650°C . No entanto, estes catalisadores também desativam devido à deposição de carbono quando a reação é realizada em temperaturas altas como 800°C e quando a razão de $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ é maior que 1,0. Tem sido mostrado [30] que sobre catalisadores Pt/ ZrO_2 a decomposição do metano e a dissociação do CO_2 ocorrem via dois passos independentes. O primeiro envolve a decomposição do metano sobre a partícula metálica, resultando na formação de H_2 . O carbono formado durante a decomposição do metano pode parcialmente reduzir o suporte óxido próximo da partícula metálica ou, na ausência de um óxido redutível, formar depósitos de carbono sobre o metal. O segundo passo é a dissociação do dióxido de carbono. Este adsorve sobre o suporte e, quando está próximo da partícula metálica, dissocia-se para formar CO e O^{2-} . O oxigênio formado durante a dissociação pode então reoxidar o suporte, num mecanismo redox, promovendo uma limpeza contínua do carbono formado. O balanço entre a taxa de decomposição e a taxa de limpeza do carbono determina a estabilidade global do catalisador.

A adição de promotores a suportes do tipo ZrO_2 resulta em um aumento de atividade e estabilidade na reforma seca [30,31]. A adição de óxidos de La ou óxidos de Ce em catalisadores do tipo Pt/ZrO_2 empregados na reforma seca do metano com razão $CH_4:CO_2 = 2,0$, resultou em melhor desempenho catalítico e ambos catalisadores promovidos individualmente exibiram maior estabilidade que o catalisador de Pt/ZrO_2 [32]. O efeito do promotor La se deve à sua capacidade de aumentar a estabilidade térmica do suporte, enquanto o do Ce deve-se ao aumento da capacidade de troca de oxigênio do suporte.

A deposição de carbono pode ser evitada quando o níquel é depositado sobre suportes que possuem basicidade forte de Lewis, que pode ser alcançada, por exemplo, pela adição de óxidos de alcalinos terrosos no suporte. Através do aumento da basicidade de Lewis espera-se aumentar a habilidade do catalisador em quimissorver dióxido de carbono e, portanto, reduzir a formação de carbono via a reação de desproporcionamento do CO ($2CO \leftrightarrow CO_2 + C$). Por outro lado, a adição de promotores básicos pode também conduzir à estabilidade do catalisador e ao aumento do carbono depositado [33-35].

Hou *et al.* [36], estudaram catalisadores do tipo $Ni/\alpha-Al_2O_3$ promovidos com cálcio para a reforma do metano com CO_2 . A adição de pequenas quantidades de Ca conduziu a um aumento da atividade e estabilidade do catalisador. As caracterizações dos catalisadores promovidos com diferentes quantidades de cálcio como redução a temperatura programada, difração de raios X e espectroscopia fotoeletrônica de raios X indicaram que a presença de cálcio aumentou a dispersão do níquel, fortaleceu a interação entre o Ni e o Al_2O_3 e

retardou a sinterização do Ni. Porém, a razão Ca/Ni = 0,2 foi o ponto crítico, pois a deposição de carbono aumentou fortemente quando a quantidade de Ca (Ca/Ni) tornou-se maior que 0,1, sugerindo que a influência de Ca sobre a atividade do catalisador de Ni varia com a quantidade de Ca adicionada. Eles concluíram que uma maior quantidade de Ca cobria a superfície do suporte α -Al₂O₃ e retardava a interação de parte do Ni com o mesmo, aumentando a velocidade da reação de decomposição do metano.

Dias & Assaf [37], estudaram a influência da adição de cálcio ao catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ na reforma do metano com CO₂. Os catalisadores foram preparados através de impregnações sucessivas do suporte com níquel e cálcio, alternando-se a ordem de adição destes íons. A presença de cálcio, quando adicionado sobre o níquel, diminuiu a resistência do suporte à sinterização e se aglomerou como grânulos de óxido sobre os poros pequenos, bloqueando-os. O cálcio, quando adicionado antes do níquel, concorreu com este na interação com o suporte, favorecendo a formação de espécies de níquel mais reativas, ou seja, redutíveis em temperaturas mais baixas. Observaram-se que, em baixos teores, o cálcio aumentou a conversão e a estabilidade do catalisador, provavelmente devido a efeitos de atração eletrostática pelo CO₂, enquanto que, em altos teores, provocou o decréscimo da atividade, o que foi associado ao aumento de densidade eletrônica do catalisador.

2.1.3 - Oxidação Parcial do Metano

A oxidação parcial do metano para a produção de gás de síntese foi investigada pela primeira vez por volta dos anos 30 e esquecida por mais de 50 anos, certamente por causa do aumento no interesse pela reforma a vapor do metano e pelo fato de não haver, na época, catalisadores que evitassem a formação de carbono, uma vez que essa deposição não podia ser evitada pelo aumento da razão O_2/CH_4 ou pelo aumento da temperatura de reação, sem que houvesse o perigo de explosão, problemas de separação e diminuição na seletividade do gás de síntese. Depois deste período, a constatação de que alguns metais nobres poderiam, em escala laboratorial, catalisar a oxidação parcial do metano com pouca ou nenhuma deposição de carbono reacendeu o interesse industrial e acadêmico pela oxidação parcial catalítica do metano para a produção de gás de síntese [12].



Este processo (equação 2.23) opera em altas temperaturas e altas pressões (150 atm) e apresenta algumas vantagens sobre a reforma a vapor do metano convencional, uma vez que, este último é um processo altamente endotérmico e produz gás de síntese com razão $H_2/CO \geq 3$ [38]. Com a crise energética, foram realizados muitos estudos para encontrar uma rota eficiente para a produção de gás de síntese com razão $H_2/CO = 2,0$, que é desejável para síntese do metanol e para o processo de Fischer-Tropsch [39]. Assim, a oxidação parcial do metano é

considerada uma alternativa promissora para substituir a reforma a vapor, pois apresenta a razão H_2/CO desejada e também é suavemente exotérmica.

A reação do metano com oxigênio a altas temperaturas resulta principalmente em CO , CO_2 , H_2O , e H_2 . A composição do efluente gasoso depende da temperatura, pressão, composição do gás na entrada, e também de fatores cinéticos [12]. Na literatura têm sido propostos dois mecanismos para esta reação, dependendo do catalisador. Em um deles, considera-se que a oxidação parcial do metano ocorre via um mecanismo de dois passos, no qual ocorre primeiro a oxidação total de parte do metano a dióxido de carbono e vapor, seguida pelas reformas a vapor e seca do metano restante; enquanto o outro sugere a oxidação em um único passo, ou melhor, envolve a dissociação do metano e a reação deste com átomos de oxigênio adsorvidos na superfície do catalisador [14].

A possibilidade de formação de pontos quentes no leito catalítico foi bem estudada por Vermeiren *et al.* [40]. Estes autores mostraram que misturas de oxigênio e metano podem ser convertidas em gás de síntese com altos rendimentos usando catalisadores baseado em Ni. Medidas cuidadosas dos gradientes de temperatura no leito catalítico identificaram a ocorrência de reações exotérmicas próxima à entrada e reações endotérmicas depois do meio do leito. Eles sugeriram que isto poderia ser explicado por um mecanismo seqüencial, que denominaram oxi-reforma e que consiste de uma combinação das reações de combustão, reforma a vapor e deslocamento gás-água (*water-gas shift*).

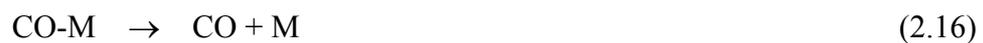
2.1.3.1 - Mecanismo da Reação de Oxidação Parcial do Metano

Como já citado, existem duas propostas de mecanismos para a reação de oxidação parcial do metano: a oxidação parcial direta (via um passo) e o mecanismo via dois passos.

O mecanismo sugerido para a oxidação parcial via um passo (assim como ocorre nas reações de reforma seca e a vapor) envolve a ativação do metano e a reação deste com átomos de oxigênio adsorvidos na superfície do catalisador [14].

Devido ao fato do metano ter uma estrutura molecular estável, a sua ativação requer altas temperaturas, em muitos casos. No entanto, os metais nobres são eficientes neste processo em temperaturas relativamente baixas. Frennet *et al.* [41] constataram que, em torno de 200°C, o hidrogênio é formado a partir da quimissorção do metano e fragmentos de hidrocarbonetos adsorvidos $(CH_x)_{ads}$ ($x=0, 1, 2$ e 3) permanecem na superfície, conduzindo à constatação que o hidrogênio se recombina e desorve da superfície do catalisador mais facilmente que as espécies $(CH_x)_{ads}$. Na quimissorção do metano, o $(CH_x)_{ads}$ que fica na superfície se encontra pronto para se recombinar com o hidrogênio ou reagir com outro grupo de átomos ou moléculas para formar uma nova molécula. Se a nova molécula for estável, as reações das espécies $(CH_x)_{ads}$ com outros grupos apresentarão vantagens em termos de energia e serão termodinamicamente possíveis. Desta forma, não há dúvida de que o oxigênio adsorvido (O_{ads}) é a melhor espécie para reagir com os $(CH_x)_{ads}$. Assim, se a espécie O_{ads} estiver presente em quantidade suficiente, gás de síntese será produzido. Como já discutido, nas reformas seca e a vapor, o dióxido de carbono e o vapor de água são

os responsáveis pelo fornecimento desta espécie (O_{ads}). A diferença entre estes processos está na rota do fornecimento de O_{ads} e na taxa ou cinética de reação. Assim, a reação de oxidação parcial direta segue o seguinte mecanismo [14]:



A reação da equação (2.24) consiste na decomposição do oxigênio que gera O_{ads} (O-M), que é um dos principais compostos para produção do gás de síntese [14]. As demais reações já foram explicadas nos itens anteriores.

Este processo via um passo é muito similar aos processos de reforma seca e a vapor, exceto pelo uso do oxigênio no lugar da água e do dióxido de carbono

para formar a espécie O-M. O interessante nisso é a presença do mesmo tipo de intermediário reativo (O_{ads}) em ambas reações [14].

Na temperatura de reação, a espécie O_{ads} pode se dessorver da superfície formando O_g (oxigênio gasoso), o qual é mais reativo e menos seletivo que o O_{ads} , e é responsável pela oxidação total do metano, produzindo CO_2 e H_2O . Como O_g é mais ativo, é difícil evitar a oxidação total em condições experimentais. Então, é razoável sugerir que a oxidação parcial do metano procede por ambos mecanismos: via um passo e via dois passos (oxidação + reforma seca e a vapor), pois O_{ads} e O_g podem coexistir na temperatura de reação [14].

A oxidação parcial via dois passos ocorre através das seguintes reações:



Ocorre primeiro a oxidação total de uma parte do metano (equação 2.25) formando dióxido de carbono e vapor de água. Estes produtos reagem com o metano remanescente (equações 2.2 e 2.19) para produção de gás de síntese. Também acontece a reação de deslocamento gás-água (equação 2.3) que

acompanha as reações de reforma. A partir destas reações é possível verificar que a oxidação parcial via dois passos depende do progresso da oxidação total e das reformas para produção de gás de síntese [15].

Neste processo, a deposição de carbono, que é termodinamicamente favorável, deve ser considerada e pode se dar pelo desproporcionamento do monóxido de carbono (equação 2.5) (reação de Boudouard), ou pela decomposição catalítica do metano (equação 2.6) [12]:



Jin *et al.* [3] estudaram o mecanismo da oxidação parcial do metano sobre o catalisador de Ni/ α -Al₂O₃. Os autores mostraram através de experimentos de reação de superfície a temperatura programada (TPSR) que o CH₄ se dissocia sobre o níquel metálico (Ni⁰) a 390°C formando hidrogênio e espécies de C na superfície, que foram designadas por Ni---C. O hidrogênio gasoso é liberado da superfície do catalisador desde que o hidrogênio adsorvido se recombine facilmente. Assim, a dissociação do metano sobre Ni metálico pode ser representada pelos seguintes passos:



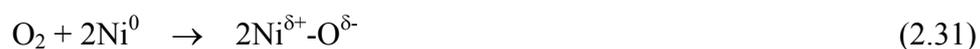


Por outro lado, para a dissociação do metano sobre NiO, os autores verificaram que a interação do metano com o óxido de níquel envolve principalmente a combustão completa do metano para produzir CO₂ e H₂O e, simultaneamente, NiO é reduzido para Ni⁰, sobre o qual ocorre a dissociação do metano. O acúmulo das espécies de Ni---C sobre a superfície do catalisador resulta no decréscimo dos sítios ativos de Ni⁰, e conseqüentemente na queda de conversão do CH₄. A interação do metano com NiO pode ser representada como:



Os autores mostraram que a ativação do oxigênio sobre Ni⁰ procede via formação da ligação Ni-O; a quebra desta ligação forma CO com as espécies de C na superfície. Sugeriram dois tipos de ligações Ni-O; uma ligação forte, Ni²⁺-O²⁻, e uma ligação relativamente fraca, Ni^{δ+}-O^{δ-}. Estas duas espécies de oxigênio mostram diferentes performances quando reagem com Ni---C. As espécies de Ni²⁺-O²⁻ podem facilmente oxidar Ni---C para CO₂ devido à sua forte habilidade de oxidação, enquanto que as espécies de Ni^{δ+}-O^{δ-} reagem com Ni---C para formar CO com alta seletividade.

Baseado nestes processos de ativação do metano e do oxigênio, os autores propuseram o seguinte mecanismo para a reação de oxidação parcial do metano sobre catalisadores de níquel metálico:



Níquel metálico é oxidado antes de começar a reação. Sobre este NiO ocorre a combustão total do metano em uma dada extensão, resultando em rápido aumento de temperatura no leito catalítico. Nesta temperatura crítica, além da oxidação completa do metano, ocorre também a redução transiente do NiO para Ni⁰ pelo CH₄, que conduz à formação adicional de CO₂ e H₂O. A ativação dissociativa do metano forma H₂ e espécies Ni---C na superfície do catalisador. Estas espécies Ni---C reagem com as espécies de Ni^{δ+}-O^{δ-}, derivadas da ativação do O₂, formando o produto primário CO. Por isso, os autores concluíram que o mecanismo da reação de oxidação parcial do metano segue a rota de oxidação direta [3].

2.1.3.2 - Catalisadores Empregados na Oxidação Parcial do Metano

Os catalisadores de metais nobres, tais como Ir, Pt, Pd, Rh e Ru apresentam elevada atividade na oxidação parcial do metano [43-46], mas têm um custo muito elevado. Portanto, vários tipos de catalisadores baseados em metais não-nobres como Co, Fe, Ni, Mo, V ou W têm sido estudados [3, 12, 47-49]. Os catalisadores de Ni, têm sido extensivamente usados devido a sua alta atividade e custo relativamente baixo. No entanto, para inibir a formação de coque, eles têm sido modificados com a presença de óxidos de metais alcalinos ou de terras raras [50,51], ou suportados sobre óxidos do tipo perovskitas [52].

As técnicas de difração de raios X e espectroscopia fotoeletrônica de raios X foram utilizadas para analisar um catalisador do tipo 25% Ni/Al₂O₃ após exposição à reação de oxidação parcial do metano [12]. Foi observado que o leito catalítico apresentava três regiões: a primeira continha NiAl₂O₄ na superfície de contato inicial do leito com os reagentes, que apresentava atividade moderada na combustão completa do metano. A segunda, que estava logo abaixo da primeira, continha como fase predominante partículas de NiO e Al₂O₃, onde a oxidação completa do metano a dióxido de carbono e vapor de água ocorria, resultando em altas temperaturas nesta seção e em total consumo de oxigênio. Na terceira região, a fase predominante no leito catalítico era níquel metálico suportado sobre alumina (Ni/Al₂O₃), onde a temperatura do leito era mais baixa, pois nesta região ocorriam as reforma seca e a vapor do metano remanescente. É nesta última região que ocorre a formação de CO e H₂. Nestes ensaios também foi verificado que em tempos de contato muito curtos dos reagentes com o catalisador, o

oxigênio não reagido causava a oxidação de todo níquel metálico à fase inativa NiAl_2O_4 .

Estudos de espectroscopia fotoeletrônica de raios X mostraram que carbono não foi formado na superfície do catalisador abaixo de 700°C . No entanto, água e dióxido de carbono foram produzidos. O teor de carbono na superfície aumentou rapidamente com o aumento da temperatura para 750°C e a quantidade de carbono gerada foi influenciada pela razão CH_4/O_2 . Em razões de $\text{CH}_4/\text{O}_2 \geq 2,0$, a reação produziu grandes quantidades de carbono, enquanto que, em razões de $\text{CH}_4/\text{O}_2 \leq 1,25$, não foi observada formação de carbono em quantidade significativa [12].

Uma série de catalisadores do tipo NiO/MO_x ($\text{M} = \text{lantanídeos, Ca, Mg, Al}$ com $\text{Ni}:\text{M} \geq 1:1$) foram estudados na oxidação parcial do metano e mostraram uma substancial deposição de carbono, durante a reação, que todavia, apresentou pouca ou nenhuma influência sobre a atividade catalítica e seletividade [4,53].

Miao *et al.* [51] estudando catalisadores do tipo $\text{LiNiLaO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, ou melhor, catalisadores de Ni modificados com óxidos de metais alcalinos e óxidos de terras raras, verificaram que esta modificação não somente aumentava a atividade na oxidação parcial do metano para produção de gás de síntese e a estabilidade térmica dos catalisadores a altas temperaturas, como também aumentava a resistência dos catalisadores à deposição de carbono.

O catalisador exerce uma influência determinante no caminho sugerido pela reação de acordo com a ligação O-metal (oxigênio-metal). Os catalisadores de Rh, Ru e Ir apresentam ligações O-metal fortes e são mais ativos que os

catalisadores de Pt e Pd. Os dois últimos apresentam ligações O-metal relativamente fracas, conduzindo à formação de altas concentrações de O₂ (oxigênio gasoso), o que leva à conclusão que o mecanismo predominante é o de dois passos, que é evidenciado por baixas seletividades a monóxido de carbono observadas para catalisadores de Pd/MgO e Pt/MgO em relação ao dióxido de carbono. Já para os catalisadores de Ru, Rh e Ir, como o segundo passo do mecanismo via dois passos é a reforma combinada, que tem alta energia de ativação, e os sítios ativos na ativação do metano devem ser inibidos pela alta concentração de dióxido de carbono e vapor de água no reator, este não é o mecanismo sugerido, pois estes catalisadores, apresentam forte ligação O-metal que conduz à formação de altas concentrações de O_{ads} apresentando predominantemente a oxidação via um passo e, conseqüentemente, alta atividade para CO, como verificado com amostras de Rh/MgO, Ru/MgO e Ir/MgO [14].

Em um experimento com o catalisador Rh/MgO sem tratamento de redução prévio encontrou-se que a temperatura de ignição variou de 550°C para 620°C, mas a conversão do metano e a seletividade de CO foram as mesmas encontradas com o catalisador pré-reduzido. Como o óxido cobre a superfície do catalisador não reduzido, os resultados implicam que a ligação O-metal está envolvida nas reações cinéticas [14].

Experimentos realizados sobre catalisadores de níquel suportados sugeriram que a oxidação parcial do metano ocorre pelo mecanismo via dois passos, pois foi observado no leito catalítico a presença de duas regiões distintas durante a reação: uma região exotérmica no início do leito que foi atribuída à

combustão de 25% do metano alimentado, resultando no consumo total do oxigênio e, uma região endotérmica subsequente, que foi atribuída às reformas seca e a vapor do metano remanescente. Foi verificado que a formação de hidrogênio e monóxido de carbono exige que o níquel esteja na forma reduzida, que é obtida em situações deficientes em oxigênio. Neste caso, a cinética do processo global é limitada pela taxa de difusão do oxigênio através do filme gasoso até o interior dos poros, sendo a concentração efetiva deste gás na superfície do catalisador durante a reação, essencialmente zero, permitindo a permanência do níquel no estado de oxidação zero [11].

Zhu *et al.* [54] estudaram a aplicação de catalisadores de níquel (5, 10 e 20%) suportados em céria dopada com 4% de lantânio para a reação de oxidação parcial do metano e verificaram que todos foram altamente ativos e seletivos a temperaturas superiores a 550°C. No entanto, somente o material com 5% Ni-Ce(La)O_x, com alta dispersão de níquel sobre o suporte, mostrou elevada resistência à deposição de carbono e, portanto, alta estabilidade sob condições de reação. Este efeito de resistência à deposição de carbono do sistema de Ni-Ce altamente disperso foi atribuído à facilidade de transferir oxigênio da céria para a interface do Ni, efetivamente oxidando algumas espécies de carbono produzidas pela dissociação do metano sobre o níquel.

Catalisadores de Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ e Pt/Ce-ZrO₂ foram estudados por Mattos *et al.* [55] na oxidação parcial do metano. Os autores verificaram que o catalisador Pt/Ce-ZrO₂ foi o mais ativo, estável e seletivo. Este resultado foi explicado pela maior redutibilidade e maior capacidade de fornecer e estocar

oxigênio dos catalisadores de Pt/Ce-ZrO₂, o que permitiu a remoção contínua de depósitos carbonáceos dos sítios ativos, favorecendo a estabilidade e atividade do mesmo.

Dong *et al.* [56] propuseram um mecanismo para a reação de oxidação parcial do metano sobre um catalisador de 15%Ni/CeO₂. Eles observaram que quando o catalisador reduzido foi exposto a pulsos de metano, uma grande quantidade de CO foi formada. Esta ocorreu através da reação entre as espécies CH_x adsorvidas e as espécies de oxigênio da rede do suporte de CeO₂, uma vez que espécies de oxigênio na fase gasosa não estavam presentes no sistema. Durante os pulsos de metano, algumas espécies de carbono foram depositadas sobre a superfície do catalisador. Com isso, os autores propuseram o seguinte mecanismo (Figura 2.1): metano se adsorve sobre o níquel metálico e se dissocia, formando hidrogênio e espécies de carbono (CH_x, x = 0-3), que podem facilmente migrar para a interface do Ni/CeO₂ devido a grande extensão da fronteira entre CeO₂ e Ni. Estas espécies, após migrarem para a interface metal-suporte, reduzem o CeO₂ próximo à partícula metálica de Ni para produzir CO ou, na ausência do oxigênio da rede, formam depósitos de carbono sobre o Ni metálico ou migram para a superfície do suporte CeO₂. O segundo passo é ativação do O₂. O oxigênio da rede, removido pela reação com as espécies de carbono, pode ser reabastecido pelo oxigênio da fase gasosa via um mecanismo redox. O balanço entre a taxa de decomposição do metano e a taxa de remoção das espécies de carbono pelo oxigênio da rede do suporte CeO₂ determina a estabilidade global do catalisador.

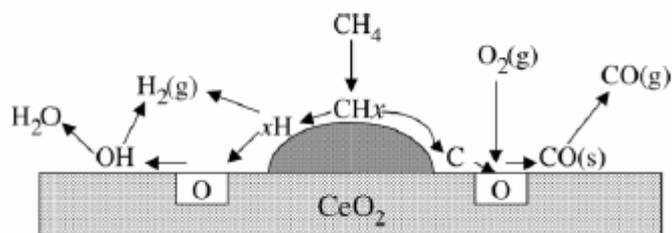


Figura 2.1 - Mecanismo da oxidação parcial do metano sobre catalisador de Ni/CeO₂ [56].

Catalisadores de níquel suportados em La₂O₃ e MgO foram altamente ativos na reação de oxidação parcial do metano [57]. Sobre o suporte de óxido de lantânio, o óxido de níquel interagiu, através de uma reação do estado sólido, com as camadas próximas da superfície das partículas do suporte e formou a estrutura LaNiO₃, sendo esta a fase com maior quantidade de Ni. Esta fase, quando ativada em fluxo de H₂ se reduz, gerando partículas metálicas finamente dispersas sobre a matriz La₂O₃. Estas partículas de Ni é que são responsáveis pelo desempenho do catalisador na produção de gás de síntese. Os catalisadores Ni/MgO mostraram-se mais ativos e mais estáveis que os catalisadores Ni/La₂O₃. Esta maior atividade dos catalisadores suportados em MgO foi atribuída ao fato da solução sólida NiO/MgO produzir partículas metálicas de Ni mais dispersas sobre a superfície do suporte do que os catalisadores suportados em La₂O₃.

2.1.4 - Oxidação Total ou Combustão do Metano

A combustão catalítica do metano (equação 2.25) tem sido intensamente estudada como uma alternativa à combustão térmica convencional. Este método se

mostra mais eficiente na produção de energia em combustores de turbinas a gás, o que ajuda a reduzir emissões de poluentes. Isso ocorre porque, devido à seletividade do catalisador, são obtidos níveis muito baixos de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos [58].



Este processo pode ocorrer tanto sobre metais nobres quanto sobre óxidos de metais de transição. Estas duas famílias de catalisadores têm sido muito estudadas nas últimas décadas, porém a tecnologia atual de combustão catalítica envolvendo metano como combustível é voltada para metais nobres suportados. A principal vantagem dos metais nobres sobre os óxidos de metais de transição é a atividade específica superior, que os torna melhores candidatos para a combustão de hidrocarbonetos a baixa temperatura. Esta vantagem é mais importante quando o hidrocarboneto em questão é o metano, uma vez que sua ativação apresenta grande dificuldade. Entre os metais nobres, a platina e o paládio são os mais usados e estudados. Eles podem ser obtidos com alto grau de dispersão quando depositados em suportes convencionais como sílica ou alumina. Como é de se esperar, o aumento da dispersão do metal leva ao aumento da atividade catalítica [58].

2.1.4.1 - Catalisadores Empregados na Combustão Total do Metano

Catalisadores altamente ativos são necessários para iniciar a combustão catalítica do metano em temperaturas razoavelmente baixas. Estes catalisadores geralmente têm que ser estáveis termicamente e resistir a temperaturas de operação acima de 1000K.

Um dos mecanismos propostos para a oxidação total do metano em catalisadores de paládio é o de oxi-redução, envolvendo a reação do metano adsorvido no metal com a superfície oxidada do paládio, seguida da reoxidação do paládio com o oxigênio. Já a aplicação de platina na oxidação total do metano é muito menos estudada do que de paládio. Para os catalisadores de platina, aparentemente é necessário fazer uma distinção entre partículas grandes e pequenas de metal. Trabalhos experimentais em cristais de platina mostraram que o oxigênio reage com as duas camadas superiores da superfície, quimisorvendo-se dissociativamente em temperaturas menores que 500°C. Quando suportadas, partículas pequenas e grandes de platina podem coexistir. No entanto, as grandes são responsáveis pelas taxas de reação mais altas. Também é verificado que a platina pouco oxidada se apresenta mais ativa que as espécies fortemente oxidadas. Assim, as operações em situações ricas em metano tendem a oxidar menos a superfície da platina, o que resulta em atividades mais altas que as de catalisadores de paládio, nestas condições [58].

No entanto, o alto custo e a estabilidade térmica relativamente limitada dos metais nobres são estímulos para a pesquisa de catalisadores alternativos. Vários óxidos de metais de transição simples ou à base de misturas, em particular o

Co_3O_4 , exibem boa atividade catalítica para a combustão do metano, mas em muitos casos a estabilidade térmica deles é mais baixa do que dos metais nobres. Com isso, muita atenção tem sido dada aos óxidos do tipo perovskita baseados em metais de transição, uma vez que estes exibem propriedades muito importantes para a alta atividade na oxidação total de hidrocarbonetos e são mais estáveis termicamente que os óxidos de metais de transição simples [59]. Maiores detalhes sobre estes catalisadores estão dados na seção “Perovskita como catalisador”.

2.2 - Deposição de Carbono

A dissociação do metano (reações das equações 2.10, 2.11 e 2.12) e a reação de desproporcionamento de CO ou reação de Boudouard (equação 2.5) são provavelmente as duas principais rotas da deposição de carbono [21].

A reação de desproporcionamento de CO é exotérmica e a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura da reação, enquanto que a reação de decomposição do metano é endotérmica e a constante de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura. Reitmeier *et al.* [60] publicaram que para algumas reações com uma mistura de H_2 , CO, CH_4 , CO_2 e H_2O , em equilíbrio termodinâmico, a deposição de carbono grafite diminuía com o aumento da temperatura, evidenciando que a principal causa para a deposição de carbono era o desproporcionamento de CO. Em outro estudo, foi observado que com o aumento da temperatura de reação, a quantidade de carbono diminuía em ambas atmosferas

de CO₂/CH₄/N₂ e CO/N₂, mas aumentava em atmosfera de CH₄/N₂. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostraram formações de carbono filamentosas tipo “*whisker*” nas atmosferas de CO₂/CH₄/N₂ e CO/N₂ e carbono encapsulado na atmosfera de CH₄/N₂. Desde que a morfologia do carbono depositado sobre o catalisador em atmosfera de CO₂/CH₄/N₂ seja similar ao depositado em atmosfera de CO/N₂, foi sugerido que o desproporcionamento de CO é um dos principais passos para a geração de carbono na decomposição de CO₂ [61].

Estudos realizados com metais de transição mostraram que entre os metais níquel, rutênio e platina, a seguinte ordem crescente de deposição de carbono foi encontrada: Ru < Pt < Ni. Portanto, o níquel é muito mais sensível à deposição de carbono do que os metais nobres. Este depósito ocorre de várias formas: carbono atômico adsorvido, que é altamente reativo; carbono amorfo; carbono filamentosos e carbetos [15].

O carbono atômico adsorvido é aquele cuja quantidade formada não varia com o tempo de reação, sendo proporcional à atividade, o que sugere sua participação como intermediário da reação [15].

O carbono amorfo se forma encapsulando a partícula metálica, resultando em desativação. Sua deposição ocorre através da formação de um polímero -CH₂-, o qual é lentamente transformado em depósitos poliaromáticos menos reativos, tendendo a grafite [15].

O carbono filamentosos, também chamado de carbono “*whisker*”, é formado no processo de dissociação de hidrocarbonetos. Esta dissociação ocorre

de um lado do cristal do metal, enquanto sua nucleação ocorre no lado oposto, o que ocasiona o crescimento de um filamento de carbono, sem desativação do sítio. No entanto, esta fibra pode crescer e se romper, causando a remoção da partícula metálica do catalisador [15].

A fase carbeta surge da reação do carbono com o metal, arrastando-o para fora da estrutura, provocando corrosão por “*pitting*” [15].

A formação de carbono sobre a superfície de catalisadores de níquel é bem conhecida e o seu mecanismo consiste em dois passos: o primeiro é a formação de átomos de carbono por um composto intermediário tipo carbeta e o segundo é a formação da fase grafítica. Na dissociação dos hidrocarbonetos ocorre a produção do carbono monoatômico, conhecido como C_{α} que é altamente reativo e facilmente gaseificado e, por isso, é um intermediário da reação. No entanto, se o C_{α} existe em excesso, a polimerização é favorecida formando a fase grafítica, ou C_{β} , que é bem menos reativa que a fase carbeta, o que levará ao seu acúmulo e à dissolução no níquel [62].

O crescimento de filamentos de carbono se inicia em partículas metálicas de 50 a 500 Å de diâmetro. O passo principal do crescimento do filamento é a difusão do átomo de carbono através da partícula. As faces do cristal de níquel apresentam propriedades e funções diferentes na formação de carbono: as faces (100) e (110) iniciam cataliticamente a geração de átomos de carbono a partir do metano, enquanto que a face (111) é responsável pela construção da estrutura grafítica [63].

A dissolução do carbono no níquel é essencial para o crescimento de carbono tipo “*whisker*”. O processo se inicia aparentemente pela formação de carbeto de níquel, embora isto não esteja claro, pois o carbeto é instável sob as condições onde a amostra pode ser analisada. No entanto, traços de carbeto têm sido observados [64,65].

Uma vez que o carbono tenha sido dissolvido e formado um composto de níquel, a difusão através da partícula metálica para as partículas vizinhas começa a ocorrer. O carbono levanta a partícula de níquel na extremidade de um filamento. O níquel permanece como um catalisador ativo, mas o acúmulo de filamentos bloqueia o leito catalítico e aumenta a pressão até níveis inaceitáveis [65]. A gaseificação destes filamentos ocorre via o processo reverso, com o carbono difundindo-se através da partícula de níquel para ser gaseificado na superfície catalítica [66]. Nem todo carbono formado na superfície dissolve no níquel. Parte do carbono permanece na superfície e encapsula o níquel. Uma vez formado, o encapsulamento desativa o catalisador e é dificilmente gaseificado [64,65].

Em geral, a deposição de carbono pode ser reduzida se o níquel é suportado sobre óxidos de metais com alta basicidade, pois o aumento na basicidade do material do suporte promove a quimissorção do CO₂ e o aumento na concentração de CO₂ adsorvido retarda a formação de carbono via a reação reversa de desproporcionamento de CO. Por outro lado, a deposição de carbono também depende da estrutura do catalisador. Para desenvolver um catalisador com alto desempenho, é necessário esclarecer o mecanismo da reação e identificar os passos determinantes da formação de carbono [61].

Os efeitos dos suportes [22,34,67] e aditivos [33,35] sobre a formação de carbono e sobre a estabilidade dos catalisadores baseados em níquel tem sido investigado extensivamente. Bradford & Vannice [22] examinaram catalisadores de níquel e platina e verificaram que a deposição de carbono foi suprimida quando TiO_2 e ZrO_2 foram usados como suporte. Horiuchi *et al.* [67] e Yamazaki *et al.* [34] mostraram que a deposição de carbono diminuiu quando o metal foi suportado em óxido metálico com forte basicidade de Lewis, favorecendo então a adsorção de CO_2 e suprimindo o desproporcionamento de CO. Porém, Zhang & Verykios [33] reportaram que a adição de um promotor básico como CaO no catalisador de Ni/ Al_2O_3 resultou em aumento, tanto da estabilidade catalítica como da deposição de carbono.

Alternativamente, é plausível que a deposição de carbono esteja relacionada com a estrutura do catalisador. Por exemplo, Chen & Ren [68] estudaram a reforma do metano com CO_2 sobre catalisadores de Ni/ Al_2O_3 e observaram que a deposição de carbono foi marcadamente suprimida quando a estrutura espinélica NiAl_2O_4 era formada durante o pré-tratamento. Tem sido sugerido que a forte interação entre o Ni e Al_2O_3 resulta na formação de pequenos cristais de níquel, que são relativamente mais resistentes à sinterização e à formação de carbono [69]. Em adição, a acidez do suporte também deve ser um fator importante para a estrutura cristalina do metal. Depois de investigar a natureza de Pd, Pt e Rh sobre um número de suportes utilizando medidas de NH_3 , Masai *et al.* [70] reportaram que havia uma correlação entre a dispersão do metal e a acidez de Lewis do suporte. Esta relação deve ser devido ao fato que os

átomos metálicos preferem residir nos sítios ácidos de Lewis. Em outras palavras, a atividade catalítica e a deposição de carbono são fortemente dependentes de parâmetros como estrutura cristalina do metal, interação metal-suporte, acidez do suporte e a possibilidade da basicidade do suporte.

2.3 - A Estrutura Perovskita

O uso de óxidos tipo perovskita como catalisadores foi estudado pela primeira vez por Meadowcroft, em 1970, na redução eletroquímica de oxigênio. Pouco depois, Voorhoeve *et al.* (1972) reportaram a alta atividade catalítica de óxidos com estrutura tipo perovskita para a oxidação heterogênea [71].

Os óxidos tipo perovskitas são caracterizados por possuírem uma única estrutura capaz de aceitar uma grande faixa de defeitos [72] e por exibirem propriedades do estado sólido que são relativamente fáceis de controlar e modificar mediante trocas na composição química, dando lugar a interessantes propriedades catalíticas. Estes sólidos são altamente resistentes a altas temperaturas, estáveis mecânica e quimicamente em condições de reação e apresentam interessantes propriedades condutoras e dielétricas [73].

2.3.1 - A Estrutura

As perovskitas constituem uma família de compostos de estrutura cristalina similar à do mineral de mesmo nome, CaTiO_3 . As mais abundantes são os óxidos iônicos com estequiometria ABO_3 , em que A pode ser terras raras, alcalinos terrosos, alcalinos e outros íons grandes como Pb^{2+} e Bi^{3+} , que se encaixam dentro do sítio dodecaédrico da estrutura, e os íons B podem ser íons metálicos de transição 3d, 4d e 5d localizados no centro de um octaedro no qual os vértices são ocupados por íons O^{2-} [71].

A estrutura perovskita ideal consiste no empacotamento cúbico compacto de íons X e A, em proporção de 3:1 (camadas AX_3), com os íons B ocupando a quarta parte dos interstícios octaédricos no adjacente ao cátion A [74].

Na Figura 2.2a, a origem centra-se nos íons B que ocupam os vértices do cubo, estando o íon A no centro e os íons de oxigênio nos pontos médios das arestas. Nesta estrutura pode-se observar que o íon B está hexacoordenado e o íon A está dodecacoordenado pelos íons de oxigênio. O esqueleto desta estrutura está formado por octaedros BX_3 , os quais compartilham os vértices numa disposição cúbica, com os íons A nos espaços dodecaédricos. Na unidade de cela centrada nos íons A (Figura 2.2b), se distingue o empacotamento cúbico centrado nas faces. A estrutura perovskita é, desta maneira, uma superestrutura com um esqueleto ReO_3 formado pela introdução dos cátions no octaedro BX_3 construído [74].

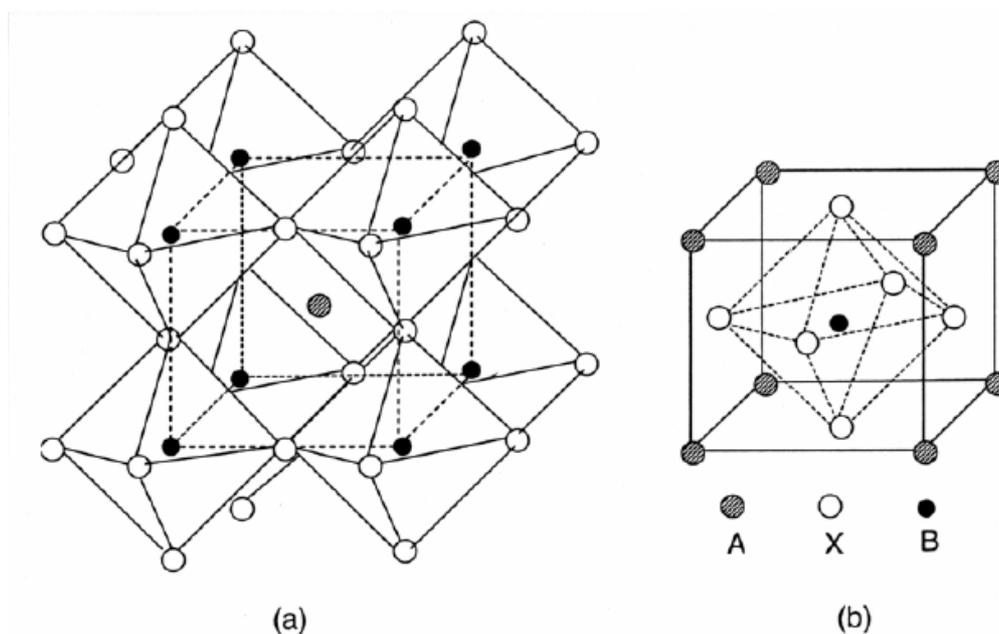


Figura 2.2 - Estrutura ideal de uma perovskita ABX_3 : (a) cátion A; (b) cátion B no centro da cela unitária [74].

A estabilidade das perovskitas provém fundamentalmente da energia de Madelung, devida aos cátions B situados nos espaços octaédricos e é determinada pela tendência deste íon a uma coordenação octaédrica e uma carga iônica elevada. Para a estabilidade destes compostos, é necessário também que o cátion A, que ocupa os espaços dodecaédricos, seja de tamanho grande. Os limites inferiores dos raios catiônicos nas perovskitas são $r_A > 0,9 \text{ \AA}$ e $r_B > 0,51 \text{ \AA}$. Se o raio do cátion B é menor, ele não alcança a distância ótima de separação em relação ao átomo de oxigênio, onde os octaedros não são estáveis e a estrutura, no caso de um óxido simples, se estabilizaria mediante uma coordenação menor. Com base em considerações geométricas, foram definidos os limites toleráveis do tamanho dos íons mediante um fator de tolerância t [71]:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.33)$$

em que R é o raio iônico dos íons A, B ou do átomo de oxigênio. Quando o valor de t é aproximadamente igual a um, a estrutura obtida é cúbica ideal, como mostrada na Figura 2.2. A estrutura perovskita se forma dentro do intervalo $0,75 < t < 1,0$, com valores do fator de tolerância entre 0,8 e 0,9.

Além da relação entre os raios iônicos, outra condição fundamental é a eletroneutralidade, isto é, a soma das cargas dos íons A e B deve ser igual ao total de cargas dos ânions X. Isto é alcançado pela distribuição de cargas da seguinte forma: $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$, $A^{3+}B^{3+}O_3$. Por outro lado, a substituição parcial dos íons A e B para formar óxidos complexos é possível desde que se mantenha a estrutura perovskita. A estrutura perovskita ideal se encontra em muitos poucos casos com fatores de tolerância muito próximos a unidade e temperaturas de calcinação elevadas. Em outras condições, aparecem distorções da estrutura. As distorções mais conhecidas e estudadas são a ortorrômbica e a romboédrica [74].

Inúmeras classes de materiais com estrutura tipo perovskita são formadas de células básicas de perovskita separadas por camadas intermediárias, tais como de óxidos de metais alcalinos terrosos. Além da diversidade de composições resultantes dessas combinações, esses materiais podem tolerar a substituição parcial significativa (em quantidade) e não estequiométrica, mantendo ainda sua estrutura. Por exemplo, íons metálicos tendo diferentes valências podem substituir ambos os íons A e B, gerando um número não-inteiro de átomos de oxigênio [71].

Nas perovskitas ABO_3 , os íons A são, em geral, cataliticamente inativos; os íons metálicos ativos na posição B são situados a distâncias relativamente grandes (aproximadamente 0,4 nm) um do outro, de modo que uma molécula reagente interage somente com um único sítio. Todavia, para um centro único de A ou B, ambos os cátions A e B podem ser substituídos, levando a uma grande classe de materiais de fórmula geral $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$. Na fórmula, δ representa o excesso de oxigênio devido à não estequiometria destas espécies. Particularmente, a natureza e a quantidade do substituinte na posição A pode estabilizar os estados de oxidação para o cátion B e/ou gerar vacâncias aniônicas no sólido. Estes defeitos estruturais levam a modificações de algumas propriedades físico-químicas, favorecendo, por exemplo, o transporte dos íons na estrutura [10].

A composição da superfície de óxidos tipo perovskita desvia-se, em muitos casos, da estequiometria. Isto não é surpreendente, uma vez que estes compostos são sintetizados a altas temperaturas, usualmente acima de 900K, começando com a decomposição dos precursores de A e B. Assim, no curso das complexas transformações no estado sólido, a reação incompleta para formar a fase ABO_3 pode formar óxidos isolados como AO_x e BO_x [10].

A existência de não-estequiometria nos óxidos puros e óxidos mistos permite freqüentemente a estabilização dos íons em estados de valência não usuais e a coexistência de diferentes coordenações. O excesso de átomos de oxigênio em termos estequiométricos é definido como o conteúdo de oxigênio em excesso

necessário para compensar a carga dos cátions constituintes em seu estado de oxidação normal [74].

Os desvios da estequiometria, devidos principalmente às deficiências catiônicas (nas posições A ou B), deficiências ou excesso de oxigênio, distancia a estrutura perovskita da ideal. Em catálise heterogênea, os sistemas mais estudados são os que tem como cátion na posição A um elemento alcalino, alcalino terroso ou lantanídeo, e na posição B, um metal de transição da primeira série. A deficiência catiônica na posição A se produz facilmente, dado que o esqueleto estrutural dos octaedros BO_3 permanece inalterado. Um exemplo deste tipo de não-estequiometria é o $\text{Cu}_{0,5}\text{TaO}_3$ ortorrômbico, com uma distribuição ordenada dos íons Cu(II) sobre os sítios A [74].

As vacâncias nos sítios B das perovskitas não são tão comuns, já que a deficiência catiônica na posição B não está energeticamente favorecida, e unicamente se dá quando os cátions A e o oxigênio (camadas AO_3) se estruturam em um empacotamento hexagonal compacto, o que dá lugar a octaedros BO_3 que compartilham faces. Mesmo assim, se conhece exemplos com este tipo de defeito, os quais apresentam geralmente uma estequiometria muito complexa tais como o $\text{Ba}_2\text{Sm}_{2/3}\text{UO}_6$, $\text{Ba}_2\text{CeSb}_{4/5}\text{O}_6$, $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ou $\text{Ba}_3\text{Re}_2\text{O}_9$ [74]. As vacâncias aniônicas são mais comuns do que as catiônicas. Assim, nos óxidos tipo perovskita, as vacâncias de oxigênio são as mais comuns.

A perovskita $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ é o óxido do sistema de perovskita lantânio-metal de transição que exhibe maior faixa de estabilidade de não-estequiometria oxidativa. Nesta perovskita, existem duas formas de introduzir valências mistas

Mn^{3+}/Mn^{4+} : (a) por não-estequiometria oxidativa; e (b) por meio da substituição parcial do íon La^{3+} com íons alcalinos, alcalinos terrosos ou Pb^{2+} . A substituição parcial do lantânio por um cátion bivalente ou monovalente permite não somente um aumento na proporção de Mn^{4+} , como também uma perda de oxigênio da rede. Para baixos valores de grau de substituição, estes óxidos apresentam uma não-estequiometria oxidativa, e para substituições mais elevadas, estes óxidos passam a ter uma não-estequiometria com deficiência de oxigênio [74].

A oxidação catalítica do CO tem sido usada como reação modelo para os óxidos tipo perovskita com o objetivo de correlacionar a atividade observada com o estado eletrônico dos íons metálicos de transição ou o defeito químico destes compostos. Shimizu [75] apontou a necessidade de estudar a correlação da atividade catalítica com o fator de tolerância “ t ” da perovskita, um parâmetro fundamental que define o grau de distorção de sua estrutura. Para uma série de soluções sólidas do tipo $Sm_{0,5}A_{0,5}CoO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$), foi observado que a atividade catalítica para a oxidação do CO aumentava com o aumento do fator de tolerância [76]. Isto implica que os íons de terras raras somente exercem a função de modificar a ligação B-O, não estando diretamente envolvidos na reação.

A série de perovskitas do tipo $LnNiO_3$ contendo Ni trivalente é especialmente interessante (pouco estudada) por oferecer um caráter metaestável do cátion Ni^{3+} , que deve ser estabilizado nestes óxidos sob condições de altas pressões. O exemplo mais conhecido de uma perovskita contendo níquel é $LaNiO_3$. O tamanho relativamente grande do cátion La^{3+} determina uma estrutura romboédrica fracamente distorcida (grupo espacial R-3c) [74].

2.3.2 - Métodos de Preparação da Solução

É necessário ter conhecimento preciso da influência das propriedades do estado sólido sobre a atividade do catalisador para que as preparações destes óxidos sejam mais eficientes. Na procura dessas relações, existem sistemas de preparação de catalisadores que podem fornecer dados reprodutíveis, facilitando tais generalizações. No entanto, a correlação das propriedades do catalisador como um todo com a taxa de reação que ocorre na superfície, necessariamente requer que os sistemas sejam isoestruturais. É esperado, então, que as propriedades da superfície não sejam diferentes das do catalisador como um todo, a menos que as propriedades da superfície representem uma descontinuidade significativa do cristal [10].

A síntese destes catalisadores requer métodos que proporcionem uma alta área superficial e grande homogeneidade. Existe um grande número de métodos para a síntese de perovskitas, mas para determinar o melhor é necessário, inicialmente, saber para que fim será utilizado o óxido obtido. As propriedades destes sistemas dependem em grande parte do caminho de síntese, especialmente sua textura e superfície específica, estados de oxidação dos cátions e a estequiometria do oxigênio.

Os métodos tradicionais de preparação de materiais tipo perovskita usualmente adotam misturas de constituintes óxidos, hidróxidos ou carbonatos. No entanto, como estes materiais geralmente têm um grande tamanho de partícula, estas etapas freqüentemente requerem repetidas misturas e aquecimentos

prolongados a altas temperaturas para gerar um material homogêneo e constituído por uma única fase. Para superar as desvantagens de baixa área e de controle limitado da micro-estrutura inerente aos processos a alta temperatura, os precursores são obtidos geralmente por processos sol-gel ou co-precipitação de íons metálicos por agentes precipitantes, tais como hidróxidos, cianetos, oxalatos, carbonatos, íons citrato, etc [71].

O método ideal deve dar lugar a óxidos de excelentes propriedades catalíticas e deve ser altamente reproduzível, de forma que permita comparar propriedades de diferentes sistemas. Os métodos de preparação podem ser classificados da maneira mostrada na Tabela 2.1 [77].

Tabela 2.1 - Classificação dos métodos de preparação de perovskitas [77].

Reação	Método de Síntese	
	Físico	Químico
Sólido	-----	Cerâmico
Líquido-Sólido	Evaporação Explosão Aerosol Liofilização	Cristalização Co-precipitação Complexação ou Sol-Gel

O método cerâmico, uma reação sólido-sólido, é o mais utilizado devido a sua simplicidade. Denomina-se assim porque é muito empregado na preparação de materiais cerâmicos. Este método parte de uma mistura mecânica de óxidos simples ou de outros precursores adequados. Depois, esta mistura é submetida a uma temperatura elevada (usualmente mais alta que 1000°C) com a finalidade de

completar a reação entre as fases simples, o que ocasiona uma drástica perda de área superficial por sinterização. Portanto, os óxidos obtidos por este método tem baixa área superficial e são altamente heterogêneos [74].

O método de evaporação permite a eliminação direta do solvente por aquecimento até à secagem. Este método proporciona resultados similares à dos obtidos pelo método cerâmico, mas resulta em áreas mais elevadas e também em maior homogeneidade do material [74].

O método de explosão é relativamente simples, necessita de um equipamento de laboratório simples e utiliza propriedades explosivas do nitrato de amônia, o qual se adiciona em uma solução e logo se evapora até a secagem. Devido às propriedades explosivas do nitrato de amônia, é possível dispersar uma grande quantidade dos precursores, obtendo-se assim maior homogeneidade [74].

Outro método de síntese de perovskitas a partir de uma solução é o método de aerossol, o qual se baseia no aumento da velocidade de evaporação. Neste método a solução é colocada em um recipiente onde é produzida a eliminação do solvente por aquecimento (Spray-drying) proporcionando altas dispersões [74].

No método de liofilização se parte de uma solução, a qual é congelada e posteriormente secada sobre vácuo. Assim, o solvente sublima, mantendo congelada a homogeneidade da solução no sólido precursor. Este método físico é o que provavelmente mantém melhor a homogeneidade original presente na solução. Oferece como resultado um precursor homogêneo que pode se transformar completamente em perovskita a baixas temperaturas. Tanto o método

aerosol como o método de liofilização oferecem óxidos de alta área, mas precisam de um equipamento especializado relativamente complexo [74].

O método de cristalização de complexos orgânicos a partir de uma fase líquida é aquele com o qual espera-se obter precursores de óxidos mistos extremamente homogêneos. A desvantagem deste método é que necessita de uma elevada temperatura de tratamento, resultando então em óxidos de baixa área superficial [74].

A coprecipitação é o método mais utilizado para a separação de um precursor a partir de uma solução. Este método pode ser dividido em dois grupos [74]:

(a) a coprecipitação de um único composto, em que os cátions que estarão presentes no óxido misto são separados da solução na forma de um único composto misto. Este método, que apresenta muitas características em comum com o método de cristalização, está limitado pela relação estequiométrica dos cátions no precursor e no óxido misto final. Os sólidos obtidos por este método necessitam de baixa temperatura de síntese, apresentam alta homogeneidade e alta área superficial;

(b) a coprecipitação de uma mistura, onde os precursores obtidos são muito heterogêneos, mas não é necessário manter a relação estequiométrica dos cátions no precursor e no óxido misto final como na coprecipitação de um único composto. Para a preparação de perovskitas, o uso de hidróxidos, carbonatos e oxalatos são muito frequentes. Este método leva a formação de catalisadores com baixa área superficial e baixa homogeneidade.

No método de complexação forma-se um complexo em solução dos cátions com um hidroxíácido, normalmente ácido cítrico, e posteriormente se elimina o solvente na secagem, dando lugar a um precursor citrato amorfo (compostos amorfos com uma estrutura vítrea). Este método, além de ser simples, proporciona catalisadores com homogeneidade e área superficial relativamente altas [74].

Com os métodos sol-gel ou de co-precipitação pode-se obter misturas moleculares ou próximas às moleculares e um meio mais reativo durante o aquecimento e decomposição subseqüentes. Devido à melhor difusão do estado sólido resultante da mistura melhorada, estes métodos precisam de uma temperatura relativamente mais baixa para produzir materiais similares quando comparados aos métodos tradicionais (misturas de óxidos). Estes métodos freqüentemente oferecem vantagens adicionais, tais como, melhor controle de pureza e estequiometria, maior flexibilidade para formar filmes finos e novas composições e uma maior facilidade para controlar o tamanho das partículas. Conseqüentemente, têm-se aberto novos caminhos para a arquitetura molecular na síntese de perovskitas [71].

Uma forma conveniente para classificar os métodos que partem de soluções é a consideração do meio usado para a remoção do solvente. Existem duas classes básicas: a primeira é baseada na precipitação com subseqüente filtração, centrifugação, etc., usada para separar as fases sólida e líquida; a segunda baseia-se em processos térmicos como, evaporação, sublimação, combustão, etc., para remover o solvente [71].

As duas principais vantagens de partir de soluções são a melhor homogeneidade e reatividade mais alta, uma vez que as reações no estado sólido ocorrem mais rapidamente em temperaturas mais baixas. Como consequência, o produto desejado pode ser obtido com partículas de tamanhos menores e mais reativas [71].

A solubilidade é uma das considerações mais importantes quando se escolhe a técnica que necessita de reagentes em solução. Não somente é desejável que a solubilidade seja alta para maximizar a quantidade de solvente que deve ser removido, mas, além disso, os componentes devem ser compatíveis. Por exemplo, sulfatos de ferro não poderiam ser combinados com cloretos de bário para produzir ferrita de bário, pois o sulfato de bário precipitaria. Custos, pureza e toxicidade são outros fatores relevantes [71].

A escolha dos ânions (presumidamente inertes), que serão determinados por valores de pH, força iônica, grau de supersaturação e impurezas também é importante. Esta importância deve-se à tendência destes íons a serem incorporados ao produto final e a variações drásticas que eles podem causar nas propriedades do produto final. As condições que favoreçam a formação de grande tamanho de partículas, vagaroso crescimento e equilíbrio, geralmente produzirão um precipitado mais puro [71].

2.3.3 - Estabilidade em Atmosfera Redutora

Estudos sobre a redutibilidade de estruturas perovskitas podem ser realizados em atmosfera de CO, mas devido ao fato de serem obtidos resíduos de carbono, torna-se recomendável realizá-los em atmosfera de hidrogênio. Um exemplo é o caso do LaRhO_3 que ao ser reduzido em atmosfera de CO apresentou perda de massa equivalente à redução de 75% de Rh^{3+} a Rh^0 a 580°C , e ao aumentar a temperatura apresentou aumento de massa, devido à formação de depósitos de carbonatos e carbono [78]. Este efeito também foi observado com a perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ [79].

Duprat [80] estudou a redutibilidade das amostras parcialmente substituídas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ através de termogravimetria em atmosfera de hidrogênio. Observou duas etapas de redução nas amostras substituídas com estrôncio com valores de $x = 0,19$ e $x = 0,48$: a primeira entre $350\text{-}370^\circ\text{C}$, correspondente à redução de Mn^{4+} a Mn^{3+} , e a segunda entre $630\text{-}680^\circ\text{C}$, correspondente à redução da perovskita LaMnO_3 . Por outro lado, para um grau de substituição elevado, $x = 0,81$, a redução ocorreu em três etapas, a 400°C , 636°C e 800°C . Análises de difração de raios-X confirmaram a presença das fases La_2MnO_4 e MnO , depois da redução. Em cada caso, a identificação das diferentes etapas de redução foi mais complexa quando se tinha um composto do tipo La_2MnO_4 do que uma mistura de óxidos simples.

Os diferentes passos de redução correspondem a diferentes mecanismos de redução, que podem ser estudados por experimentos de cinética de redução em

condições isotérmicas. Assim, as perovskitas PrCoO_3 [81] e LaNiO_3 [82] se reduzem de M^{3+} a M^{2+} de acordo com o modelo de contração de esfera, e de M^{2+} a M^0 de acordo ao modelo de nucleação. A diferença entre estes mecanismos de redução é arbitrário devido ao fato de que o modelo de contração de esfera começa com uma nucleação muito rápida e o mecanismo de nucleação termina de acordo com o modelo de contração de esfera. Segundo Fierro *et al.* [83], o processo de redução de LaMnO_3 ocorre em somente um passo, controlado pela formação e crescimento dos núcleos de redução da superfície, seguida da redução do bulk do catalisador.

O cátion na posição A exerce um papel importante na redutibilidade das perovskitas. Por isso, Arakawa *et al.* [84] mostraram mediante termogravimetria em atmosfera de hidrogênio que a extensão da redução dos óxidos LnCoO_3 aumentavam desde LaCoO_3 até o EuCoO_3 com o aumento do raio iônico do elemento lantanídeo. A mesma seqüência de redução foi encontrada por Futai *et al.* [85] por meio de experimentos de TPR. Estes autores encontraram que existe uma relação direta entre a redutibilidade e a soma das energias de ligação do Ln-O e Co-O, isto é, a facilidade de redução aumenta com o decréscimo da energia de ligação.

As substituições parciais do íon A por um íon de estado de oxidação diferente como é o caso de perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ podem causar mudanças significativas na redutibilidade. O aumento da concentração de Co^{4+} (instável) e/ou das vacâncias de oxigênio (as quais favorecem a difusão do oxigênio da rede desde o bulk até a superfície) como compensadores de carga, com o aumento de x,

explica o aumento da redutibilidade do óxido com o aumento do conteúdo de estrôncio [74].

Os processos de redução-oxidação de perovskitas podem ser reversíveis se o ciclo completo ocorrer em temperaturas em que a sinterização das espécies oxidadas ou reduzidas não ocorre. Assim, a reoxidação a 400°C do LaCoO_3 reduzido a $3e^-$ por molécula, recupera completamente a estrutura perovskita. No entanto, a redução de $3e^-$ por molécula em corrente de He a 800°C e reoxidada, não produz a fase perovskita. No lugar da estrutura perovskita, forma-se o Co_3O_4 [86]. Esta irreversibilidade no ciclo redox é causada principalmente pelo aumento que ocorre no tamanho da partícula do metal como consequência da sinterização. Segundo Fierro *et al.* [83] a reoxidação em ar da perovskita LaMnO_3 reduzida em H_2 a 600°C, produz picos pouco intensos de La_2O_3 e Mn_2O_3 junto com picos de LaMnO_3 , o que indica que o processo de redução é essencialmente irreversível na temperatura de redução.

Pode-se dizer que através de tratamentos de redução ou ciclos redox, o metal na posição B, uma vez reduzido, se encontra em um estado altamente disperso em uma matriz composta pelo óxido do metal na posição A. Assim, dependendo do grau de sinterização ao qual foi submetida a estrutura perovskita pelo efeito da redução, é possível reverter este processo e obter ou não uma única fase perovskita depois da reoxidação.

2.4 - Emprego da Perovskita como Catalisador

Neste item serão apresentados os resultados de alguns trabalhos relacionados com o uso da perovskita como catalisador, com a substituição parcial de alguns metais nesta estrutura, e trabalhos que têm relação com os interesses desta tese.

É conhecido que a substituição parcial dos metais na estrutura perovskita do sistema catalítico pode provocar alterações na matriz original e, portanto, no seu comportamento catalítico. Este procedimento pode alterar as propriedades da estrutura, transformando e neutralizando os sítios, modificando a estrutura eletrônica do metal e a atividade e seletividade catalíticas.

Segundo Slagtern & Olsbye [87], as interações geradas pela formação de ligações entre óxidos de níquel e terras raras permitem aumentar a temperatura de redução do óxido de níquel. No entanto, particularmente para LaNiO_3 , a estabilidade térmica é baixa sob atmosfera redutora e a formação de coque ainda é relevante. Nestas condições, os autores concluíram que a adição de um terceiro metal na estrutura perovskita pode estabilizar o sistema catalítico e limitar o crescimento da partícula metálica.

Foi constatada a alta eficiência de precursores de perovskita tipo $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_3$ na reforma seca do metano para produção de gás de síntese. Esse sistema de perovskitas foi obtido via o método sol-gel com ácido propiônico, sendo a calcinação realizada a 750°C por 4 horas, resultando em solução sólida altamente homogênea de LaFeO_3 e LaNiO_3 . Os autores observaram, depois dos

testes catalíticos, através de espectros de DRX, que para valores de $x > 0,1$ o Ni foi totalmente reduzido; observaram também que Ni e NiO foram depositados sobre La_2O_3 para perovskitas inicialmente ricas em Ni ($x = 0,9$ e $1,0$). Para $0,2 \leq x \leq 0,7$ parte da estrutura ficou presente como uma perovskita LaFeO_3 e La_2O_3 e Ni metálico foram então observados [88].

Também foi observado que os catalisadores da série $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_3$ resistiram à formação de carbono. Numerosos argumentos podem explicar o decréscimo da formação de carbono sobre os catalisadores contendo níquel e lantânio [89]. Foi publicado que suportes apresentando uma alta afinidade com CO_2 (La_2O_3) evitam o acúmulo de carbono formado pela reação do metal com precursores do coque do metano. Slagtern & Olsbye [87] e Rostrup-Nielsen [89], sugeriram que a formação de carbono é sensível à estrutura, ou seja, são necessários 16 sítios vizinhos para a formação de coque e 12 para a produção de gás de síntese. A formação de uma estrutura definida (Ni-La-Al) conduz a uma redução mais lenta do níquel, prevenindo a sinterização do metal sobre a superfície e a formação de coque sobre estas grandes partículas [90]. No entanto, os catalisadores de $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_3$ mostraram uma formação particular de uma liga de Ni-Fe durante o teste, o que não foi observado nos catalisadores propostos na literatura. A presença desta liga com uma composição variável de Ni-Fe, dependendo da composição inicial da perovskita, e uma composição relativamente constante no catalisador estudado, modifica as partículas de Ni na superfície do catalisador e parece resultar em uma diluição do Ni, como já visto na síntese de Fischer-Tropsch com catalisadores de Ni-Cu.

Lima & Assaf [91] também realizaram um estudo com perovskitas tipo $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$, preparadas pelo método de precipitação, como precursores de catalisadores para a reforma seca do metano e observaram a formação de uma solução sólida em todas as amostras. Os autores observaram que a amostra não substituída (LaNiO_3) desativou-se rapidamente com o tempo de reação devido à formação de carbono na superfície do catalisador, confirmado por análise de oxidação a temperatura programada depois do teste catalítico. A adição de ferro na estrutura perovskita resultou em aumento da estabilidade do catalisador e a formação de carbono não foi mais observada. No entanto, a substituição parcial de Ni por Fe conduziu ao decréscimo dos valores de conversão do metano, pois o Fe contribuiu para redução de deposição de carbono, mas substituiu parcialmente os sítios ativos de Ni para a reação de reforma seca.

No trabalho de Nam *et al.* [92] foi relatado o resultado de estudos sobre a reforma seca de metano com CO_2 usando catalisadores tipo perovskita $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0,1$), cujas atividade catalítica e a estabilidade foram comparadas com catalisadores convencionais de Ni suportado, $5\%\text{Ni}/\text{SiO}_2$ e $5\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 700°C . Apesar da atividade inicial da perovskita LaNiO_3 a 700°C ter sido mais baixa que aquelas dos catalisadores de Ni impregnados, a sua atividade aumentou consideravelmente com o tempo antes de alcançar um estado estacionário. Não tendo sido detectado carbono na superfície da perovskita LaNiO_3 depois da reação, os autores concluíram que a desativação pelo coque foi impedida devido à boa dispersão de partículas de Ni, provenientes da própria redução da perovskita de LaNiO_3 .

Os autores verificaram que em todos os catalisadores a estrutura perovskita não foi mantida depois da reação, surgindo fases como $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e SrCO_3 . Observaram também que a fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ foi formada na adsorção de CO_2 sobre La_2O_3 , sendo este último considerado o sítio ativo para a adsorção de CO_2 , e que a fase SrCO_3 , formada depois da reação, apareceu como produto da adsorção de CO_2 sobre o SrO . Deve-se ressaltar que nem Ni metálico e nem NiO foram observados. Segundo os autores, os óxidos de níquel deveriam estar presentes em uma forma amorfa ou como partículas de Ni altamente dispersas, justificando as altas atividade e estabilidade da reação [92].

Óxidos tipo perovskita de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ foram sintetizados pelo método de auto-combustão e testados como precursores de catalisadores na reação de reforma do metano com CO_2 a 700°C [93]. As análises de difração de raios-X mostraram que a redução das perovskitas ocorrem através de espécies intermediárias para produzir Ni^0 , La_2O_3 e SrO . A perovskita LaNiO_3 foi a mais ativa dentre as estudadas, enquanto que La_2NiO_4 não foi ativa na reação de reforma seca. Foi observado que a atividade catalítica depende do conteúdo de estrôncio, seguindo a seguinte seqüência: $\text{LaNiO}_3 > \text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$. A alta atividade catalítica encontrada para estes precursores sólidos foi devido à presença de níquel metálico durante o curso da reação e à formação da fase de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ que permitiu a oxidação do metano e a regeneração da fase de La_2O_3 , suprimindo a formação de depósitos carbonáceos.

Uma série de catalisadores à base de níquel e rutênio impregnados sobre óxidos tipo perovskita de LaMnO_3 , visando obter partículas metálicas melhor

dispersas sobre um suporte estável, foram comparados com perovskitas onde rutênio e níquel se encontravam inicialmente formando parte da estrutura na reação de reforma seca do metano para produção de gás de síntese. Todos os sólidos foram sintetizados pelo método sol-gel de citrato [73].

Os autores observaram que o óxido tipo perovskita LaMnO_3 , na ausência de níquel e rutênio, não era ativo na produção de gás de síntese nas condições estudadas. No caso dos catalisadores de níquel e rutênio suportados, os únicos produtos detectados, em todos os casos estudados, foram CO , H_2 e H_2O . Em todas as temperaturas, a conversão de CH_4 foi mais baixa que a do CO_2 , indicando a presença de outras reações, especificamente a reversa da reação de deslocamento gás-água [73].

Uma vez determinadas as condições ótimas de reação para os catalisadores suportados, Goldwasser *et al.* [73] realizaram testes catalíticos com os catalisadores $\text{LaRu}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$, visando compará-los sob as mesmas condições. Foi observado que os catalisadores apresentaram boa estabilidade catalítica (> 120 horas), alcançando o estado estacionário rapidamente. Nas mesmas condições, todos os catalisadores, com exceção do $\text{LaRu}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_3$, apresentaram conversões de CH_4 e CO_2 em produtos mais altas e melhores seletividades para CO do que as encontradas com os catalisadores suportados. Dentre eles, destacou-se o $\text{LaRu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, cujas conversões de CH_4 e CO_2 mantiveram-se nas faixas de 90 - 98% e 78 - 85%, respectivamente, com a seletividade mantendo-se entre 80 - 90% por longos períodos de tempo. Foi considerada a possibilidade destes resultados terem sido obtidos devido a uma melhor dispersão do metal, quando comparados

à dos catalisadores suportados, uma vez que o processo de redução se deve à estrutura perovskita.

Após a constatação de que a melhor combinação para catalisadores Ru-Ni, trabalhando com a perovskita $\text{LaRu}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$ como precursor, foi $\text{LaRu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ [73], os autores verificaram o efeito do uso de cálcio como cátion no sítio A devido ao seu caráter básico, que poderia contribuir para inibição de coque [9].

Com isso, óxidos tipo perovskitas $\text{Ln}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Ru}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (Ln = La, Sm e Nd) foram preparados pelo método citrato e usados como catalisadores na reação de reforma do metano com CO_2 . A série de $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Ru}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ mostrou uma estrutura bem definida com alta homogeneidade e cristalinidade. No entanto, quando La foi trocado por Sm e Nd, a presença de outras estruturas junto com a perovskita foi observada por análises de DRX. A substituição de cátions de menor raio iônico (Ca, Nd e Sm) favoreceu a reatividade do oxigênio na rede, que promoveu estabilidade e temperatura de redução mais baixas. Outro fator observado foi que a redução do precursor de perovskita antes da reação produziu nanopartículas de Ru-Ni, o que evitou a formação de carbono e conduziu à obtenção de um catalisador ativo e estável. A composição invariável dos cátions no sítio B dos precursores conservou praticamente constante a conversão de metano e dióxido de carbono, enquanto a mudança da natureza e composição dos cátions no sítio A modificou fortemente a estabilidade e seletividade dos catalisadores [9].

Batiot-Dupeyrat *et al.* [94], usando óxido tipo perovskita LaNiO_3 como material de partida para reforma do metano com CO_2 , estudaram a conduta do

catalisador injetando pulsos de reagentes com razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,0$. Três picos de redução foram observados na análise de TPR, sendo o principal pico em 630°C . O primeiro pico de redução ($200\text{-}500^\circ\text{C}$) foi correspondente à formação de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ de acordo com a reação: $4\text{LaNiO}_3 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10} + \text{Ni}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$. O segundo passo de redução ($600\text{-}650^\circ\text{C}$) deveu-se à formação da fase espinélica La_2NiO_4 , de acordo com a reação: $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{NiO}_4 + 2\text{Ni}^0 + \text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. O terceiro pico foi atribuído à redução completa ($680\text{-}750^\circ\text{C}$): $\text{La}_2\text{NiO}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Os autores estudaram a influência da temperatura de reação (700°C e 800°C) e observaram que depois da reação a 800°C foram detectadas somente as fases de Ni^0 e La_2O_3 , as mesmas presentes no início da reação; a 700°C , as fases predominantes foram Ni^0 e La_2NiO_4 . Isto levou à sugestão de que esta transformação de fase resulta da reação de CO_2 com La_2O_3 e Ni , de acordo com a reação: $\text{Ni} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{La}_2\text{NiO}_4$ (*). A formação da fase espinélica envolve a migração de átomos de níquel das partículas de Ni^0 sobre La_2O_3 ou a presença de partículas de Ni^0 ultra-dispersas capazes de reagir facilmente com La_2O_3 e CO_2 . Isto mostra que a fase espinélica pode ser considerada como um intermediário, onde a reação de reforma seca ocorreria por um mecanismo de dois passos, sendo o primeiro a ativação de CO_2 (reação *) com a formação de CO e La_2NiO_4 , e o segundo, a redução de La_2NiO_4 por CH_4 da seguinte forma: $\text{CH}_4 + \text{La}_2\text{NiO}_4 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ni}^0$ [94].

Batiot-Dupeyrat *et al.* [95], em outro trabalho, estudaram a perovskita LaNiO_3 como precursor de catalisador para a reforma seca por dois métodos

diferentes. No primeiro, a perovskita foi usada na reforma seca sem tratamento de redução, em que os reagentes eram introduzidos durante o aquecimento da temperatura ambiente até 700°C ou eram introduzidos somente depois da temperatura alcançar 700°C; no segundo método, a perovskita foi usada na reação após um tratamento de redução com hidrogênio e a introdução dos reagentes foi realizada similar ao primeiro método. Os autores observaram no primeiro método, altas conversões de metano e dióxido de carbono assim que a temperatura alcançou 700°C quando os reagentes foram introduzidos na temperatura ambiente sem tratamento de redução. Depois de 15 horas de reação, as conversões de CH₄ e CO₂ foram de 90% e a razão H₂/CO igual a 1,0, mostrando que a reação reversa de deslocamento gás-água não ocorre com a reforma. Quando os reagentes foram introduzidos a 700°C, as conversões de CH₄ e CO₂ foram muito baixas nas primeiras horas de reação, aumentando vagarosamente com o tempo até estabilizar depois de 10 horas de reação.

Quando o tratamento de redução com H₂ a 780°C foi realizado e os reagentes foram introduzidos na temperatura ambiente, obtiveram-se os mesmos valores de conversões observados com o material não reduzido. No entanto, a razão H₂/CO foi igual a 0,8, sugerindo que a reação reversa de deslocamento gás-água ocorre nestes catalisadores. Ao introduzirem os reagentes a 700°C sobre o material reduzido, as conversões de CH₄ e CO₂ aumentaram vagarosamente durante as primeiras 5 horas de reação até o sistema entrar em estado estacionário, com conversões de CH₄ e CO₂ de 50% e 60%, respectivamente, e razão H₂/CO = 0,6.

Os autores detectaram através de análises de difração de raios-X, depois de 15 horas de reação, somente a fase hexagonal $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, tanto com o material reduzido como com o não reduzido. No entanto, os resultados mostraram que a atividade catalítica foi mais baixa quando os reagentes foram introduzidos a 700°C do que quando se aumentou a temperatura de reação sob fluxo dos reagentes. Eles concluíram que durante o aquecimento sob fluxo dos reagentes, dois passos importantes ocorriam: a redução de espécies de Ni^{3+} para Ni^0 e, conseqüentemente, a formação de La_2O_3 sobre o qual ocorre a adsorção do CO_2 , conduzindo à formação de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Segundo os autores, a formação da fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ impede que o níquel seja desativado pela formação de carbono. A alta atividade foi atribuída à alta dispersão das partículas de níquel metálico obtidas pela redução sob o fluxo dos reagentes. No entanto, a atividade mais baixa obtida quando os reagentes foram introduzidos na temperatura de reação, apesar da alta dispersão das partículas de níquel, foi explicada pela quantidade de partículas de níquel acessíveis aos reagentes. Portanto, segundo os autores, partículas de níquel altamente dispersas na superfície do catalisador são necessárias para alta atividade, mas não é o suficiente.

Choudhary *et al.* [39], estudaram a oxidação parcial seletiva do metano para produção de gás de síntese sobre perovskitas LaNiO_3 , $\text{La}_{0,8}\text{Ca}(\text{ou Sr})_{0,2}\text{NiO}_3$ e $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ (onde $x = 0,2 - 1,0$), em tempos de contato extremamente baixos ($\approx 0,8$ ms). Também foram estudadas as reações simultâneas de oxidação parcial, reforma a vapor e reforma com CO_2 do metano para produção de gás de síntese sobre LaNiO_3 em pequenos tempos de contato

(≈ 9 ms) e em diferentes temperaturas e razões de alimentação CH_4/O_2 . Verificaram que a perovskita LaNiO_3 tem um alto potencial como catalisador para a oxidação parcial seletiva do metano na produção de gás de síntese a tempos de contato extremamente baixo ($\approx 0,8$ ms), uma vez que, durante o processo catalítico, ela é transformada em $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$, forma ativa do catalisador para a reação de reforma. No entanto, a perovskita com substituição parcial ou completa de níquel por cobalto mostrou desempenho inferior no processo catalítico. Quando as reações simultâneas foram conduzidas sobre a perovskita LaNiO_3 a $800 - 850^\circ\text{C}$ e alta velocidade espacial (tempo de contato ≈ 9 ms) o gás de síntese (com razão H_2/CO de 2.0) pôde ser obtido com alta conversão ($>90\%$) e alta seletividade (aproximadamente 100% para ambos H_2 e CO), podendo o processo ser operado de modo mais eficiente, requerendo pouca ou nenhuma energia externa, em consequência do acoplamento das reações exotérmicas de oxidação e das reações endotérmicas de reforma com vapor e CO_2 sobre o mesmo catalisador.

No sistema óxido duplamente substituído $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, Hayakawa *et al.* [96] reportaram que o catalisador com valor de $y = 0,2$, pré-reduzido, exibiu alta atividade para a combustão do metano em temperaturas próximas de 600°C , observando uma rápida mudança para formação de gás de síntese na temperatura de 800°C . Os autores propuseram um mecanismo de reação para a formação de gás de síntese consistindo de dois processos consecutivos: na primeira parte do leito catalítico o metano sofre combustão na atmosfera rica em oxigênio, enquanto que na segunda parte do leito, o metano não convertido é reformado com H_2O e CO_2 , que são produzidos na primeira parte, na atmosfera deficiente de oxigênio.

As espécies de níquel na estrutura perovskita ou na fase NiO originalmente separadas da perovskita durante a preparação do catalisador são facilmente reduzidas para Ni metálico no meio deficiente de oxigênio a alta temperatura e, portanto, o Ni metálico formado na segunda parte do leito catalítico é altamente ativo para a formação de gás de síntese.

Lago *et al.* [97] estudaram uma série de perovskitas LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) como precursores de catalisadores para a oxidação parcial do metano. Dentre estes óxidos, o sistema GdCoO_3 mostrou performance excepcional na formação de gás de síntese, que foi ilustrado pela conversão de metano em estado estacionário de 73% a 740°C com seletividades de 79% e 81% para CO e H_2 , respectivamente. Os sistemas NdCoO_3 e SmCoO_3 mostraram uma conduta para a conversão do metano similar ao GdCoO_3 , porém foram menos ativos. Já o sistema LaCoO_3 foi encontrado ser ativo para a combustão do metano e somente traços de H_2 e CO foram observados na faixa de temperatura estudada. Um fato observado pelos autores foi que os rendimentos em H_2 e CO no estado estacionário seguiram inversamente a seqüência do raio iônico das terras raras, considerando o estado de oxidação +3, o número de coordenação 8, e os sesquióxidos estruturais do tipo A para La_2O_3 , Pr_2O_3 e Nd_2O_3 e do tipo B para Sm_2O_3 e Gd_2O_3 . Assim, como o íon Gd^{3+} tem o menor raio iônico, o sistema de GdCoO_3 exibiu os maiores rendimentos em H_2 e CO, ao contrário do sistema de LaCoO_3 (La^{3+} é o íon de raio iônico maior), onde a formação de gás de síntese não foi observada.

Tabata *et al.* [98], observaram que a substituição de La por Ce ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MO}_3$, onde M é Co, Mn ou Fe) resultou em aumento da atividade em reações envolvendo oxigênio. Este efeito de aumento de atividade também foi observado quando o valor de x excedeu 0,05, ou seja, nesta faixa de composição ocorreu segregação de cério e do óxido de M, uma vez que a solubilidade do Ce na estrutura perovskita é muito limitada.

Numerosos dados experimentais demonstraram que uma certa ordem de oxigênio não estequiométrico δ , induzido pela substituição de lantânio com um íon divalente A, tal como, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$, resulta em um aumento da mobilidade do oxigênio. Esta propriedade é largamente aceita como pré-requisito para aumentar a atividade em muitas reações envolvendo oxigênio [98].

Precusores de perovskitas do tipo $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ foram preparados pelo método citrato para combustão do metano, e as análises de DRX dos precusores com composições tendo $x > 0,1$ mostraram além da fase perovskita reflexões de CeO_2 e Co_3O_4 , onde a intensidade aumentava com os valores de x. Além disso, picos de uma fase adicional, La_2CoO_4 , foi detectado para composições de $x > 0,3$. Estes picos desapareceram nas amostras calcinadas a 800°C indicando que uma temperatura maior foi necessária para oxidar totalmente o cobalto. Uma explicação alternativa é que a presença de uma quantidade maior de cério e a separação gradual deste como CeO_2 pode ter interferido na taxa de formação de $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$ a 700°C , que aparentemente procede via La_2CoO_4 [59].

Foi verificado que a substituição gradual de La por Ce na estrutura perovskita para valores de $x = 0,05$ até 0,5 resultou em aumento significativo da

atividade com intensidade irregular. Inicialmente, a atividade aumentou dramaticamente de acordo com a formação de uma perovskita de fase simples com mais vacâncias de oxigênio que na LaCoO_3 . Com o aumento da quantidade de cério na estrutura, a atividade aparente foi influenciada pela formação gradual de fases adicionais. Deste modo, quando $x = 0,1$, a quantidade de cério segregado foi pequena e o efeito dele positivo. Para $x = 0,2$, uma grande quantidade de cério segregado com somente um traço de Co_3O_4 apareceu junto com a perovskita conduzindo à um significativo aumento na área superficial, mudança na morfologia da perovskita (fase cúbica) e um relativo decréscimo da concentração de cobalto na superfície. Estas mudanças parecem estar acompanhadas por um decréscimo da quantidade de oxigênio envolvido por metro quadrado, resultando em uma menor atividade. Quando $x = 0,3$, ainda uma grande quantidade de cério segregado apareceu acompanhado por uma significativa quantidade de Co_3O_4 e ocorreu o surgimento da fase La_2CoO_4 . Neste caso, a concentração de Co na superfície foi aproximadamente tão alta quanto no precursor de $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$. Este fato, com a possível cooperação do $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, explicam a alta atividade catalítica. Com o maior conteúdo de cério ($x = 0,4$ e $0,5$), a diminuição na atividade foi considerada como um “efeito de diluição”, refletido por um decréscimo mais rápido da concentração de Co na superfície, mostrando que grandes quantidades de La_2CoO_4 apresenta um efeito negativo [59].

3 - OBJETIVOS

Foram preparados óxidos tipo perovskita $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ por três diferentes métodos (precipitação, citrato e citrato com adição sucessivas) e $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ pelo método citrato com adição sucessivas, com o interesse de verificar o efeito do método de preparação e da substituição parcial do íon trivalente (La) por um íon tetravalente (Ce), que apresenta flexibilidade de mudança do estado de oxidação e pode atuar como fonte de oxigênio durante o processo reacional, podendo estocar e fornecer reversivelmente grandes quantidades de oxigênio, ou por um íon divalente (Ca) visando distribuir as partículas de Ni sobre suportes estáveis (óxidos de Ca e La), para prevenir a formação de depósitos de carbono quando aplicados às reações de reforma do metano com CO_2 e de oxidação parcial do metano.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Reagentes Utilizados

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

- Nitrato de níquel hexahidratado (Aldrich)
- Nitrato de lantânio pentahidratado (Aldrich)
- Nitrato de cério hexahidratado (Aldrich)
- Nitrato de cálcio hexahidratado (Aldrich)
- Ácido cítrico (Vetec)
- Etilenoglicol (Mallinckrodt)
- Carbonato de sódio (Dinâmica)
- Álcool etílico (Synth)
- Mistura 5% H₂/N₂ (White Martins)
- Nitrogênio líquido (White Martins)
- Dióxido de carbono 99,99% (AGA)
- Metano 99,95% (AGA)
- Hidrogênio 99,99% (AGA)
- Nitrogênio 99,99% (AGA)
- Hélio 99,99% (AGA)
- Ar comprimido medicinal (AGA)
- Ar sintético (AGA)

4.2 - Método de Preparação dos Catalisadores

4.2.1 - Método Citrato

A Figura 4.1 apresenta, esquematicamente, o processo de preparação dos catalisadores pelo método citrato.

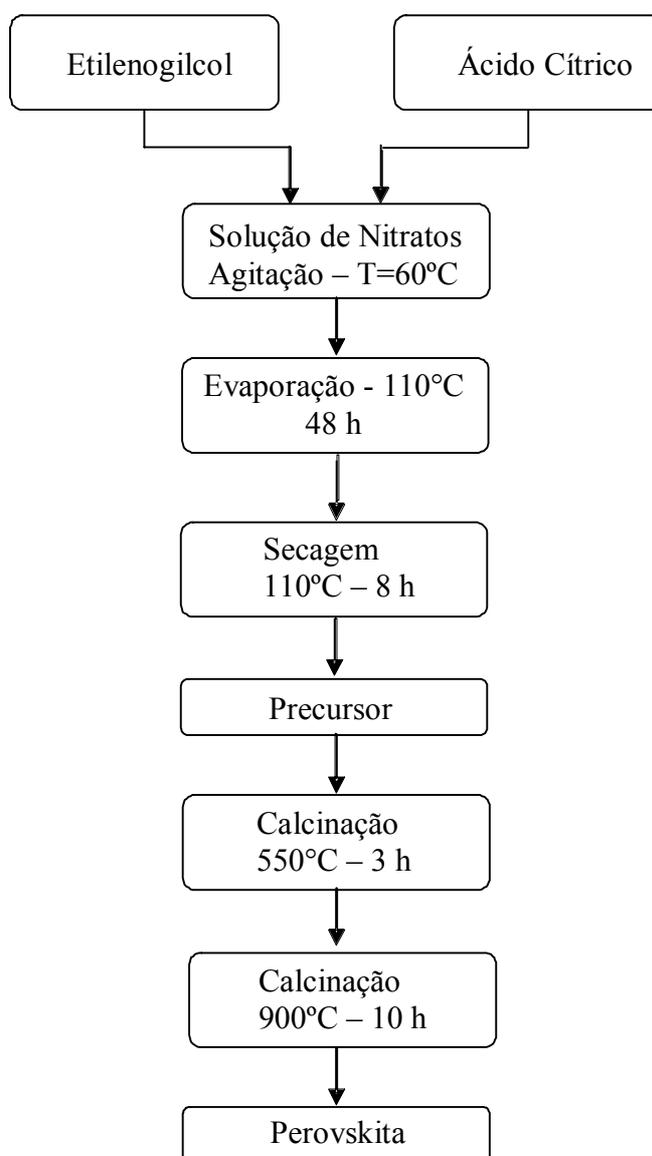


Figura 4.1 - Esquema de preparação dos catalisadores pelo método citrato.

Neste método, geralmente parte-se de soluções de nitratos, carbonatos ou cloretos, tratadas com ácido cítrico e etilenoglicol. Foram preparadas soluções aquosas equimolares de nitrato de níquel e nitrato de lantânio (com adição de nitrato de cério no caso dos catalisadores substituídos) usando-se água deionizada, e misturadas em um béquer de 500 mL sob agitação constante e temperatura de 60°C. Após alguns minutos foi realizada a adição de uma quantidade equimolar de ácido cítrico e etilenoglicol nesta mistura, mantendo-se a agitação e o aquecimento. A solução resultante foi mantida em banho de areia a temperatura de 110°C, para evaporação, durante 48 horas. Neste período, ocorreu a formação de um material de aparência esponjosa que foi mecanicamente triturado para que a secagem fosse realizada em estufa a 110°C por mais 8 horas. O material resultante foi decomposto a 550°C por 3 horas e finalmente calcinado a 900°C por 10 horas. O processo de calcinação foi realizado com fluxo de ar sintético numa vazão de aproximadamente 80 cm³/min, com rampa de aquecimento de 10°C/min.

Na obtenção das porcentagens em peso desejadas de lantânio e cério nos catalisadores, as quantidades necessárias dos nitratos foram calculadas usando-se a seguinte expressão:

$$\% \text{ de metal } X = \frac{m \text{ metal } X}{m \text{ metal } X + m \text{ metal } Y} \quad (4.1)$$

As compostos sintetizados por este método (citrato) foram perovskitas do tipo La_(1-x)Ce_xNiO₃ (x = 0, 0,05, 0,4, 0,7 e 1,0).

Uma modificação deste método, que será denominado método citrato com adição sucessivas, foi utilizado na síntese de outros compostos. O procedimento é similar ao do método citrato, mudando apenas a ordem de adição dos reagentes. Primeiro foi realizada a adição do ácido cítrico ao nitrato de níquel, e a solução foi mantida sob agitação constante por 1 hora a 60°C. Após este período, adicionou-se o nitrato de lantânio (e o nitrato de cério ou cálcio nas amostras substituídas) e o etilenoglicol, e a solução foi submetida a agitação por mais 1 hora a 60°C. Os processos de evaporação, secagem e calcinação foram os mesmos apresentados anteriormente.

Os compostos sintetizados por este método (citrato com adição sucessivas) foram perovskitas do tipo $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0,03, 0,05$ e $0,1$) e perovskitas do tipo $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5$ e $0,8$).

4.2.2 - Método de Precipitação

A Figura 4.2 apresenta, esquematicamente, o processo de preparação dos catalisadores pelo método de precipitação.

Foram preparadas soluções aquosas equimolares de nitrato de níquel e nitrato de lantânio (com adição de nitrato de cério no caso dos catalisadores substituídos) usando-se água deionizada, em um béquer de 500 mL. Esta mistura foi, em seguida, adicionada rapidamente a uma solução aquosa de carbonato de sódio 0,5M sob agitação vigorosa. A solução de carbonato de sódio foi usada em excesso com o intuito de manter o pH do meio reacional próximo de 8,0.

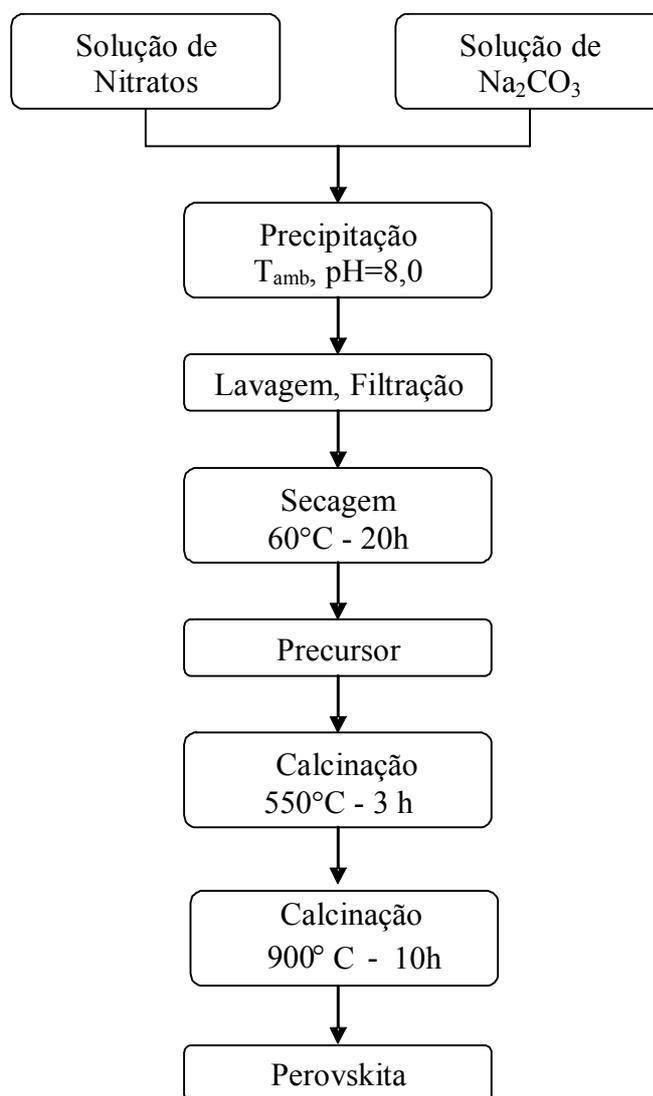


Figura 4.2 - Esquema de preparação dos catalisadores pelo método de precipitação.

O material precipitado, após o meio reacional atingir o valor de pH desejado, foi submetido a um processo de lavagem por filtração a vácuo para remoção de eventuais íons contaminantes que restaram da precipitação. A lavagem foi realizada com aproximadamente 2,0 L de água deionizada e por último, para facilitar a remoção da água durante a secagem, com 500 mL de álcool etílico.

Após a lavagem, o material foi seco em estufa a 60°C por 20 horas, desaglomerado e, em seguida, submetido a duas etapas de calcinação. Todos os precursores foram calcinados inicialmente a 550°C por 3 horas, e finalmente a 900°C por 10 horas, para a obtenção da estrutura final. O processo de calcinação foi realizado nas mesmas condições citadas para o método citrato.

Os compostos sintetizados por este método (precipitação) foram perovskitas do tipo $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0,05, 0,4$ e $0,7$).

4.3 - Método de Caracterização dos Catalisadores

4.3.1 - Difração de Raios X (DRX)

Conhecida a composição química dos vários elementos do catalisador é necessário determinar a natureza e estrutura dos compostos químicos. Estas determinações, se os compostos forem cristalinos, são efetuadas por métodos baseados na utilização de feixes de raios-X.

O método de difração de raios-X é baseado no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal. Os raios-X são ondas eletromagnéticas consideradas radiações ionizantes. Tais raios são gerados a partir de elementos que emitem determinada quantidade de fótons que são colimados e direcionados sobre o material a ser caracterizado que, então, os difrata em determinado ângulo. Assim, os raios difratados são detectados e transformados em sinais. Estes sinais

emitidos são representados como um gráfico de intensidade, cuja unidade é expressa em contagens por segundo (cps), em função do ângulo de varredura (2θ , conhecido como ângulo de Bragg).

A Difração de Raios-X é uma técnica que estuda a estrutura de um sólido a nível atômico e, em planos de distância reticular d , obedece a condição de reflexão de Bragg (Equação 4.2).

$$\lambda = 2 d \sin\theta \quad (4.2)$$

onde:

- λ = comprimento de onda da radiação incidente;
- θ = ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração;
- d = distância interplanar.

Através desta equação, pode-se avaliar os espectros de difração e conhecer tanto a distância entre os planos do cristal e sua orientação em relação ao feixe incidente quanto o tipo de átomo ou molécula responsável pelo espalhamento do feixe. O ângulo θ é determinado diretamente na análise.

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada com a finalidade de confirmar a formação da estrutura perovskita e identificar a presença de outros compostos. Estes ensaios foram realizados pelo método do pó em um difratômetro Siemens D-5005 com tubo de Cu e filtro de Ni, instalado no Departamento de Materiais

(DEMA) e em um difratômetro Rigaku Multiflex instalado no Departamento de Engenharia Química, com as seguintes condições de operação:

- Radiação: $\text{CuK}\alpha$;
- Velocidade de varredura: $2^\circ/\text{min}$;
- Variação do ângulo 2θ : 5° a 80° .

A identificação dos compostos foi realizada por comparação com os dados do JCPDF - International Center of Diffraction Data (1994).

4.3.2 - Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Termo Diferencial (ATD)

A utilização de métodos de análise térmica permite determinar as seguintes propriedades: estabilidade térmica, água livre e ligada, retenção de solvente, pureza, pontos de ebulição, calores de transição, calores específicos, inflamabilidade, etc.. Em geral, os métodos termoanalíticos podem ser utilizados para estudos detalhados da decomposição térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas, reações em estado sólido, determinação de umidade dos mais variados materiais, etc. [99].

Estas análises foram usadas para verificar as transformações de fases que os precursores dos catalisadores sofrem durante o processo de calcinação. Foram realizadas utilizando-se uma termo-balança SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA

TA-Instruments com velocidade de aquecimento de 10°C/min, desde temperatura ambiente até 1000°C, com fluxo de ar sintético a uma vazão de 100 mL/min.

4.3.3 - Área Superficial Específica (B.E.T)

A medida de área superficial específica foi feita por adsorção física de nitrogênio sobre o catalisador, pelo método BET. Este método baseia-se na determinação do volume de N₂ adsorvido a diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, a pressões de até 2 atm e pressões relativas (P/P₀) inferiores a 0,3.

Para a realização deste ensaio, foi utilizado um medidor de área específica Quantachrome NOVA 1200.

4.3.4 - Redução a Temperatura Programada (TPR)

A técnica de redução a temperatura programada é utilizada para obter informações sobre a redutibilidade de espécies oxidadas, usualmente óxidos de metais dispersos sobre um suporte. É uma das três técnicas mais utilizadas na caracterização química de um sólido. Em essência, consiste em reduzir um sólido por meio de um gás redutor com aquecimento de acordo com um programa de temperatura. O consumo de hidrogênio por parte do sólido indica a quantidade de oxigênio eliminado e o grau de redução alcançado.

Neste trabalho, as análises de TPR foram realizadas em um analisador Micromeritics TPD/TPR 2900, instalado no Instituto de Catálise e Petroleoquímica da Universidade Autônoma de Madrid (ICP-CSIC). Neste equipamento a corrente de gás se divide em duas ao entrar, uma se dirigindo diretamente ao detector (referência), enquanto a outra passa pela amostra. A amostra é colocada em um reator tubular de quartzo em forma de U no interior de um forno cuja temperatura é controlada por um programador linear que emprega um termopar tipo K, situado na parede. A temperatura da amostra é medida com um termopar situado no interior do reator. O gás de saída passa por um “trap” refrigerado por uma mistura frigorífica de 2-propanol e nitrogênio líquido, que mantém a temperatura por volta de 195 K durante o experimento, permitindo condensar a água gerada na redução. O detector compara a diferença de condutividade térmica entre a corrente de análise e a de referência, relacionando esta medida com o consumo de hidrogênio. A aquisição de dados é realizada com um computador acoplado ao equipamento, que permite o acompanhamento em tempo real e seu posterior processamento.

As medidas foram realizadas utilizando 30 mg de amostra, a qual foi reduzida com 10% H₂/Ar com fluxo total de 50 mL/min a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 900°C.

4.3.5 - Análise Termogravimétrica com Atmosfera Redutora (ATG-H₂)

A análise termogravimétrica com atmosfera redutora foi realizada em uma termo-balança Metler Toledo TGA/SDTA851e, usando 200 mL/min de nitrogênio

como gás de arraste e 20 mL/min de oxigênio ou hidrogênio como gases reativos. Esta análise também foi realizada no Instituto de Catálise e Petroquímica da Universidade Autônoma de Madrid (ICP-CSIC).

As amostras foram previamente aquecidas em uma mistura de O₂/N₂ a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 900°C, para a retirada dos carbonatos. Após este tratamento, foi resfriada à temperatura de 100°C sob o fluxo do mesmo gás, sendo a mistura de gases trocada para H₂/N₂, para a realização da termogravimetria de H₂. Nesta atmosfera, a análise foi conduzida com velocidade de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1000°C.

4.3.6 - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Por meio da análise espectroscopia fotoeletrônica de raios X é possível determinar e quantificar a presença de qualquer elemento, com exceção de H e He, além de tornar possível a determinação do estado ou ambiente químico em que se encontra cada um dos elementos presentes na superfície estudada. Assim, a espectroscopia de fotoelétrons permite determinar a composição elementar e química das últimas camadas atômicas da superfície de qualquer material.

A análise de superfícies por XPS envolve a irradiação de um sólido com um feixe de raios X de energia conhecida e a medida do número de elétrons característicos gerados na interação do fóton com a matéria em função de sua energia cinética. Cada elemento possui um espectro particular cujos picos, com

sua intensidade e energia características, estão diretamente associados à distribuição e densidade de elétrons nos seus orbitais. Como o caminho livre médio dos elétrons que deixam a amostra é pequeno, somente aqueles gerados nas últimas camadas serão detectados. Em uma amostra com vários elementos, aparece todo o conjunto de picos de cada um dos seus constituintes. A intensidade dos picos está associada à distribuição e dispersão dos elementos, e sua energia de ligação e forma das linhas ao estado químico das fases presentes na superfície [74].

A equação básica que rege a espectroscopia de fotoelétrons estabelece uma relação entre a energia conhecida do fóton incidente ($h\nu$) e a energia cinética medida dos elétrons que deixam a amostra (E_c), dada em primeira aproximação por:

$$E_c = h\nu - E_B - \phi_s \quad (4.5)$$

Onde, $h\nu$ é a energia do fóton incidente (normalmente Mg $K_\alpha = 1253,6$ eV ou Al $K_\alpha = 1486,6$ eV) e E_B é a energia de ligação do elétron. A equação clássica do efeito fotoeletrônico se corrige com ϕ_s , a função trabalho do espectrômetro [74].

De acordo com o modelo de Bohr, os elétrons de um átomo existem em orbitais bem definidos em energia, característicos de cada elemento. Os elétrons oriundos desses níveis excitados pelos fótons de raios-X irão constituir o espectro XPS. Eles deixarão o átomo se a energia do fóton ($h\nu$) for suficiente para removê-los de seu orbital, ou seja, se for suficiente para superar sua energia de ligação (E_B). Ainda, para deixar uma amostra sólida, estes elétrons devem ter

energia para vencer o potencial cristalino da amostra, igualado à função trabalho do espectrômetro (ϕ_s). Os elétrons que deixam a amostra, gerados no processo fotoelétrico sem sofrer perdas de energia são chamados de fotoelétrons [74].

Cada um dos picos que aparece no espectro de fotoelétrons tem sua energia de ligação determinada pela equação acima, e pode ser associado a um dos orbitais ionizados de um dos elementos presentes na superfície. A energia de ligação dos orbitais interiores varia em função da distribuição dos elétrons de valência ou condução, ou seja, do estado ou do ambiente químico no qual se encontra o átomo.

Todos os orbitais atômicos com energia de ligação menor que aquela do fóton de excitação podem ser ionizados. Como existe uma probabilidade de ionização diferente para cada um dos orbitais de cada um dos elementos, dada por sua secção de choque, os espectros XPS apresentam um conjunto de picos com energia e intensidade característicos, que refletem os níveis de energia de ligação discretos e sua densidade de elétrons dos elementos presentes no sólido. Os fotoelétrons que constituem os picos discretos nos espectros XPS se sobrepõem a um fundo que tem como origem os elétrons, gerados no processo fotoelétrico, que sofreram perdas de energia antes de sair da amostra. Cada pico se associa a um tipo de átomo presente na amostra analisada e, usualmente, se refere ao átomo e nível energético do qual provém, indicando símbolo e tipo de nível. Como a radiação que penetra na matéria é da ordem de 1-10 μm e o meio livre dos elétrons arrancados necessário está na faixa de 0,5-4 nm, os elétrons que saem da

amostra provém de uma profundidade muito menor. Esta técnica proporciona informação química das primeiras 5-10 camadas superficiais do sólido [74].

Quando se analisam amostras eletricamente isoladas, estas vão se carregando positivamente quando emitem os fotoelétrons durante a medida. O resultado é que os elétrons ficam atraídos pelo potencial positivo da amostra e sua energia diminui:

$$E_c = h \cdot \nu - E_B - \phi_s - C \quad C = \text{potencial de carga} \quad (4.6)$$

Devido a este efeito, os picos do espectro mudam para uma energia de ligação maior. Usualmente necessita-se de um padrão interno para calibrar a energia de ligação. O pico C 1s ($E_B = 284,9$ eV), que aparece em todas as amostras, por contaminação de hidrocarbonetos adsorvidos do ambiente, é a referência mais usada [74].

Os espectros de XPS foram adquiridos por meio de um espectrômetro VG Escalab 200R equipado com um analisador hemisférico de elétrons e uma fonte de raios X de Mg K_α ($h\nu = 1253,6$ eV; $1\text{eV} = 1,6302 \times 10^{-19}$ J) de 120W. Para registrar e processar os espectros foi utilizado um computador DEC PDP 11/53. As amostras em forma de pó foram colocadas em um porta-amostras de inox 18/8. O porta-amostras tem uma abertura com forma de cilindro achatado (8mm de diâmetro e 1mm de altura). Após depositar a amostra no porta-amostras, este é submetido a uma pressão de aproximadamente $0,5 \text{ ton/cm}^2$ mediante um pequeno disco de teflon colocado sobre a amostra. Este passo é muito importante, uma vez que produz uma superfície bem plana e homogênea na amostra sólida e também

evita o arraste durante a etapa de degaseificação prévia. A amostra resultante apresenta uma superfície de $0,5 \text{ cm}^2$ aproximadamente.

Posteriormente a amostra é levada para uma câmara de pré-tratamento, onde se degaseifica a 10^{-5} Torr antes da análise. Antes da aquisição do espectro, a amostra é mantida na câmara de análise sob uma pressão residual de 2×10^{-9} Torr durante 2 horas. Os espectros são obtidos a uma energia de passo de 20 eV, que é típica em condições de alta resolução. As intensidades são estimadas através do cálculo da área integral de cada pico depois do ajuste da curva experimental em uma mistura de curvas Lorentzianas e Gaussianas em proporções variáveis utilizando o programa “XPS Peak”. Esta análise também foi realizada no Instituto de Catálise e Petroquímica da Universidade Autônoma de Madrid (ICP-CSIC).

Para cada amostra foram registrados os espectros de emissão dos níveis C 1s, O 1s, La 3d, Ce 3d (para as amostras com Ce), Ni 2p e Ca 2p (para as amostras com Ca). A partir dos espectros obtidos foram calculadas as energias de ligação (E_B) dos elétrons nos distintos orbitais atômicos dos elementos analisados, medindo as energias cinéticas dos correspondentes picos do espectro, e tomando como energia de referência a energia de ligação do C 1s que é 284,9 eV. Esta referência proporciona valores de energia de ligação com uma precisão de $\pm 0,2$ eV.

4.3.7 - Espectrometria de Massas - Dessorção de Oxigênio a Temperatura Programada (TPD-O₂) e Pulsos de Metano e Oxigênio

Esta técnica é a única entre os métodos moleculares de análise (espectroscopia infravermelha, ultravioleta ou ressonância magnética nuclear) que permite discriminar a massa via a ionização molecular. Este processo irreversível faz da espectrometria de massas uma técnica de análise destrutiva. Basicamente o processo de ionização ocorre quando se alcança o primeiro potencial de ionização de uma molécula neutra de acordo com [74]:



O espectrômetro de massas mede a relação entre a massa e a carga (m/e) do íon molecular formado. A energia típica utilizada para a ionização (70 eV) está geralmente longe da necessária para que este processo, e o íon formado tende a dissociar-se, principalmente devido à energia vibracional extra. Isto se denomina fragmentação [74]:



O espectro de massas se forma a partir de um modelo de diferentes íons moleculares e fragmentos iônicos obtidos para uma dada molécula. O espectrômetro de massas funciona da seguinte maneira [74]:

(a) Ionização das moléculas: as moléculas que saem da amostra entram em uma câmara de ultra-alto vácuo onde se produz a ionização por bombardeio de elétrons de baixa energia. Somente se ioniza uma pequena parte, pois o resto se elimina por ação conjunta de uma bomba turbo-molecular e uma bomba rotatória que mantêm a pressão no espectrômetro em condições de ultra-alto vácuo ($\leq 10^{-7}$ Torr). O processo de ionização se produz a partir de uma energia mínima dos elétrons (potência de ionização) e o número de íons produzidos aumenta rapidamente com a energia e alcança um máximo de 50-150 eV, a partir do qual diminui suavemente. Isto ocorre para íons de carga simples. A energia do feixe de elétrons de trabalho é de 70 eV, condição que se alcança a máxima sensibilidade.

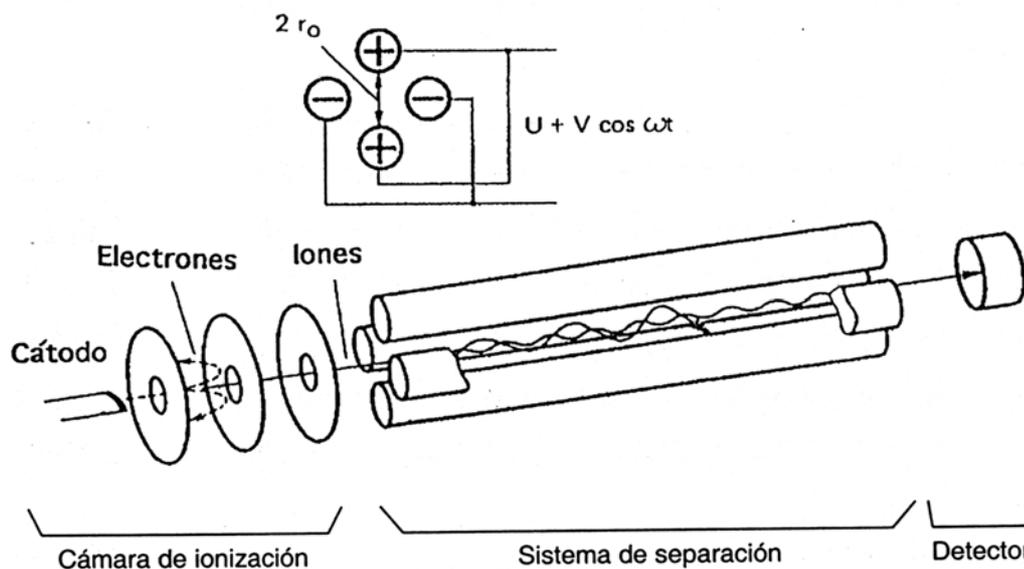


Figura 4.3 - Esquema de funcionamento do espectrômetro de massas quadrupolar [74].

(b) Separação dos íons: a separação, de acordo com a relação massa/carga, se dá através de um quadrupolo elétrico de alta freqüência. O analisador quadrupolar

requer íons de baixa energia (acelerados com pouca diferença de potencial). Estes íons são introduzidos em um espaço delimitado por quatro eletrodos paralelos condutores, cujas bases formam uma hipérbole eletricamente conectadas em pares, como mostrado na Figura 4.3. Um par está conectado com uma voltagem de corrente contínua U e uma voltagem de corrente alternada de frequência $V_{\cos(\omega t)}$, enquanto o outro está conectado com uma voltagem contrária de $-U$ e a mesma voltagem, mas a 180° fora de fase. A separação entre eles é de $2r_0$, sendo r_0 a distância desde o eixo a superfície de um eletrodo.

A separação de massas pode ser feita variando a frequência ($m_{1/2}$) ou a amplitude da parte alternada da diferença de potencial (mV). Este último é o que se aplica quase sempre por motivos técnicos. Desta forma, para alguns valores de U e V , chega ao detector um determinado íon (m/e) e os demais chocam com as paredes e se desativam.

(c) Detecção dos íons: quando os íons alcançam o detector, transferem a carga, resultando em uma corrente que se converte e amplifica em um sinal proporcional à quantidade de íons incidentes.

O equipamento utilizado tanto para as análises de dessorção de oxigênio a temperatura programada como para as de pulsos de metano e oxigênio foi um espectrômetro de massas Baltzer QMG-421, que tem um analisador de espectros quadrupolo, um equipamento eletrônico de controle e tratamento de dados e um equipamento de vácuo (bomba turbomolecular). Além disso, conta também com uma “caixa quente” mantida a 120°C na entrada e na saída do reator, cuja função

é evitar a condensação de substâncias nas linhas. O equipamento está conectado a uma linha de vácuo que permite fazer tratamentos térmicos em atmosferas controladas. Estas análises também foram realizadas no Instituto de Catálise e Petroquímica da Universidade Autônoma de Madrid (ICP-CSIC).

Para o estudo de dessorção de oxigênio a temperatura programada (TPD-O₂), 50 mg da amostra foi colocada em um reator de quartzo em forma de U, o qual foi aquecido em um forno cilíndrico. A amostra foi tratada com uma mistura de gases de 20% O₂ em argônio com fluxo total de 100 mL/min, aquecida a uma velocidade de 10°C/min da temperatura ambiente até 800°C, permanecendo nesta por um período de 1 hora. Posteriormente, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente na mesma mistura de gases, para em seguida começar a dessorção sob fluxo de argônio a 100 mL/min até alcançar a temperatura de 1000°C com velocidade de aquecimento de 10°C/min. Os gases produzidos durante a dessorção foram arrastados pela bomba rotatória para o espectrômetro de massas quadrupolo, onde foram analisados por um computador.

Os experimentos de pulsos de metano ou oxigênio foram realizados em um reator de quartzo em forma de U, acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolo, sobre 60 mg de catalisador. As amostras foram reduzidas sob fluxo de H₂ a 700°C por 1 hora. Depois da redução, o fluxo de H₂ foi trocado por um fluxo de Ar e então as amostras foram submetidas a seqüências de pulsos de CH₄/O₂/CH₄ (500µL).

4.3.8 - Análise Termogravimétrica em Atmosfera Oxidante

A análise termogravimétrica em atmosfera oxidante foi realizada, após os testes de estabilidade tanto da reação de reforma seca como da reação de oxidação parcial, para quantificar a formação de carbono no catalisador. Foi utilizado uma termo-balança SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA TA-Instruments com velocidade de aquecimento de 10°C/min, desde temperatura ambiente até 900°C, com fluxo de ar sintético a uma vazão de 100 mL/min. Foram determinados a quantidade de carbono formado na superfície do catalisador e a temperatura na qual este carbono era liberado.

4.3.9 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons. A razão principal de sua utilização está associada a alta resolução que pode ser atingida, tipicamente da ordem de 3,0 nm, e a grande profundidade do foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico, resultando em imagens com aparência tridimensional. Informações topológicas são obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia, da ordem de 50 eV e informações sobre número atômico ou orientação são obtidas utilizando-se elétrons de alta energia. Além disto, o MEV possibilita a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de microns [100].

O MEV consiste basicamente de uma coluna ótica eletrônica, da câmara para a amostra, sistema de vácuo, controle eletrônico e sistema de imagem. As imagens no MEV são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia é focalizado num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra enquanto que um feixe no TRC é varrido sincronicamente sobre um rastro geometricamente similar [100].

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura foram realizados com algumas amostras após os testes catalíticos de estabilidade em ambas as reações propostas (oxidação parcial do metano e reforma seca), para constatar a possível formação de fibras de carbono na superfície dos mesmos. Para estes ensaios foi utilizado um microscópio eletrônico Zeiss DSM 940 A e um microscópio eletrônico FE SEM LEO Supra 35, ambos instalados no LIEC/UFSCar.

4.4 - Ensaios Catalíticos

Os óxidos de perovskita preparados foram submetidos a testes catalíticos para verificação do comportamento dos mesmos quanto à estabilidade frente às reações de reforma seca (CO₂) do metano e oxidação parcial do metano

4.4.1 - Equipamento Utilizado

Todos os testes catalíticos foram realizados utilizando-se um equipamento apropriado para reforma seca do metano e oxidação parcial, esquematizado na Figura 4.4. Neste equipamento, os gases de alimentação do sistema partem de reservatórios pressurizados (cilindros de gases) com válvulas reguladoras de pressão de saída. Para todos os gases, a vazão é monitorada por controladores de fluxo mássico com indicador digital (MKS Instruments Mod. 247).

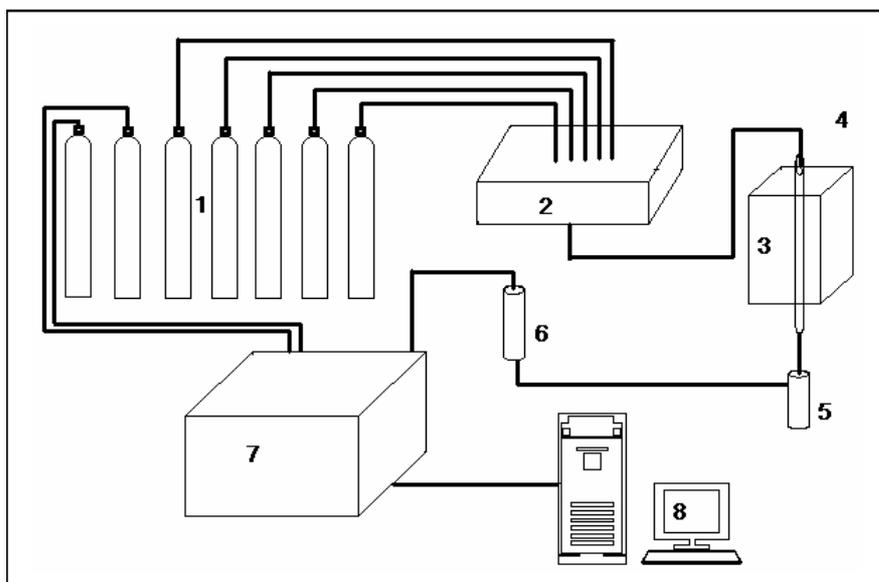


Figura 4.4 - Fluxograma da linha de reação.

Onde: 1. Cilindros de gases de H_2 , CH_4 , CO_2 , ar sintético, N_2 , He, ar comprimido; 2. Controlador de vazão; 3. Forno elétrico; 4. Reator de quartzo; 5. "Trap"; 6. Peneira molecular; 7. Cromatógrafo; 8. Computador com *software* apropriado para aquisição de dados.

O reator tubular de quartzo de leito fixo contém um poço para o acondicionamento de um termopar, que mede a temperatura do leito catalítico durante a reação. Este reator fica posicionado verticalmente no interior de um forno tubular elétrico (EDG-FT-3) equipado com um controlador de temperatura que permite a realização de até 5 rampas de aquecimento (Flyever FE50RP). Na saída do reator, há um termopar que monitora a temperatura e envia os dados para um indicador digital de temperatura. A pressão dos gases na entrada do cromatógrafo é controlada através de um manômetro de mercúrio e ajustada por uma válvula, que desvia parte do fluxo para o sistema de exaustão. Deste modo, a vazão de entrada é controlada e medida através de um fluxímetro de bolha e um medidor de fluxo mássico, que são colocados em série para garantir sempre o mesmo fluxo de entrada. O fluxo dos efluentes que não passam pelo cromatógrafo é medido através de outro fluxímetro de bolha, determinando-se, assim, a vazão total de efluentes.

A análise dos produtos na saída do reator é realizada pelo método de cromatografia de gases, em um Cromatógrafo VARIAN 3800, com dois detectores de condutividade térmica, com um deles utilizando hélio como gás de arraste e o outro, nitrogênio. Antes da entrada dos produtos no cromatógrafo, estes são submetidos a condensação, para retirada de traços de umidade, e filtrados em coluna de peneira molecular, em temperatura ambiente, para secagem completa.

O equipamento utilizado é provido de duas válvulas, uma de 10 vias e outra de 6, controladas por um “*software*” de análise, com acionamento pneumático que realizam a injeção da amostra a ser analisada. Os componentes injetados são

adsorvidos em três colunas: uma PORAPAK-N para reter o dióxido de carbono e duas peneiras moleculares 13X para os demais componentes (uma para o H₂ e a outra para O₂, N₂, CH₄ e CO). A PORAPAK-N e uma das peneiras moleculares estão em série, onde o gás de arraste é o He, e estas estão em paralelo com a outra peneira molecular, pela qual passa N₂ como gás de arraste.

Nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 estão apresentados os esquemas de funcionamento das válvulas citadas.

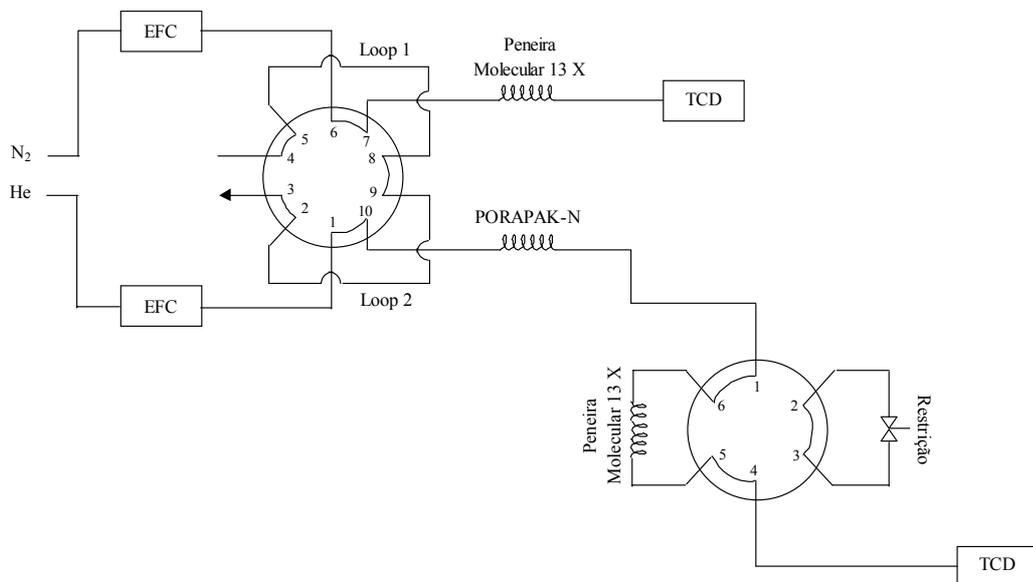


Figura 4.5 - Esquema de funcionamento das válvulas do cromatógrafo (posição -1).

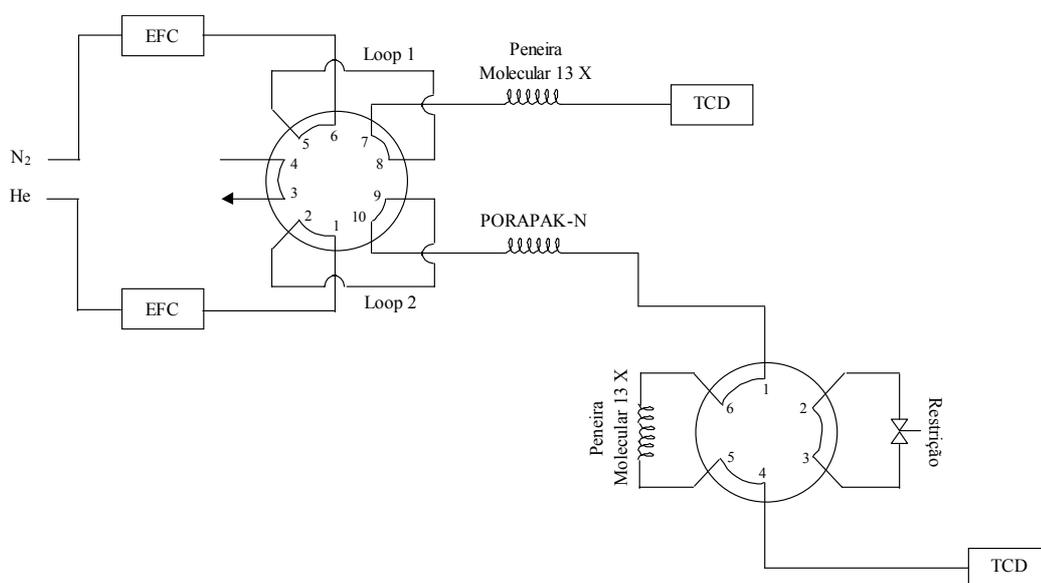


Figura 4.6 - Esquema de funcionamento das válvulas do cromatógrafo (posição +1).

A amostra a ser analisada no cromatógrafo preenche o volume dos loops (posição -1); a primeira válvula (10 vias) é invertida (posição +1) e os gases de arraste passam pelos loops (N₂ no loop 1, e He no loop 2) carregando os componentes a serem analisados (posição +1). A passagem do gás de arraste pelo loop 1 transporta os componentes a serem analisados à peneira molecular, onde ficam retidos, sendo desorvidos H₂ e CH₄ de acordo com seus tempos de retenção. Em paralelo, o gás de arraste que passa pelo loop 2 carrega os componentes para a PORAPAK-N, onde o CO₂ fica adsorvido, e os demais (O₂, N₂, CH₄ e CO) passam e ficam retidos na peneira molecular, sendo desorvidos de acordo com seus respectivos tempos de retenção.

Passado um tempo determinado, a segunda válvula (6 vias) é invertida (posição 2) para a desorção do dióxido de carbono, que não passará pela peneira, indo diretamente para o detector.

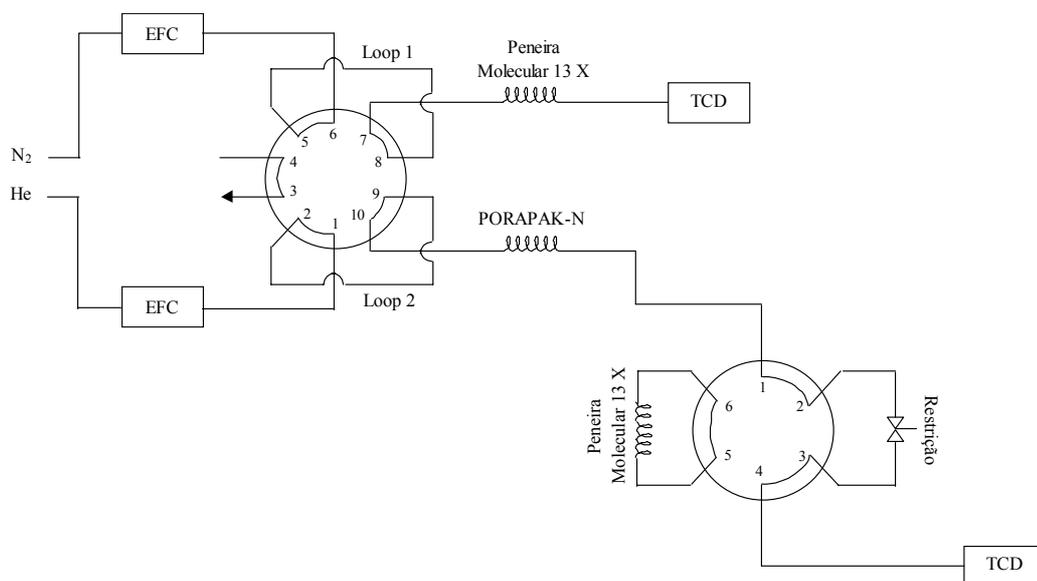


Figura 4.7 - Esquema de funcionamento das válvulas do cromatógrafo (posição 2).

Por ordem, no cromatograma obtido, tem-se: H₂, O₂, N₂, CH₄, CO e CO₂. O tempo total de cada análise foi estabelecido em 8,5 minutos. A integração dos picos foi realizada em um microcomputador com o auxílio de um “software” apropriado.

As seguintes condições de operação do cromatógrafo foram utilizadas:

- Gás de arraste (Front) = hélio;
- Gás de arraste (Middle) = nitrogênio;
- Vazão dos gases de arraste = 25 mL/min;
- Temperatura das colunas = 45°C;
- Temperatura dos injetores = 140°C;
- Temperatura dos detectores = 150°C;

- Temperatura do filamento dos detetores = 250°C.

O cromatógrafo foi calibrado antes das reações através da injeção de gases puros e de uma mistura padrão com composição conhecida, com a integração dos cromatogramas e ajuste da área correspondente a cada composto com seu teor no gás analisado. Assim, através das áreas obtidas na análise e do fator de calibração se obteve a concentração de gases efluentes.

4.4.2 - Procedimento Experimental

A operação da linha de ensaio catalítico pode ser resumidamente descrita da seguinte forma: utilizou-se um pequeno reator tubular de leito fixo, construído em quartzo amorfo para suportar altas temperaturas de ativação e reação e lâ de quartzo como suporte para o catalisador. Foram pesados 100 mg do catalisador a ser testado. Com o reator verticalmente posicionado na interior do forno (com um termopar posicionado adequadamente para medir a temperatura do leito), pressurizava-se a linha com nitrogênio para verificar possíveis vazamentos no sistema. Após esta verificação, despressurizava-se a linha e abria-se a válvula do gás hidrogênio puro, com um fluxo de 40 mL/min, para ativação *in situ* do catalisador. A ativação foi feita com uma taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura de 700°C, permanecendo nesta condição por 5 horas. Após a redução, a temperatura era ajustada para temperatura de reação.

4.4.2.1 - Reforma Seca do Metano

Para dar início a este ensaio, aquecia-se o reator da temperatura de ativação até 750°C, com passagem de hidrogênio no mesmo fluxo da ativação. Ao atingir esta temperatura, pressurizava-se o reator a 0,4 bar com hidrogênio, deixando-o em atmosfera redutora e, utilizando-se um “*by-pass*” ao reator, ajustavam-se as vazões dos gases reagentes (CH₄ e CO₂) através do controlador mássico. Após a estabilização do fluxo, os mesmos eram injetados no cromatógrafo em condições pré-estabelecidas, para se obter o “branco”.

Depois de vencidas estas etapas, o reator era despressurizado mudando-se o fluxo de gases da posição “*by-pass*” para a de alimentação do reator, dando-se início à reação. Aguardava-se aproximadamente 10 minutos para o sistema entrar em regime permanente e iniciavam-se as injeções, ajustando-se a pressão de entrada dos gases efluentes do reator no cromatógrafo, sendo que, a cada injeção era medida simultaneamente a vazão dos gases *efluentes* nos dois fluxímetros de bolha.

No término das análises, o fluxo dos gases era cortado e era admitido nitrogênio na linha de alimentação com a finalidade de resfriar e limpar o sistema, além de evitar uma rápida oxidação tanto do catalisador como do coque eventualmente formado. Assim, a linha de testes catalíticos estava pronta para um próximo ensaio.

As condições de operação do reator utilizadas foram:

- Temperatura de ativação = 700°C;

- Temperatura de reação = 750°C;
- Pressão de reação = ambiente;
- Fluxo de alimentação do metano = 60 mL/min;
- Fluxo de alimentação do dióxido de carbono = 60 mL/min;
- Tempo de reação = 10 horas.

Para o cálculo de conversão de cada reagente as equações (4.9) e (4.10) foram utilizadas.

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,0} - F_{CH_4}}{F_{CH_4,0}} \quad (4.9)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,0} - F_{CO_2}}{F_{CO_2,0}} \quad (4.10)$$

onde:

- $F_{CH_4,0}$ = vazão molar de metano na entrada (mol/s);
- F_{CH_4} = vazão molar de metano na saída (mol/s);
- $F_{CO_2,0}$ = vazão molar de dióxido de carbono na entrada (mol/s);
- F_{CO_2} = vazão molar de dióxido de carbono na saída (mol/s).

4.4.2.2 - Oxidação Parcial do Metano

Os ensaios de oxidação parcial foram realizados com alimentação de metano puro (temperatura e pressão ambientes) a uma vazão de 40 mL/min e de ar sintético a uma vazão de 87 mL/min. A razão de alimentação CH₄/O₂ adotada foi de 2:1. Para as amostras com Ca as vazões foram diferentes (50mL/min de CH₄ e 108,7 mL/min de ar sintético).

Para dar início a este ensaio, após a redução, a temperatura foi levada para 660°C, sendo esta a temperatura em que ocorria a ignição da reação, com passagem de hidrogênio no mesmo fluxo de ativação. Ao atingir esta temperatura, pressurizava-se o reator a 0,4 bar com hidrogênio, deixando-o em atmosfera redutora e, utilizando-se um “*by-pass*” ao reator para proteger o catalisador do contato com oxigênio, ajustavam-se as vazões dos gases reagentes (CH₄ e ar) e também a de H₂ (55mL/min), através do controlador mássico. Após a estabilização do fluxo, os mesmos eram injetados no cromatógrafo em condições pré-estabelecidas, para se obter o “branco”.

Depois de vencidas estas etapas, o reator era despressurizado mudando-se o fluxo de gases da posição “*by-pass*” para a de alimentação do reator, dando-se início à reação. Aguardava-se aproximadamente 10 minutos para o sistema entrar em regime permanente e iniciavam-se as injeções, ajustando-se a pressão de entrada dos gases efluentes do reator no cromatógrafo, sendo que, a cada injeção era medida simultaneamente a vazão dos gases *efluentes* nos dois fluxímetros de bolha. Após atingir a estabilização, a alimentação de H₂ era interrompida lentamente até obter-se, na entrada do reator, somente a mistura de CH₄ e ar. Neste

momento, era observado o início da reação através do aumento da temperatura do leito reacional. Estes ensaios foram realizados a 700°C por um período de 10 horas.

O cálculo de conversão total do metano foi realizado por balanço de carbono, considerando desprezíveis as quantidades retidas na forma de coque. Desta forma, o cálculo se baseou no balanço de carbono no reator, no qual todo o carbono admitido ao sistema como metano saia como dióxido de carbono, monóxido de carbono ou metano não reagido, o que leva à fórmula de conversão abaixo:

$$X\% = \frac{CH_4^0 - CH_4^s}{CH_4^0} \times 100 \quad (4.11)$$

onde:

- X% = conversão total de metano em porcentagem;
- CH_4^s = quantidade de metano que sai do reator;
- CH_4^0 = quantidade de metano admitida no reator, que por balanço de

carbono pode ser determinada pela equação (4.12):

$$CH_4^0 = CH_4^s + CO^s + CO_2^s \quad (4.12)$$

onde:

- CO^s = quantidade de monóxido de carbono que sai do reator;

- CO_2^s = quantidade de dióxido de carbono que sai do reator.

Os cálculos de conversão de metano a monóxido de carbono e a dióxido de carbono foram realizados utilizando as seguintes equações:

$$X_{CO} \% = \frac{CO^s}{CH_4^0} \quad (4.13)$$

$$X_{CO_2} \% = \frac{CO_2^s}{CH_4^0} \quad (4.14)$$

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, será apresentado o conjunto de resultados experimentais obtido e sua interpretação à luz dos testes catalíticos e das técnicas de caracterização empregadas.

5.1 - Caracterização dos Catalisadores

5.1.1 - Difração de Raios X

As análises de DRX das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizadas pelos três métodos de preparação estão mostradas na Figura 5.1. Nota-se que, nas amostras sem cério, a condição de calcinação utilizada foi suficiente para a formação da estrutura perovskita em todos os métodos de preparação. No entanto, para valores de $x \geq 0,05$ (método citrato e de precipitação) aparecem, além dos picos referentes à estrutura perovskita, linhas de difração de NiO , CeO_2 e de uma fase adicional espinélica tipo La_2NiO_4 , com intensidades aumentando com x [101]. A presença de uma quantidade maior de cério e a separação gradual como CeO_2 interferem na taxa de formação de $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$, que aparentemente ocorre via La_2NiO_4 . Zhao *et al.* [102] observaram a presença de óxidos tais como da estrutura La_2NiO_4 (do tipo K_2NiF_4) ou fases de LaNiO_3 para uma série de perovskitas do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$.

Nas amostras sintetizadas pelo método citrato com adição sucessivas (Figura 5.1b) foi observada a formação da estrutura perovskita como única fase

para valores de $x \leq 0,05$. Apenas para $x = 0,1$ apareceram pequenas linhas de difração referentes à fase de CeO_2 juntamente com a estrutura perovskita.

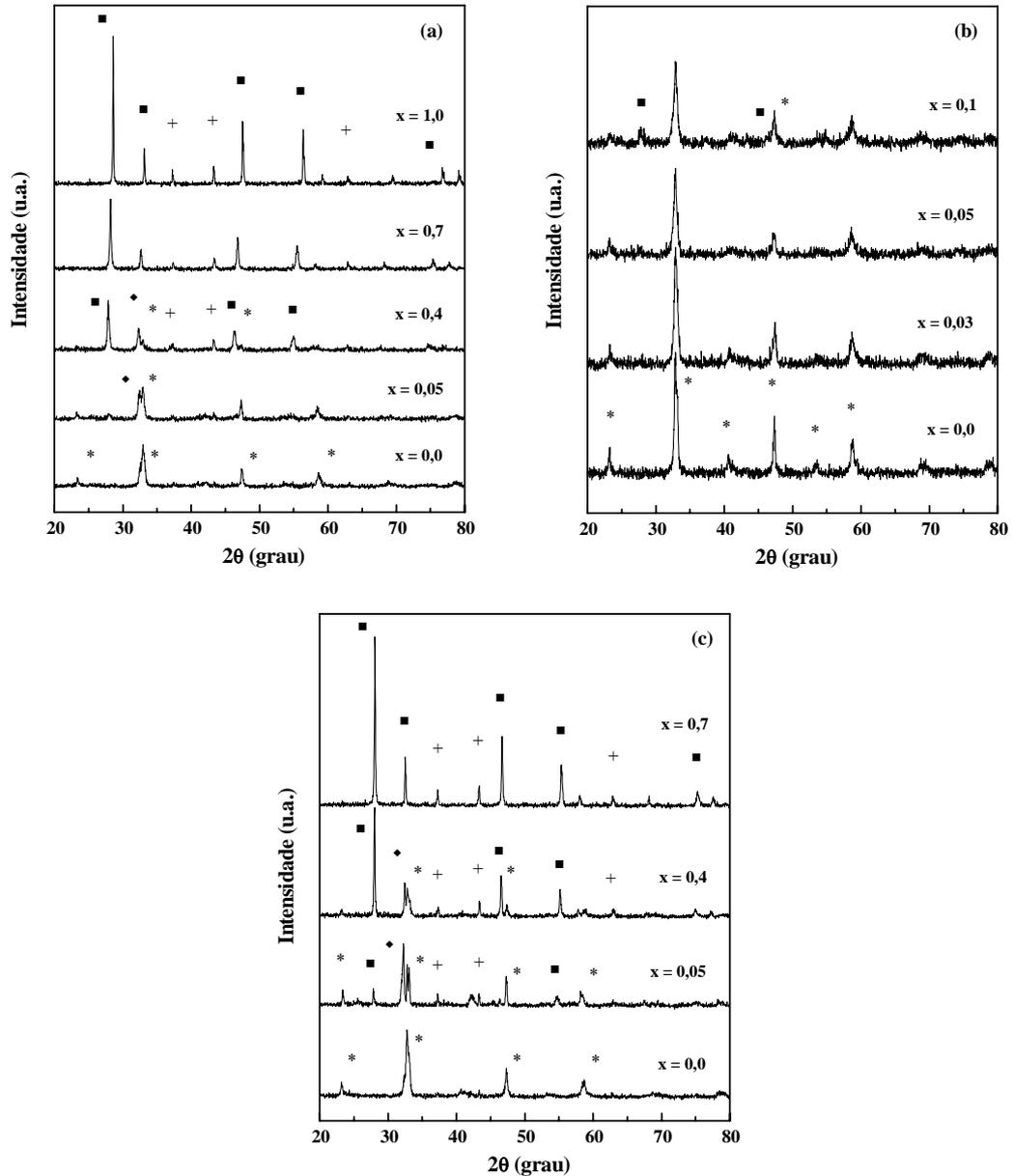


Figura 5.1 - Difratoogramas das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$. (a) método citrato, (b) citrato com adição sucessivas e (c) precipitação. LaNiO_3 (*), CeO_2 (■), NiO (+) e La_2NiO_4 (◆).

Em $x = 0,4$, a intensidade das linhas de difração da perovskita diminui drasticamente (Figuras 5.1a e c), enquanto as linhas características da fase NiO tornam-se mais intensas e as da fase La_2NiO_4 tornam-se menos intensas, quando comparadas com $x = 0,05$. Além disso, estas amostras ($x = 0,4$) exibem linhas de difração muito intensas referentes à fase óxido de cério, que pode ser identificada como uma estrutura tipo CeO_2 com simetria de face centrada [101]. Nesta estrutura, os cátions formam uma face cúbica centrada, com os átomos de oxigênio localizados nos sítios tetraédricos. O pico de difração a $32,5^\circ$, que aparece na amostra com $x = 0,4$ e corresponde à fase La_2NiO_4 , também é característico da fase de CeO_2 . Pode-se constatar também que $x = 0,4$ é o máximo valor da série na qual a formação da estrutura perovskita é observada, uma vez que para valores com $x \geq 0,7$ somente as fases cristalinas de NiO e CeO_2 foram detectadas, não havendo mais a formação da estrutura perovskita.

A presença da fase La_2NiO_4 juntamente com a família dos óxidos tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ em substituições tão baixas como $x = 0,05$ não é surpresa, pois os óxidos de La-Ni tendem a desenvolver perovskitas deficientes em oxigênio, formando uma superestrutura de fórmula geral $\text{La}_n\text{Ni}_n\text{O}_{3n-1}$ [103]. Apesar de muitos dos cátions 3d levarem à formação destas fases tipo $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-1}$, a família das perovskitas com níquel tem sido uma das menos estudadas devido à dificuldade para estabilizar este elemento com dois estados de oxidação.

Em um trabalho anterior [104], foi mostrado que a incorporação do cério na perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ está restrita a uma faixa de $x < 0,05$, provavelmente devido ao método de preparação e à alta temperatura de calcinação necessária

para a formação da estrutura. Segundo os resultados aqui apresentados, isto também é válido para perovskitas contendo níquel.

É bem conhecido que a substituição, nos óxidos tipo perovskita, de um íon metálico trivalente no sítio A por um cátion metálico bivalente ou tetravalente (A') é acompanhada por uma modificação do estado de oxidação do cátion metálico no sítio B, modificando a atividade catalítica. No entanto, a modificação no estado de oxidação do cátion no sítio B pela inserção de A' é acompanhada pela formação de defeitos estruturais. Nas perovskitas contendo cobalto, isto leva aos defeitos de oxigênio, enquanto que nas perovskitas contendo manganês, isto resulta em excesso de oxigênio [105]. As perovskitas baseadas em ferro [106] e níquel [107] apresentam um comportamento intermediário. Nos compostos do presente trabalho, como indicam os resultados das análises de DRX, a substituição de La^{3+} por Ce^{4+} gerou CeO_2 , NiO e La_2NiO_4 pois, ao aumentar o conteúdo de Ce, este não consegue mais ser inserido na estrutura perovskita devido à sua baixa solubilidade, ficando uma parte na forma segregada e interferindo na taxa de formação da fase perovskita.

As análises de DRX das amostras $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ sintetizadas pelo método citrato com adição sucessivas estão mostradas na Figura 5.2.

É possível observar que na amostra isenta de cálcio, a estrutura perovskita foi obtida como única fase. No entanto, para valores de $x \geq 0,1$, as linhas de difração referentes a fase espinélica tipo La_2NiO_4 e NiO , são observadas juntamente com a estrutura perovskita, e para valores de $x \geq 0,3$ além destas fases aparece também CaO , todos com intensidades aumentando com os valores de x .

Um fato importante a ser observado é que, embora para altos teores de Ca a fase dominante seja NiO e CaO, ainda existem linhas de difração referentes às fases perovskita e espinélica.

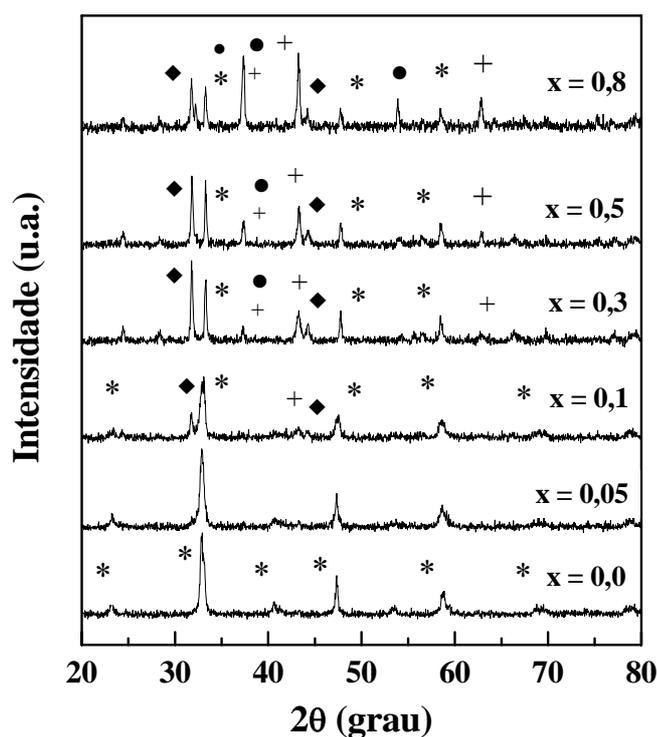


Figura 5.2 - Difratogramas das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ sintetizadas pelo método citrato com adição sucessivas. LaNiO_3 (*), CaO (●), NiO (+) e La_2NiO_4 (◆).

5.1.2 - Análise Termogravimétrica e Termo Diferencial

As análises termogravimétrica e termo diferencial foram realizadas com os precursores dos catalisadores, para identificar as temperaturas em que ocorrem as transformações durante a etapa de calcinação. As curvas de ATG e ATG-D dos precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_y$ obtidos pelo método citrato e citrato com adição sucessivas são mostradas nas Figuras 5.3 e 5.4, respectivamente.

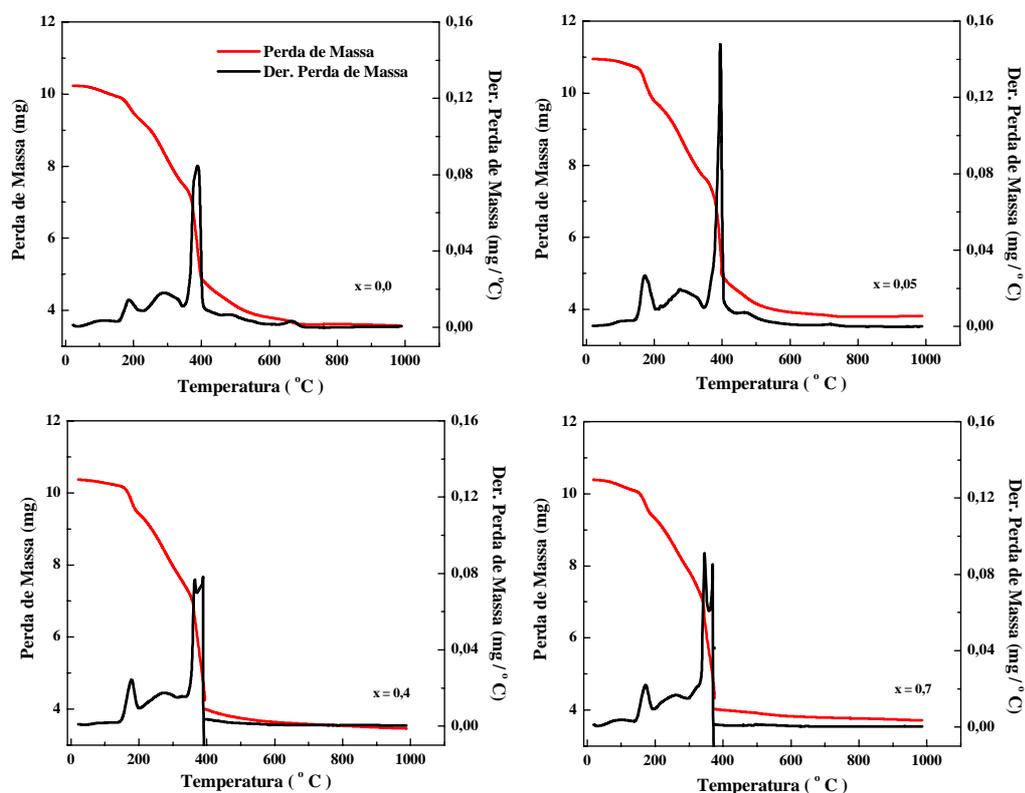


Figura 5.3 - Curvas de ATG e ATG-D de precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_y$ sintetizados pelo método citrato.

Apesar do processo de decomposição ter sido dominado pela formação de uma mistura de muitas fases, a reação de decomposição global pode ser dividida em três passos majoritários, tomando por base o mecanismo sugerido por Fjellvåg *et al.* [108]. No primeiro passo, a uma temperatura relativamente baixa de 170°C, o citrato livre é oxidado com a liberação de CO_2 e H_2O . Em temperaturas acima de 380°C a calcinação do citrato de $\text{La}(\text{Ce})\text{-Ni}$ se inicia e torna-se completa a 450°C, resultando na formação de NiO e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. A carbonatação de La^{3+} pode ser considerada como a maior reação de competição durante a decomposição do citrato, que ocorre quando esta é realizada na fase gasosa contendo CO_2

(produzido pela oxidação do citrato). Acima de 450°C, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ se decompõe com liberação do CO_2 , resultando na formação da estrutura perovskita LaNiO_3 . Observa-se que aumentando o conteúdo de Ce, a quantidade da fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ diminui progressivamente, o que é consistente com a baixa habilidade dos íons Ce^{4+} de serem carbonatados.

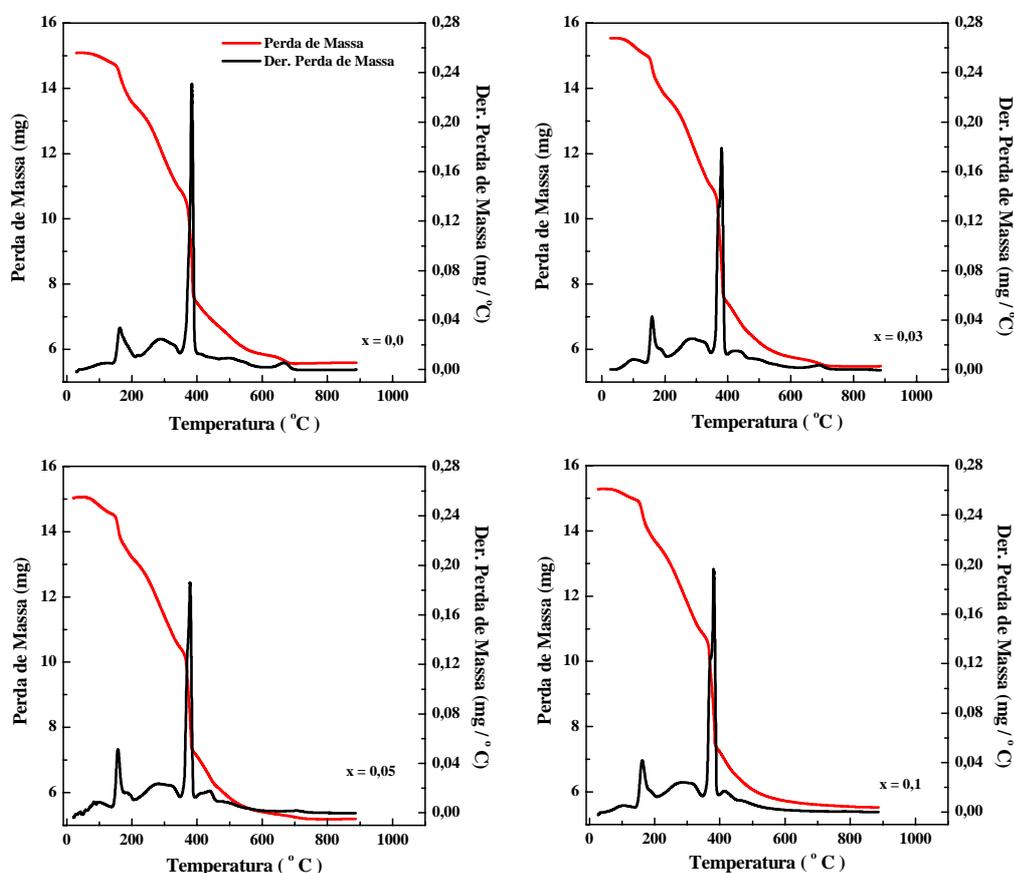


Figura 5.4 - Curvas de ATG e ATG-D de precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_y$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas.

Finalmente, os grupos NO_3^- remanescente, fortemente adsorvido na superfície do sólido, se decompõem, produzindo os NO_x . Este acontecimento

pode ser explicado levando em conta que a maioria dos íons NO_3^- se decompõem em NO_x durante a remoção da água no processo de secagem, e outra parte importante é removida na forma de vapor de HNO_3 .

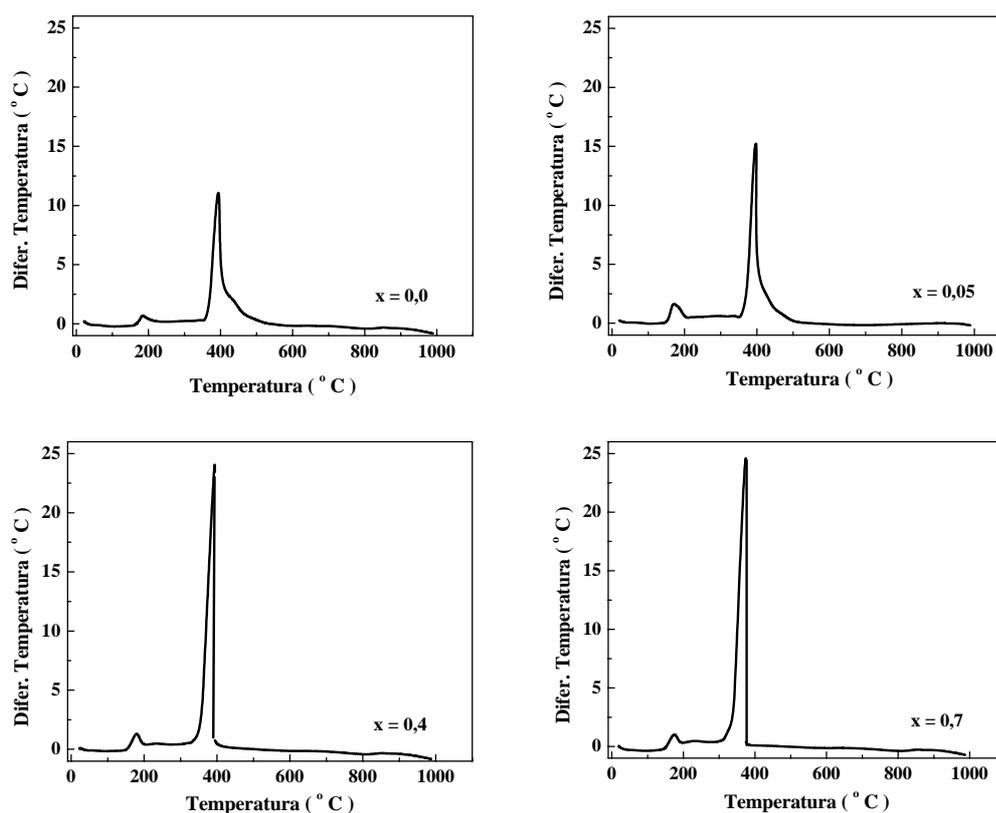


Figura 5.5 - Curvas de ATD de precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_y$ sintetizados pelo método citrato.

As curvas de ATD (Figura 5.5) indicam a existência de uma região altamente exotérmica em aproximadamente 390°C , confirmando a liberação de muita energia que está associada à liberação do material orgânico. Ampliando-se a imagem, em ambas as Figuras (não mostrada), na faixa de temperatura de 50°C a 110°C , é possível observar também uma região associada à perda de água, sendo

esta evidenciada por uma transformação endotérmica, que não está visível na escala na qual a figura é apresentada.

As curvas de ATG e ATG-D dos precursores obtidos pelo método de precipitação são mostradas na Figura 5.6 e de ATD na Figura 5.7.

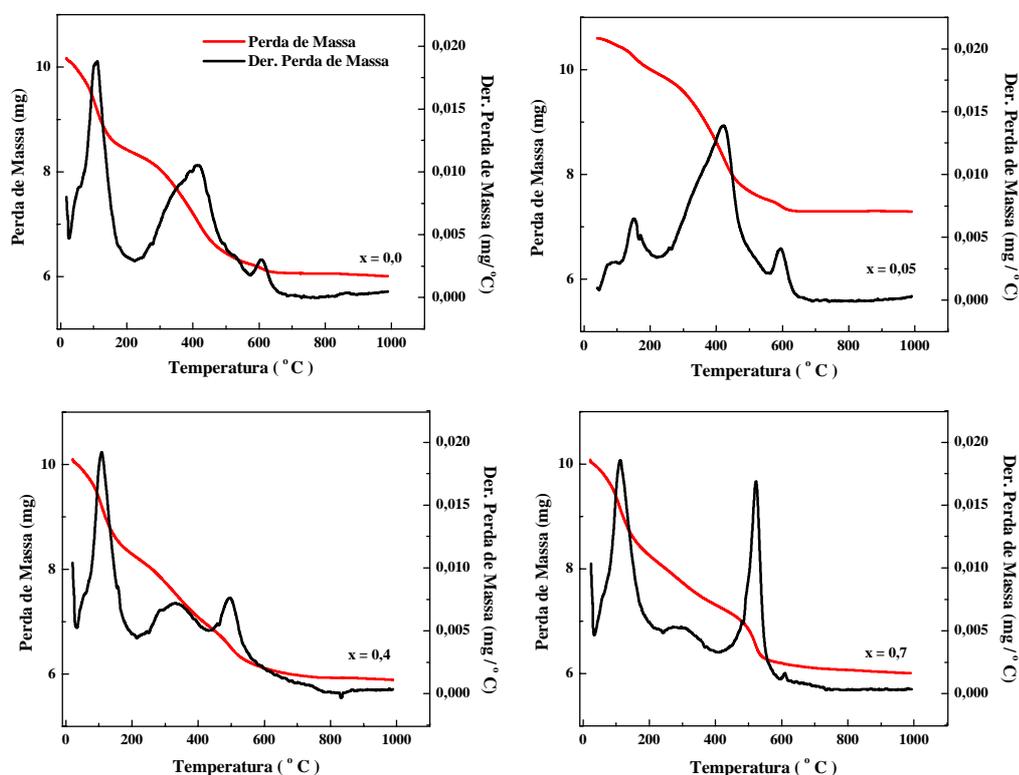


Figura 5.6 - Curvas de ATG e ATG-D de precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_y$ sintetizados pelo método de precipitação.

Observa-se da Figura 5.6, em todas as amostras, uma perda de massa de aproximadamente 40%. Através das derivadas da perda de massa também são identificados três passos de decomposição: um primeiro devido à perda de água e os dois seguintes devidos à formação dos óxidos intermediários. Outro fato que deve ser observado é o aumento da área e da intensidade do terceiro pico com o

aumento de teor de cério. Este terceiro pico está relacionado com a formação dos óxidos segregados, pois como mostraram as análises de DRX, este aumento do teor de cério conduz à não-formação da estrutura perovskita.

As curvas de ATD (Figura 5.7) mostram as transformações, todas endotérmicas, sofridas pelas amostras, sendo que a de maior consumo de energia ocorre em aproximadamente 110°C, como resultado de perda de água não-ligada.

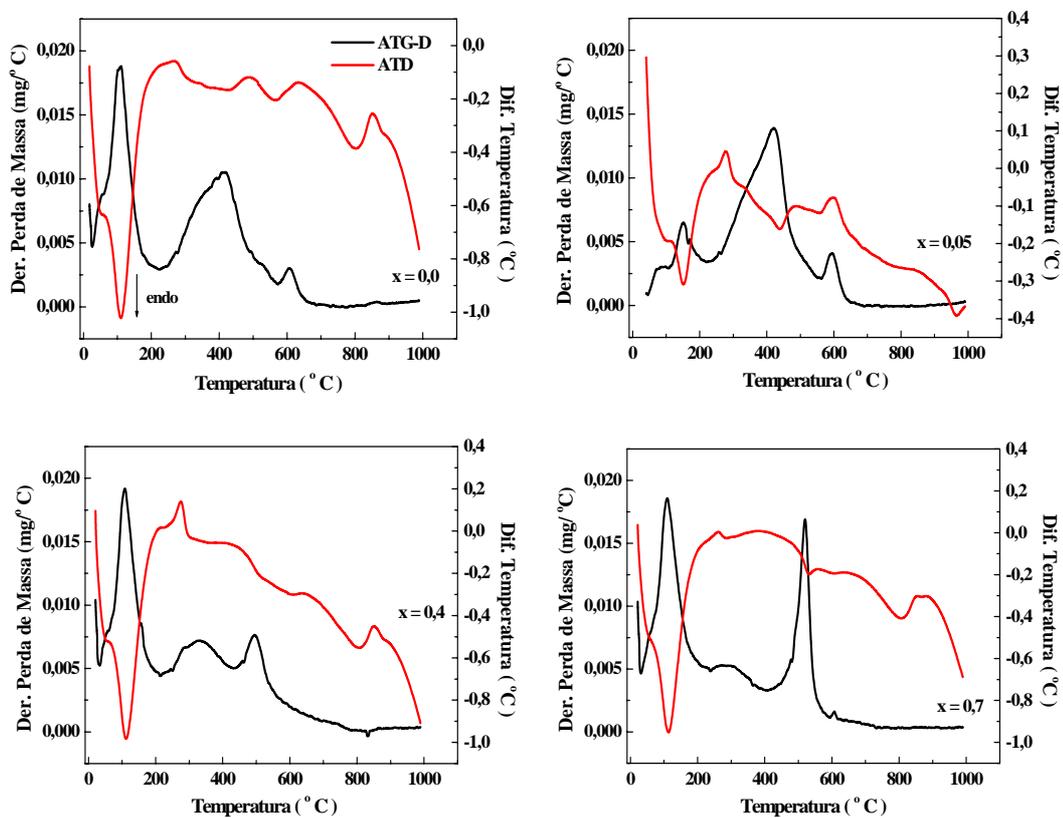


Figura 5.7 - Curvas de ATD e ATG-D de precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_y$ sintetizados pelo método de precipitação.

As curvas de ATG e ATG-D dos precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_y$ obtidos pelo método citrato com adição sucessivas são mostradas na Figura 5.8. As

transformações que ocorrem nestas amostras são as mesmas observadas nas amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_y$ preparadas pelo método citrato.

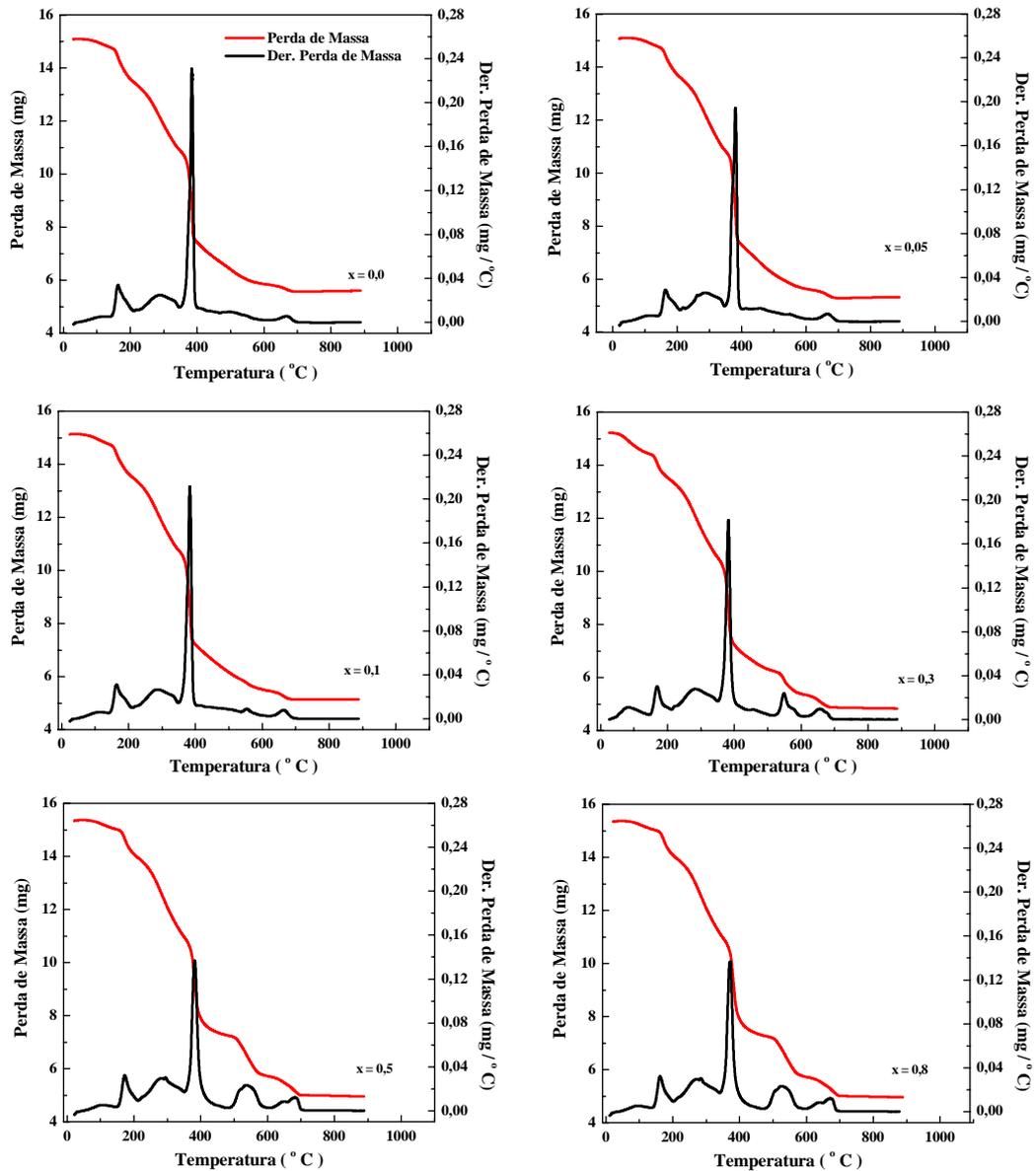


Figura 5.8 - Curvas de ATG e ATG-D de precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_y$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas.

5.1.3 - Área Superficial Específica

Segundo Porta *et al.* [109], as perovskitas são altamente resistentes a altas temperaturas, mas apresentam baixos valores de área superficial quando são sintetizadas em altas temperaturas ($>1100^{\circ}\text{C}$) através de reação no estado sólido, partindo-se de óxidos. Neste caso, a área superficial específica apresenta-se mais baixa que $5,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Os resultados mostrando a influência da substituição parcial de La por Ce, do método de preparação na perovskita tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e da substituição parcial de La por Ca sobre a área superficial estão apresentados na Figura 5.9.

É possível observar que o método de preparação tem influência na área superficial das amostras, com os catalisadores preparados por precipitação apresentando os valores mais altos. Outro fato observado é que, ao aumentar o teor de Ce, houve um aumento significativo nos valores de área para as amostras sintetizadas pelo método de precipitação. Este aumento corresponde à formação de óxidos segregados, levando à não-constituição da estrutura perovskita ($x=0,7$).

Nas amostras obtidas pelo método citrato os valores de área superficial são mais baixos, da ordem de $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Com o aumento do teor de cério, estes se reduziram para $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Nas amostras contendo cério obtidas pelo método citrato com adição sucessivas são observados valores de área superficial da ordem de $2,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Estes baixos valores de área podem ser devido ao fato de ocorrer uma reação de combustão, que está associada à liberação do componente orgânico presente, como mostrado nas análises de ATD. Esta combustão pode causar sinterização e levar à redução do valor de área superficial.

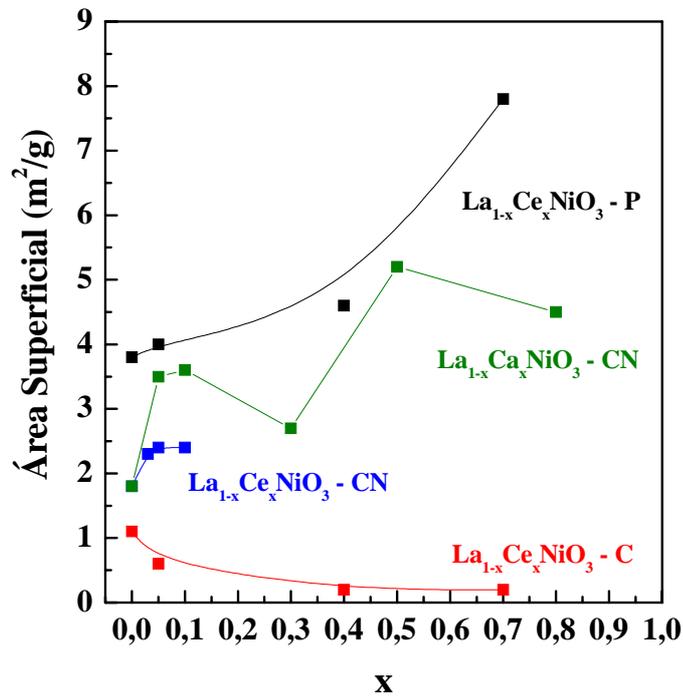


Figura 5.9 - Variação da área superficial específica dos compostos sintetizados pelos métodos citrato (C), citrato com adição sucessivas (CN) e precipitação (P).

A substituição parcial de La por Ca conduziu a valores de área superficial mais altas do que quando substituído por Ce, passando por um máximo com a composição $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$. Porém, atingiu-se somente $5,0 \text{ m}^2/\text{g}$, o que ainda continua sendo um valor baixo de área superficial.

5.1.4 - Redução a Temperatura Programada e Análise Termogravimétrica com Atmosfera de Hidrogênio

A perovskita LaNiO_3 se reduz em duas etapas, representadas por picos em aproximadamente 360°C e 500°C : o primeiro corresponde à formação de $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, ou seja, resulta da redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} , e o segundo a redução de Ni^{2+} para Ni^0 , que se mantém suportado sobre óxido de lantânio [42,110]. No

entanto, na Figura 5.10, é possível observar três picos de redução em $x = 0$, o que leva à suposição de que, além da fase perovskita, também há a presença de NiO, embora esta fase não tenha sido identificada pela análise de DRX, provavelmente devido à pequena quantidade e/ou baixo grau de cristalização. Assim, supõe-se que o primeiro pico corresponde à redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} da estrutura perovskita, o pico intermediário corresponde a redução de Ni^{2+} para Ni^0 da fase NiO e o último corresponde à redução de Ni^{2+} para Ni^0 da estrutura perovskita.

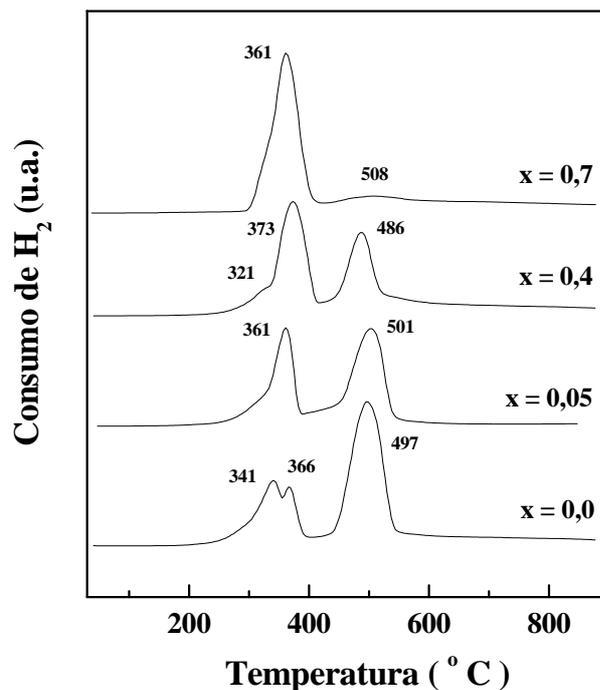


Figura 5.10 - Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método de precipitação.

Quando a estrutura perovskita é a única fase, a relação entre as áreas do primeiro e segundo picos do TPR deve ser igual a 2,0. Se este valor está abaixo da razão estequiométrica, pode-se supor que juntamente com a estrutura desejada

houve a formação de óxido segregado, neste caso NiO que, ao se reduzir, contribui para o aumento de área do primeiro pico. Portanto, baseando-se nesta relação de áreas e observando que o primeiro pico de redução diminui (desaparecendo em $x = 0,7$, onde não há estrutura perovskita) e que o pico intermediário aumenta com o aumento de x , pode-se dizer que este pico intermediário está associado à redução da fase de NiO segregada.

Em $x = 0,4$ é possível observar praticamente o desaparecimento do primeiro pico, um aumento na área do pico intermediário e um decréscimo de intensidade do segundo pico de redução. Nesta amostra, como já observado nas análises de DRX, a formação da estrutura perovskita ocorre em menor intensidade, pois se formam também os óxidos segregados de níquel e cério e a estrutura La_2NiO_4 . Na análise de TPR desta amostra não é possível separar os sinais de redução da fase espinélica e do NiO, pois estes podem estar se reduzindo na mesma faixa de temperatura.

A análise termogravimétrica com fluxo de hidrogênio (Figura 5.11) foi utilizada para confirmar as observações realizadas a partir da análise dos resultados de redução a temperatura programada e para obter informações sobre estrutura que não são possíveis de serem observadas no TPR.

A amostra livre de cério ($x = 0$) mostra três passos de redução bem definidos, a $260^\circ\text{C} - 340^\circ\text{C}$, $350^\circ\text{C} - 380^\circ\text{C}$ e $445^\circ\text{C} - 540^\circ\text{C}$. Como no primeiro passo de redução perde-se metade da massa que é perdida no último passo de redução, pode-se afirmar que este está associado com a redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} ($\text{LaNiO}_3 + 0,5 \text{H}_2 \rightarrow \text{LaNiO}_{2,5} + 0,5 \text{H}_2\text{O}$). Segundo García de la Cruz *et al.* [111], a

estrutura perovskita continua preservada no final do primeiro passo de redução e só no segundo passo (445°C-540°C) formam-se Ni^0 e La_2O_3 ($\text{LaNiO}_{2,5} + \text{H}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$).

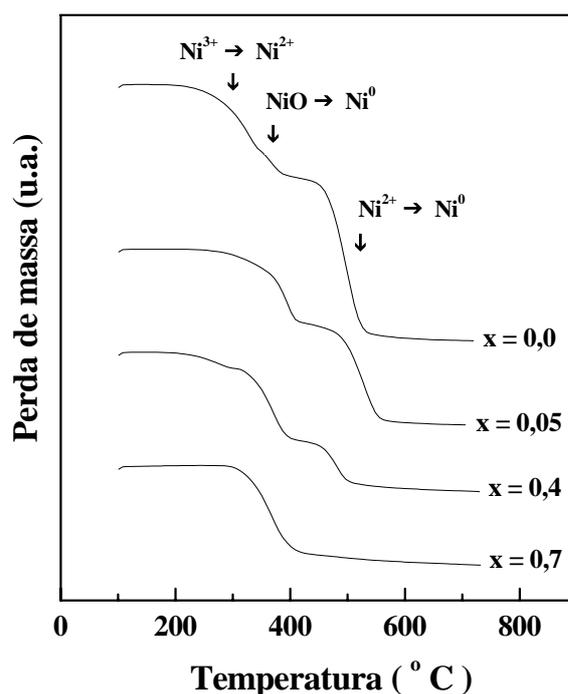


Figura 5.11 - Perfis da análise termogravimétrica de hidrogênio dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método de precipitação.

Estas curvas de perda de massa também apresentam um passo de redução intermediário, como já visto nas análises de TPR. Relacionando as perdas nas três etapas de redução e sabendo que quando há a presença da estrutura perovskita esta perda de massa resultante da redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} , deve ser a metade da perda relativa à redução de Ni^{2+} para Ni^0 , é possível confirmar o que já foi observado na análise de TPR, ou seja, que o passo de redução intermediário está relacionado com a redução de NiO . Esta interpretação também é suportada pelos

difratogramas de DRX, que mostraram a presença de pequenas quantidades de fase cristalina NiO para $x \geq 0,05$. Supostamente, uma fase cristalina de NiO altamente dispersa deve estar presente na amostra com $x = 0$.

García de la Cruz *et al.* [111] estudando perovskitas do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ observaram, para $x \geq 0,05$, a formação de óxidos segregados de níquel e estrôncio, além da fase perovskita, e notaram nas curvas de TPR que o primeiro pico de redução dividia-se em dois quando $x \geq 0,02$, e que o segundo apresentava aumento de intensidade com aumento de x . Eles associaram este pico com a redução de uma pequena quantidade de NiO segregado, embora este não tenha sido identificado por DRX. A presença desta fase foi confirmada por análise de XPS que mostrou a existência de íons Ni^{2+} , em proporção significativa, na superfície do catalisador junto com íons Ni^{3+} .

Nas Figuras 5.12a e 5.12b estão apresentados os perfis de TPR e análise termogravimétrica com H_2 , respectivamente, dos óxidos $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método citrato. Pode-se observar dois passos de redução da perovskita LaNiO_3 , porém com as temperaturas de redução deslocadas para a direita, com exceção do segundo pico de redução da amostra com $x = 0,7$ que está deslocado para a esquerda, quando comparado com a Figura 5.10. Este TPR pode ser interpretado de maneira idêntica ao das amostras preparadas pelo método de precipitação. Porém, na Figura 5.12a não é possível separar o primeiro pico de redução da estrutura perovskita do pico de redução correspondente ao NiO, como na Figura 5.10. Neste caso, parece que os dois picos se sobrepõem. Ao aumentar o teor de Ce na amostra, ocorre um aumento de intensidade do primeiro pico de

redução, evidenciando a presença de uma maior quantidade de NiO e da fase espinélica tipo La_2NiO_4 , e um decréscimo de intensidade do segundo pico devido à diminuição da formação da fase perovskita.

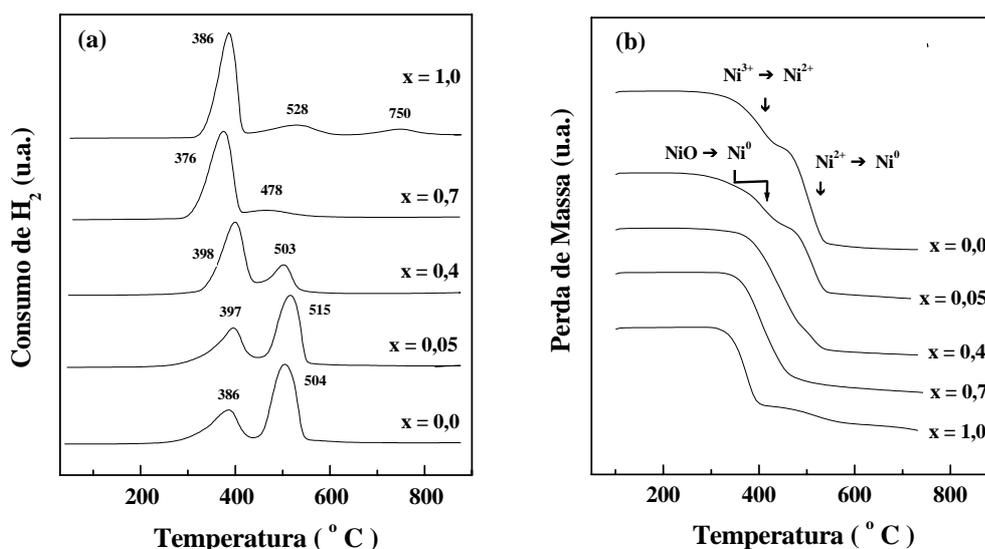


Figura 5.12 - Perfis de (a) redução a temperatura programada e (b) análise termogravimétrica de H_2 dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato.

Como mostrado nas análises de difração de raios-X, as únicas fases presentes, a partir de $x = 0,7$, são NiO e CeO_2 . Portanto, o primeiro pico de redução em $x = 0,7$ corresponde à redução de Ni^{2+} a Ni^0 do NiO e o segundo à redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} da superfície do catalisador. Para $x = 1,0$ os dois primeiros são os mesmos atribuídos para $x = 0,7$ e o terceiro pico, em 750°C , corresponde à redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} do bulk do catalisador.

A análise termogravimétrica com fluxo de H_2 foi utilizada para confirmar os dados de TPR. Somente para $x = 0,05$ foi possível observar um passo de redução intermediário, que é atribuído à redução de NiO. Este passo intermediário

não foi identificado no TPR, em nenhuma amostra, devido à sobreposição dos picos.

Nas amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizadas pelo método citrato com adição sucessivas (Figura 5.13), o pico de redução correspondente ao NiO é bem evidenciado, embora esta fase não tenha sido observada nas análises de DRX de nenhuma das amostras.

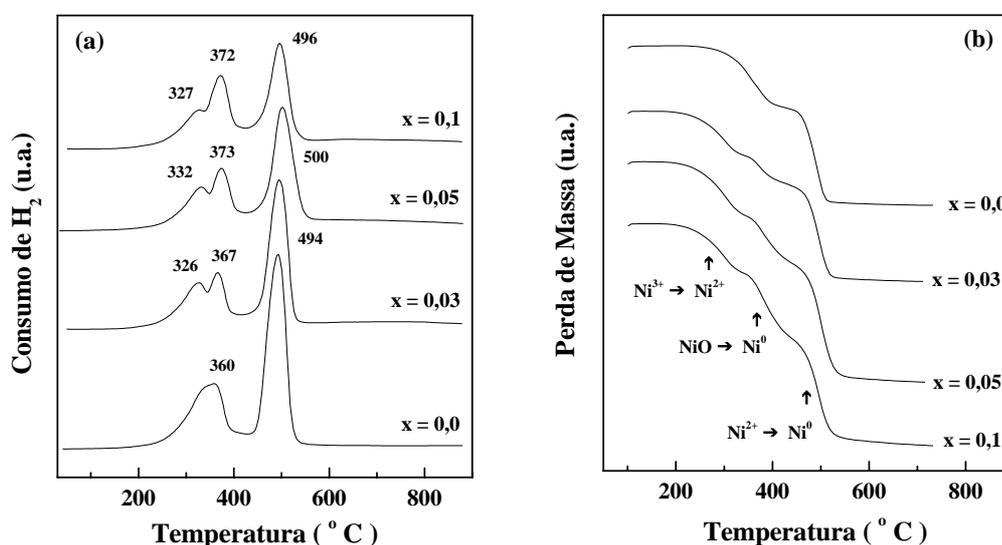


Figura 5.13 - Perfis de (a) redução a temperatura programada e (b) análise termogravimétrica de H_2 dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas.

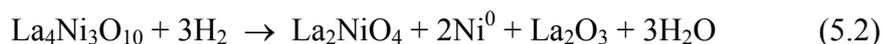
Na Figura 5.13a mais uma vez é observado que a perovskita LaNiO_3 se reduz em duas etapas. Com aumento do teor de Ce, verifica-se o aparecimento de um ombro, que indica a presença de dois picos superpostos, no primeiro pico de redução. O primeiro destes corresponde, como discutido anteriormente, à redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} da estrutura perovskita, enquanto o segundo está relacionado à redução de Ni^{2+} para Ni^0 do NiO. Isto pode ser confirmado pelo crescimento, com

o aumento do teor de cério, da intensidade do pico de redução intermediário, uma vez que a partir de um certo teor de cério este não consegue se inserir na estrutura perovskita, conduzindo à formação dos óxidos segregados, até à não-formação da estrutura perovskita. As análises termogravimétricas com H₂ confirmam o que foi observado no TPR.

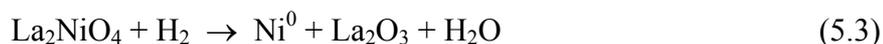
Uma outra interpretação à presença destes picos foi dada por Batiot-Dupeyrat *et al.* [95], que verificaram por análise de DRX *in situ*, que o primeiro pico de redução corresponde à formação de La₄Ni₃O₁₀ de acordo com a reação:



O segundo passo de redução deve-se à formação da fase espinélica La₂NiO₄, de acordo com a reação:



O terceiro pico foi atribuído à redução completa, de acordo com a reação:



Como, nas amostras deste trabalho, não foram realizadas análises *in situ*, não é possível afirmar que isto esteja ocorrendo. Com os resultados de caracterização aqui apresentados, é possível atribuir o pico de redução

intermediário (segundo ombro do primeiro pico) à redução de NiO para Ni⁰, uma vez que para $x \geq 0,05$ (métodos de precipitação e citrato), as análises de DRX mostraram a presença de NiO.

Resumindo, como observado nas análises de DRX, ao aumentar a quantidade de cério na amostra ($x = 0,05$), além da estrutura perovskita, pode-se identificar também a presença de CeO₂, NiO e La₂NiO₄, onde o Ni está na forma de Ni²⁺, sendo coerente, portanto, o desaparecimento do primeiro ombro no primeiro pico de redução e a fraca diminuição do segundo pico de redução. À medida que ocorre o aumento do teor de cério ($x = 0,4$ e $0,7$), aumenta a quantidade de cério segregado na forma de CeO₂ e as quantidades de NiO e La₂NiO₄, conduzindo à não-formação da estrutura perovskita (evidente em $x = 0,7$). Isto explica o porque da diminuição do segundo pico de redução e do aumento do segundo ombro no primeiro pico de redução, ou seja, no catalisador com 70% de Ce (obtido pelo método citrato), o primeiro pico que aparece corresponde à redução de Ni²⁺ (presente como NiO e La₂NiO₄) para Ni⁰ e o segundo corresponde a redução de Ce⁴⁺ para Ce³⁺ da superfície do catalisador. A presença do Ni²⁺ em todas as amostras foi confirmada por análises de XPS. Estes resultados serão apresentados no item 5.1.6.

Os perfis de redução dos óxidos La_{1-x}Ca_xNiO₃ preparados pelo método citrato com adição sucessivas estão apresentados na Figura 5.14 e as curvas termogravimétricas obtidas sob fluxo de hidrogênio são mostradas na Figura 5.15.

Na perovskita LaNiO₃ (amostra livre de Ca), o perfil de redução observado é o mesmo da amostra livre de Ce, apresentado na Figura 5.13, pois as amostras

são as mesmas. Ao substituir parcialmente La por Ca observou-se, nas análises de DRX, a presença de NiO e da fase espinélica tipo La_2NiO_4 , juntamente com a estrutura perovskita ($x \geq 0,1$). Portanto, baseado nesta análise, pode-se sugerir que o primeiro pico, em todas as amostras, corresponde à redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} da estrutura perovskita e à redução de Ni^{2+} para Ni^0 do NiO, que ocorrem simultaneamente. Não é possível visualizar uma separação entre estes picos; observa-se apenas um aumento de intensidade com o aumento do teor de cálcio, ou seja, com uma maior quantidade da fase NiO. Outro fato a ser observado é o deslocamento do segundo pico para a esquerda e, com o aumento do teor de cálcio, a presença de um terceiro pico, em temperaturas mais altas. Em $x = 0,3$, este terceiro pico atinge sua maior intensidade, e começa a diminuir para valores de $x \geq 0,5$.

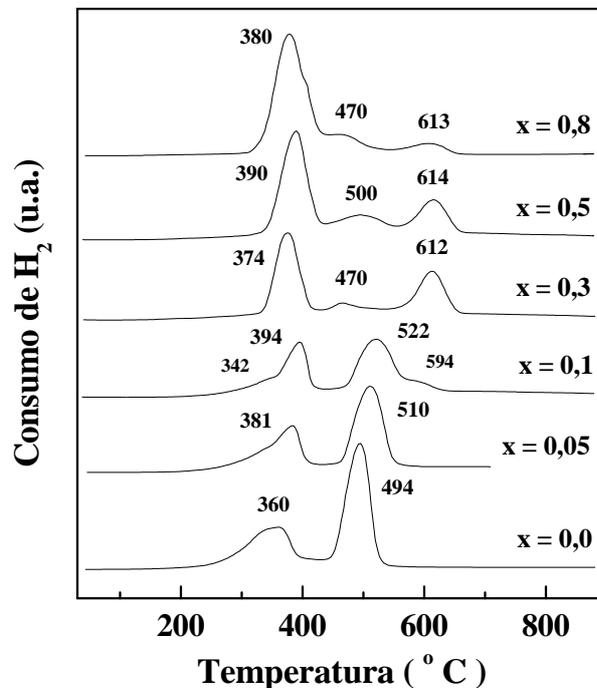


Figura 5.14 - Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas.

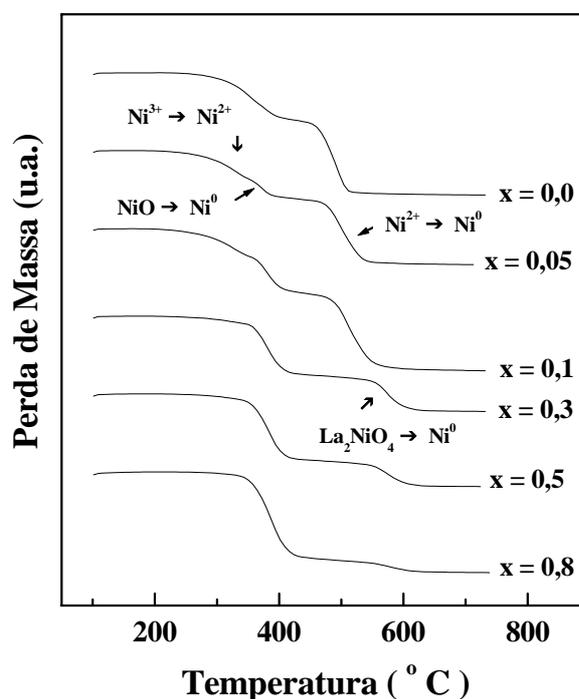


Figura 5.15 - Perfis da análise termogravimétrica de H_2 dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método citrato com adição sucessivas.

Requies *et al.* [57] estudaram catalisadores $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ calcinados a 1000°C , com teores de Ni de 10, 20 e 30%, e observaram a formação da estrutura perovskita LaNiO_3 e da fase espinélica tipo La_2NiO_4 em todas as amostras. Porém, quanto menor era o teor de níquel maior a quantidade de fase espinélica presente e menor a quantidade de estrutura perovskita. Ao estudar os perfis de redução, os autores observaram a presença de três picos; atribuíram os dois primeiros à redução do níquel presente na estrutura perovskita a Ni^0 e o terceiro pico, observado em aproximadamente 622°C , à redução do níquel da fase La_2NiO_4 . Isto pôde ser confirmado pela comparação entre os perfis de TPR das três amostras, pois com a diminuição do teor de Ni para 10% ocorreu uma drástica redução da intensidade dos dois primeiros picos e um significativo aumento na

intensidade do terceiro, mostrando que este último só poderia ser atribuído à redução da fase espinélica, uma vez que nesta amostra, esta fase era a predominante.

Neste trabalho, como observado nas análises de DRX, o aumento do teor de cálcio conduz à presença de uma maior quantidade da fase La_2NiO_4 até o valor de $x = 0,3$. Para $x = 0,5$ a intensidade das linhas de difração referentes à fase espinélica, juntamente com as da estrutura perovskita, começam a diminuir e as intensidades das linhas referentes ao NiO e CaO começam a aumentar. Baseado nisto e observando o aumento de intensidade do terceiro pico de redução até valores de $x = 0,3$, é possível atribuir este pico à redução do Ni presente na fase espinélica, como mostrado no trabalho de Requies *et al.* [57]. Para mostrar que este pico realmente se refere à redução da fase espinélica, foi realizada uma série de experimentos de difração de raios-X da amostra com $x = 0,3$ após as etapas de redução.

Inicialmente, um TPR foi conduzido até o término do primeiro pico de redução. O ensaio foi interrompido e a amostra levada à difração de raios-X. No segundo experimento, o TPR foi interrompido após o término do segundo pico e a amostra submetida a difração de raios-X; no terceiro, a redução foi realizada até o término do último pico. Os resultados destes ensaios estão mostrados na Figura 5.16.

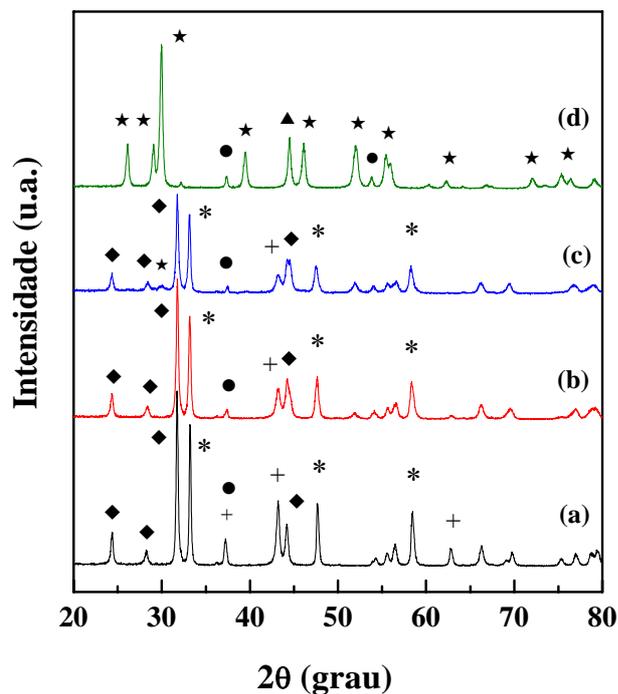


Figura 5.16 - Difratomogramas da amostra $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ com $x = 0,3$; (a) sem reduzir; (b) redução até 420°C ; (c) redução até 550°C e (d) redução até 700°C . LaNiO_3 (*), CaO (●), NiO (+), La_2NiO_4 (◆), La_2O_3 (★) e Ni^0 (▲).

Ao submeter as amostras, após cada etapa de redução, a ensaios de difração de raios-X, observa-se um decréscimo na intensidade dos picos referentes à estrutura perovskita e à fase espinélica. Porém, estas fases são mantidas tanto no primeiro como no segundo passo de redução. Somente no término da redução, ou seja, após o terceiro passo, observou-se a redução completa a Ni^0 e a presença de La_2O_3 , que atua como suporte do níquel metálico, confirmando a hipótese proposta para a interpretação das análises de TPR das amostras contendo cálcio.

5.1.5 - Dessorção de Oxigênio a Temperatura Programada

Os perfis de dessorção de oxigênio ($m/z = 32$) das amostras contendo cério, preparadas pelo método citrato, estão apresentados na Figura 5.17. Eles mostram que a dessorção de oxigênio começa a partir de 650°C , com os máximos dos picos aparecendo a temperaturas mais altas. Na curva do catalisador não substituído LaNiO_3 , observa-se um pico de dessorção de oxigênio com um máximo em 950°C e um ombro a 820°C . Na curva da amostra com $x = 0,05$, o pico de dessorção desloca-se para 960°C acompanhado por um ombro a 990°C . No caso da curva do sólido com $x = 0,4$, o máximo ocorre em 990°C .

É possível observar que a intensidade do pico de dessorção está fortemente ligada ao grau de substituição, pois esta intensidade diminui com o aumento do teor de cério. Em $x = 0,7$ não há pico de dessorção de oxigênio. Isto pode estar relacionado com o fato de não mais existir a estrutura perovskita, mas somente óxidos segregados de níquel e cério.

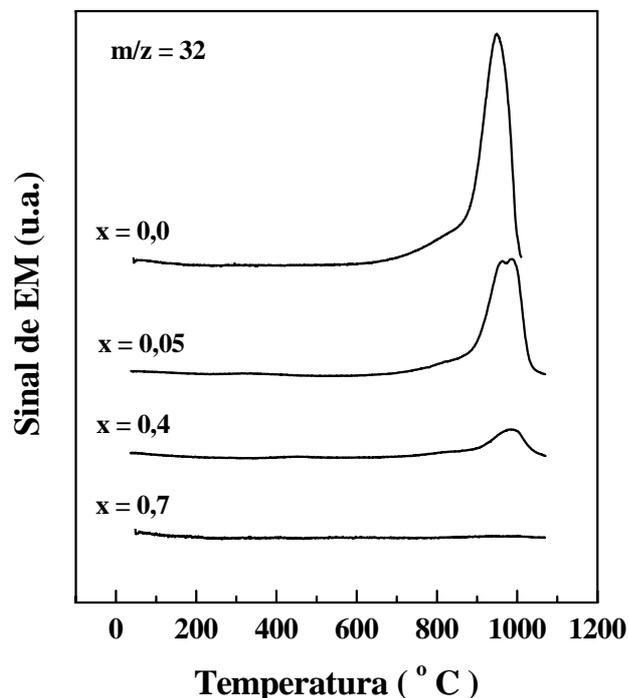


Figura 5.17 - Perfis de dessorção a temperatura programada com espectrometria de massas dos catalisadores de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato.

As curvas de TPD- O_2 de compostos com estrutura perovskita podem exibir dois picos [74]. O primeiro, a baixas temperaturas, é atribuído ao oxigênio adsorvido (tipo α), enquanto o outro, em temperaturas mais altas, é devido ao oxigênio da rede (tipo β). O pico tipo α está relacionado com atividade dos catalisadores a baixa temperatura e reações superficiais como é o caso da combustão do metano. Para verificar se realmente os perfis de dessorção não apresentaram picos do tipo α , plotou-se os mesmos separadamente em escalas diferentes (Figura 5.18).

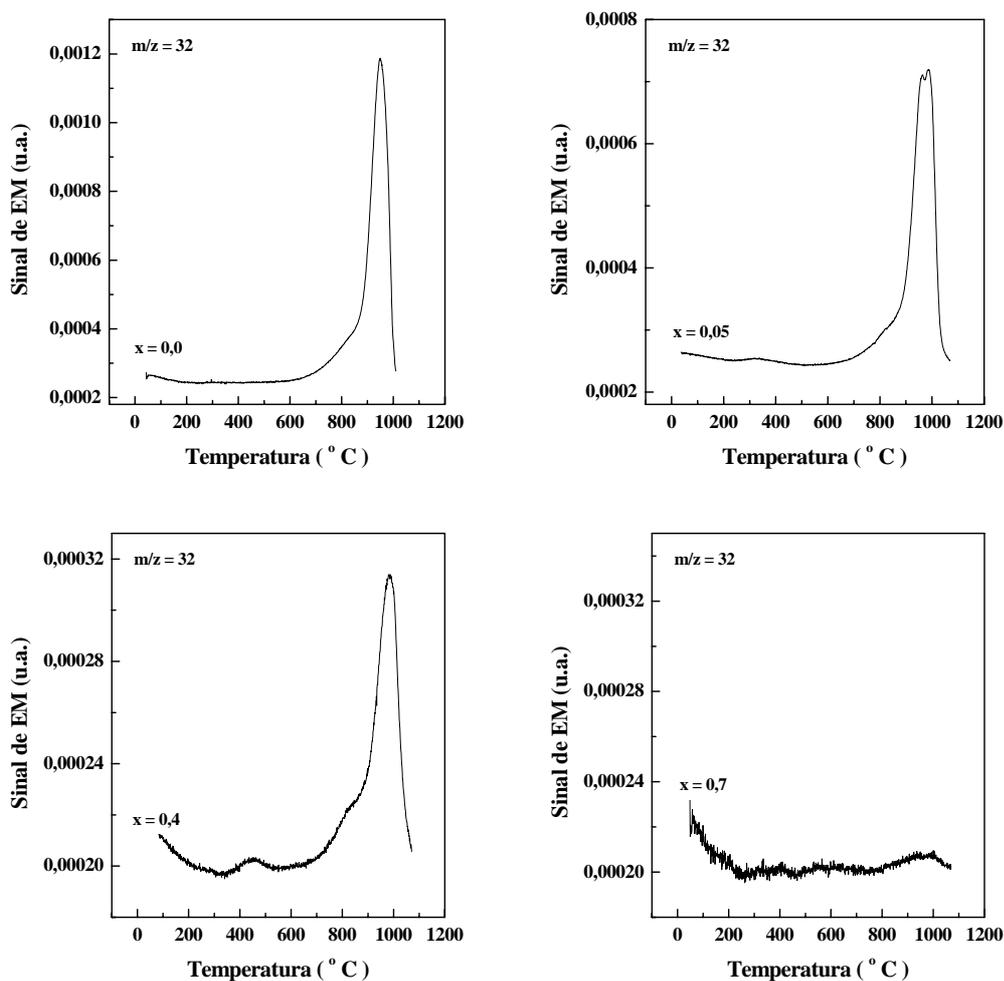


Figura 5.18 - Perfis de dessorção a temperatura programada com espectrometria de massas dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato.

Da Figura 5.18 é possível observar para $x = 0,05$ e $x = 0,4$ um pico de dessorção a baixa temperatura (tipo α) que é atribuído ao oxigênio adsorvido na superfície do catalisador.

5.1.6 - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

5.1.6.1 - $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ - Método Citrato

O estado químico dos elementos e a composição da superfície dos óxidos tipo $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ preparados pelo método citrato foram estudados por XPS. As energias de O 1s, C 1s, Ni 2p_{1/2}, La 3d_{5/2} e/ou Ce 3d_{5/2} das amostras estão apresentadas na Tabela 5.1 e os espectros correspondentes estão apresentados nas Figuras 5.19, 5.20a, 5.20b e 5.21.

Os perfis de Ni 2p são muito complexos devido à sobreposição dos picos de Ni 2p_{3/2} e La 3d_{3/2} (Figura 5.19). O pico mais intenso do Ni 2p_{3/2} que aparece por volta de 855 eV é típico dos íons Ni²⁺/Ni³⁺ cercados pelos íons de oxigênio [112]. Este pico é acompanhado por uma linha satélite a aproximadamente 6 eV acima da energia de ligação de 855 eV, ou seja, a 861 eV. Como este último pico é característico dos íons Ni²⁺, pode-se concluir que a superfície de todos os catalisadores contém uma certa proporção de íons Ni²⁺ junto com íons Ni³⁺. Os picos de Ni 2p são de difícil avaliação por causa da presença quase simultânea do componente La 3d_{3/2}, que se encontra a uma distância de apenas 4 eV. Outra complicação vem do fato de que as linhas de fotoemissão do íon La³⁺ mostram os picos de La 3d_{5/2} e La 3d_{3/2} separados por 4,3 eV nos dois componentes, o que tem sido atribuído à transferência de um elétron de oxigênio centrado para a camada 4f vazia, acompanhando o processo de ionização [113]. Como consequência deste fenômeno, a maior contribuição da energia de ligação do pico de La 3d_{3/2} se sobrepõe ao pico mais intenso de Ni 2p_{3/2}. Esta sobreposição mascara não somente a medida exata da energia de ligação do níquel como também a intensidade da mesma.

Tabela 5.1 - Energias de ligação (eV) obtidas por análises de XPS das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ (os números entre parênteses indicam a porcentagem da intensidade dos componentes de O 1s).

Amostra	La 3d _{5/2}	Ni 2p _{1/2}	Ni 2p _{3/2}	Ce 3d _{5/2}	O 1s	C 1s*
x = 0	834,6	873,2	855,8	-	528,9 (28) 531,4 (62) 533,2 (10)	289,2
x = 0,05	834,8	873,4		882,2	529,0 (30) 530,6 (28) 532,0 (42)	289,5
x = 0,4	834,6	873,4		882,0	528,6 (32) 530,2 (29) 531,6 (39)	289,5
x = 0,7	834,6	873,4		882,4	528,6 (46) 530,1 (17) 531,6 (37)	289,1
x = 1,0	-		854,4	882,2	528,1 (28) 529,7 (48) 531,6 (24)	288,7

* Os dois componentes de menor energia vem da contaminação de hidrocarbonetos que não estão incluídos.

Para superar este problema, o pico menos intenso do componente Ni 2p_{1/2} do duplete Ni 2p foi selecionado para as medidas de energia e quantificação. A energia do Ni 2p_{1/2} a 873,2-873,4 eV (Tabela 5.1) indica a presença de espécies iônicas de níquel. Devido a proximidade das energias de Ni²⁺ e Ni³⁺, é difícil, se não impossível, discriminar essas espécies por espectroscopia fotoeletrônica de raios X somente. No entanto, a observação da linha satélite, que é a impressão digital dos íons Ni²⁺, pode ser usada como evidência conclusiva da presença de uma proporção importante de Ni²⁺ na superfície da amostra.

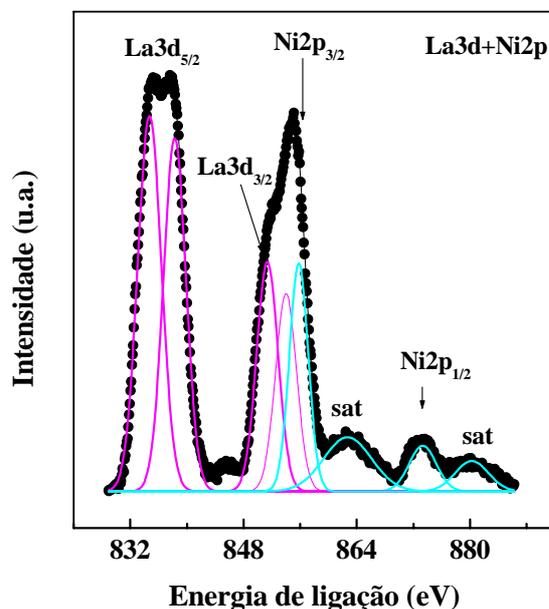


Figura 5.19 - Espectro de La 3d + Ni 2p de uma amostra representativa ($x = 0$) de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparada pelo método citrato.

A Figura 5.20a apresenta os espectros de La $3d_{5/2}$ dos óxidos $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$. As energias correspondentes, mostradas na Tabela 5.1, são mais baixas que as medidas para $\text{La}(\text{OH})_3$ e similares às de La_2O_3 [111]. No entanto, a resolução dos dois picos do componente La $3d_{5/2}$ não é suficientemente precisa para confirmar a presença do La_2O_3 ou $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e/ou de espécies de $\text{La}(\text{OH})_3$ [105,114]. Os dados da Tabela 5.1 e da Figura 5.20a mostram que nem a energia de ligação e nem a resolução dos dois componentes de La $3d_{5/2}$ são afetadas significativamente pela substituição de La^{3+} por Ce^{4+} na estrutura perovskita.

Ao avaliar os perfis de O 1s foi observado três componentes derivados do ajuste (Figura 5.20b). Em todas as amostras contendo cério apareceram picos em 3 regiões: (a) 528,1-529,0, (b) 529,7-530,6 e (c) 531,6-532,0 eV. A curva da amostra LaNiO_3 se mostrou diferente porque o segundo pico não pôde ser distinguido

claramente. O pico tipo (a) é atribuído ao oxigênio de rede (O^{2-}), ao passo que os componentes do tipo (b) originam-se dos grupos hidroxilas e carbonatos e do tipo (c) da água adsorvida [111,116].

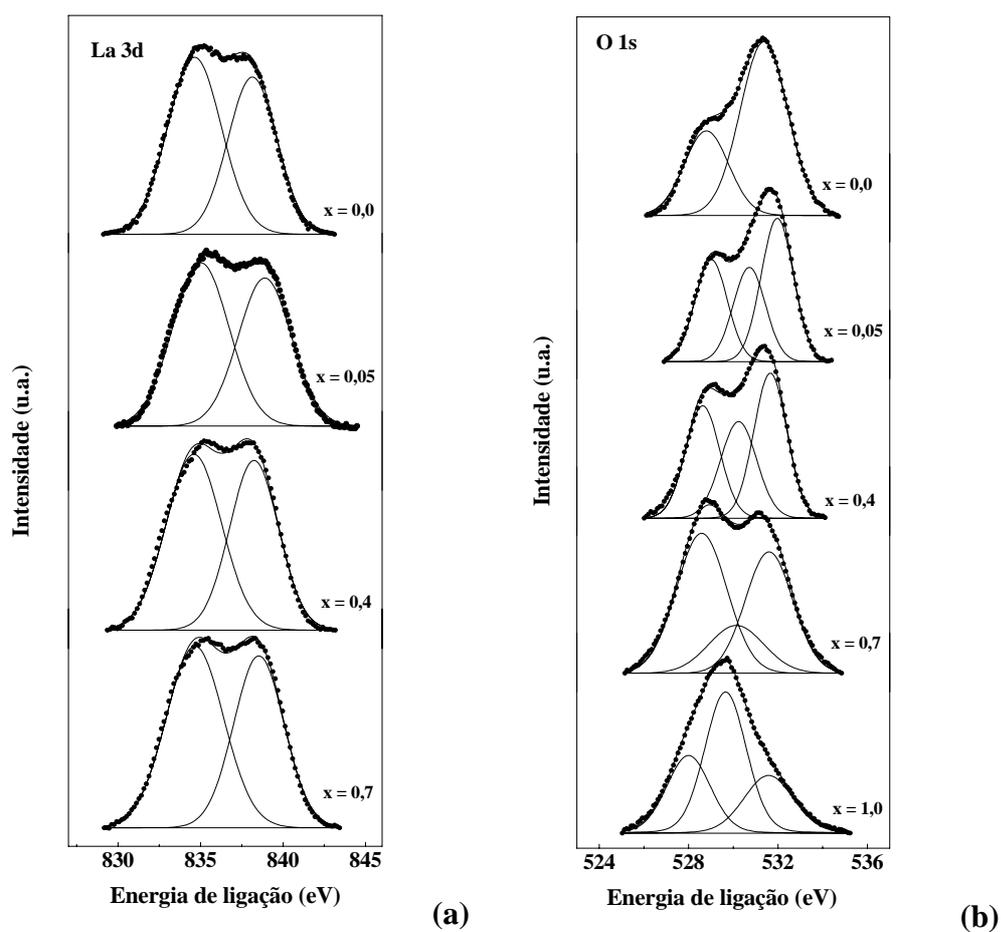


Figura 5.20 - Espectros de (a) La $3d_{5/2}$ e (b) O 1s dos óxidos $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ preparados pelo método citrato.

Os perfis do C 1s mostraram a presença de três componentes: dois deles, a 284,9 eV e 285,6 eV, vêm das ligações CC/CH e C-O, respectivamente, devido à contaminação com hidrocarbonetos, e um terceiro pico menor que está por volta de 289,1-289,4 eV para as amostras contendo La e 288,7 eV para a amostra com $x = 1,0$

(contendo somente Ce) é típico das espécies de carbonato [114,115]. Estas estruturas de carbonato são desenvolvidas nas perovskitas que contém La e Ce como uma consequência da carbonatação dos cátions básicos de La^{3+} e, em menor extensão, do cátion Ce^{4+} , quando expostos a atmosfera ambiente.

Similarmente, os perfis de Ce 3d foram coletados para todas as amostras contendo Ce (Figura 5.21).

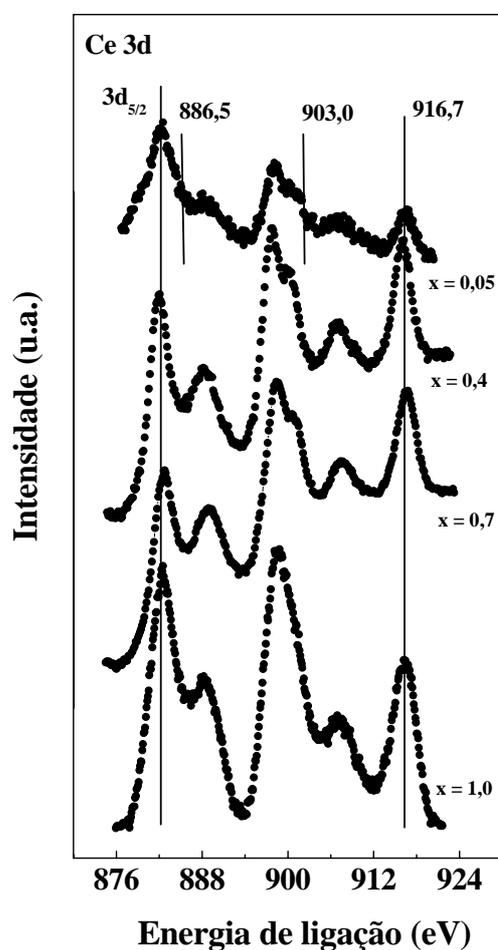


Figura 5.21 - Espectros de Ce 3d_{5/2} dos óxidos La_{1-x}Ce_xNiO₃ preparados pelo método citrato.

A energia de ligação do pico mais intenso do duplete de Ce 3d a 882,2-882,4 eV sugere que o cério está essencialmente no estado de oxidação 4+ (Ce^{4+}). Outra

evidência é a forte linha satélite a aproximadamente 916,7 eV, que representa 12-14% da área total do Ce 3d envolvido e é característica de íons Ce^{4+} . A estabilização de uma certa proporção de íons Ce^{3+} na amostra com baixo teor de Ce ($x = 0,05$) é evidenciada, pois não somente a intensidade da linha satélite a aproximadamente 916,7 eV diminui como também outros dois satélites característicos de íons Ce^{3+} tornam-se visíveis a 886,5 eV e 903,0 eV. Esta observação sugere, em concordância com os difratogramas de raios-X, que o cério incorporado como íons Ce^{3+} na amostra com $x = 0,05$ ocupa a posição dos íons La^{3+} na estrutura perovskita.

As razões atômicas superficiais Ni/La (ou Ni/Ce), Ce/La, $\text{CO}_3^{2-}/\text{La}$ e $\text{CO}_3^{2-}/(\text{La}+\text{Ce})$ foram calculadas para todas as amostras desta série a partir das intensidades dos picos de La 3d_{5/2}, C 1s, Ce 3d_{5/2} e Ni 2p_{1/2} e dos fatores teóricos de sensibilidade atômicos determinados por Wagner *et al.* [116], e são apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Razões atômicas superficiais das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparadas pelo método citrato.

Amostra	Ni/La	Ce/La	$\text{CO}_3^{2-}/\text{La}$	$\text{CO}_3^{2-}/(\text{La}+\text{Ce})$
x = 0	1,01 (1,0)*	-	0,97	0,97
x = 0,05	0,48 (1,05)	0,17 (0,053)	0,66	0,56
x = 0,4	0,76 (1,66)	0,55 (0,67)	0,77	0,50
x = 0,7	1,63 (3,33)	1,61 (2,33)	0,88	0,34
x = 1,0	0,61 (Ni/Ce)	-	-	0,12

* Valores entre parênteses são os valores nominais.

É possível observar que as razões Ni/La são substancialmente menores do que as razões nominais derivadas da composição da amostra. Isto é uma tendência comum observada nas perovskitas que contêm terras raras, pois o lantânio tende a ficar segregado na superfície do catalisador [105,114].

Uma representação clara da distribuição de Ce e La na superfície é obtida plotando-se as razões atômicas experimentais (XPS) de Ce/(Ce+La) versus as nominais (Figura 5.22).

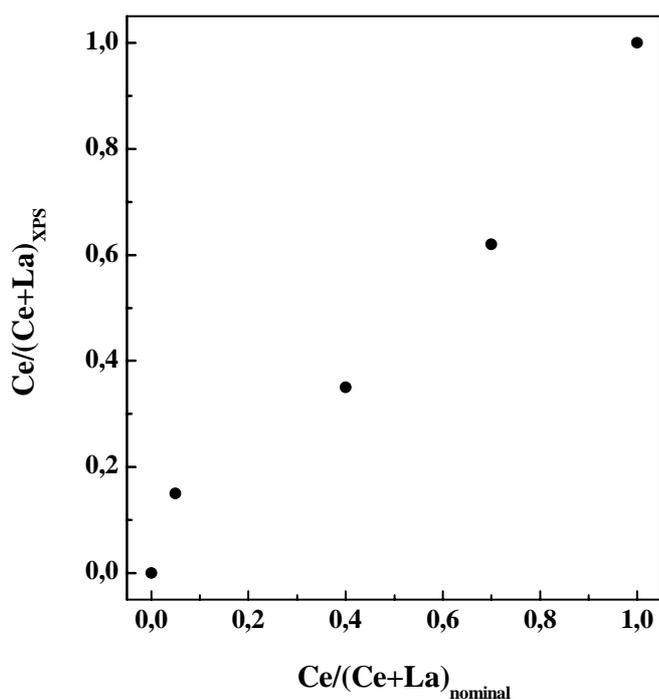


Figura 5.22 - Distribuição de Ce e La na superfície das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparadas pelo método citrato. Razões atômicas experimentais Ce/(Ce+La) versus as nominais.

A Figura 5.22 indica que a superfície torna-se enriquecida em Ce na amostra com $x = 0,05$, enquanto o oposto ocorre em $x = 0,4$ e $x = 0,7$. O enriquecimento de lantânio nestas últimas amostras sugere que as fases que contêm lantânio estão

recobrando as partículas de CeO₂. Além disso, as espécies de lantânio segregadas são carbonatadas, como indicado pela alta razão atômica CO₃²⁻/La, mostrada na Tabela 5.2. Se a concentração de carbonatos na superfície for relacionada com a quantidade total de átomos de lantânio e cério na superfície, verifica-se que a proporção de carbonato diminui monotonicamente com o aumento do conteúdo de Ce. Porém, a razão CO₃²⁻/La da superfície alcança um máximo na amostra livre de cério (CO₃²⁻/La = 0,97), diminui para x = 0,05 e de novo aumenta para teores maiores de Ce, mas em nenhum caso alcança a razão CO₃²⁻/La da amostra livre de Ce.

5.1.6.2 - La_{1-x}Ce_xNiO₃ - Método de Precipitação

As energias de O 1s, C 1s, Ni 2p_{1/2}, La 3d_{5/2} e/ou Ce 3d_{5/2} das amostras estão apresentadas na Tabela 5.3. Em adição, com o objetivo de mostrar a forma espectral, os espectros estão apresentados nas Figuras 5.23a, 5.23b e 5.24.

Os espectros de XPS dos óxidos preparados pelo método de precipitação foram muito semelhantes ao dos óxidos preparados pelo método citrato. Na Figura 5.23a pode-se observar que o pico mais intenso do Ni 2p_{3/2} também aparece por volta de 855 eV e é novamente acompanhado por uma linha satélite que é característica dos íons Ni²⁺, podendo-se concluir que a superfície de todos os catalisadores contém uma certa proporção de íons Ni²⁺ junto com íons Ni³⁺.

Nestas amostras, novamente foi selecionado o pico menos intenso do componente Ni 2p_{1/2} do duplete Ni 2p para as medidas de energia e quantificação.

Tabela 5.3 - Energias de ligação (eV) obtidas por análises de XPS das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparadas pelo método de precipitação (os números entre parênteses indicam a porcentagem da intensidade dos componentes).

Amostra	La 3d _{5/2}	Ni 2p _{1/2}	Ce 3d _{5/2}	O 1s	C 1s
x = 0	834,5	872,9	-	528,8 (32)	284,8 (37)
				530,8 (37)	286,5 (13)
				531,9 (31)	289,4 (50)
x = 0,05	834,4	872,7	881,8	528,8 (27)	284,8 (49)
				530,5 (37)	286,6 (18)
				531,8 (36)	289,4 (33)
x = 0,4	834,0	872,3	881,7	528,7 (44)	284,8 (40)
				530,6 (33)	286,6 (11)
				531,9 (23)	289,4 (49)
x = 0,7	834,0	872,4	881,8	528,8 (48)	284,8 (35)
				530,7 (35)	286,6 (11)
				531,9 (17)	289,4 (54)

A exemplo do caso anterior, os perfis de O 1s também são de difícil análise (Figura 5.23b). Em todas as amostras, o ajuste das curvas resultou em três picos: (a) 528,7-528,8, (b) 530,6-530,8 e (c) 531,8-531,9 eV. Diversamente do ajuste da amostra LaNiO_3 preparada pelo método citrato, no espectro da amostra LaNiO_3 preparada pelo método de precipitação foi observado claramente a presença do segundo pico. Os picos podem ser identificados de maneira semelhante aos da seção 5.1.6.1, ou seja, o pico tipo (a) corresponde ao oxigênio de rede (O^{2-}), ao passo que o tipo (b) origina-se da presença dos grupos hidroxilas e carbonatos e o tipo (c) da água adsorvida [111,116]. Os perfis do C 1s também mostraram a presença de três componentes já mostrados na seção 5.1.6.1, destacando o pico a 289,4 eV que é típico das espécies de carbonato. Como já discutido estas estruturas de carbonato são desenvolvidas nas perovskitas que contém lantânio e cério como consequência da

carbonatação dos cátions básicos de La^{3+} e, em menor extensão, do cátion Ce^{4+} quando expostos a atmosfera ambiente.

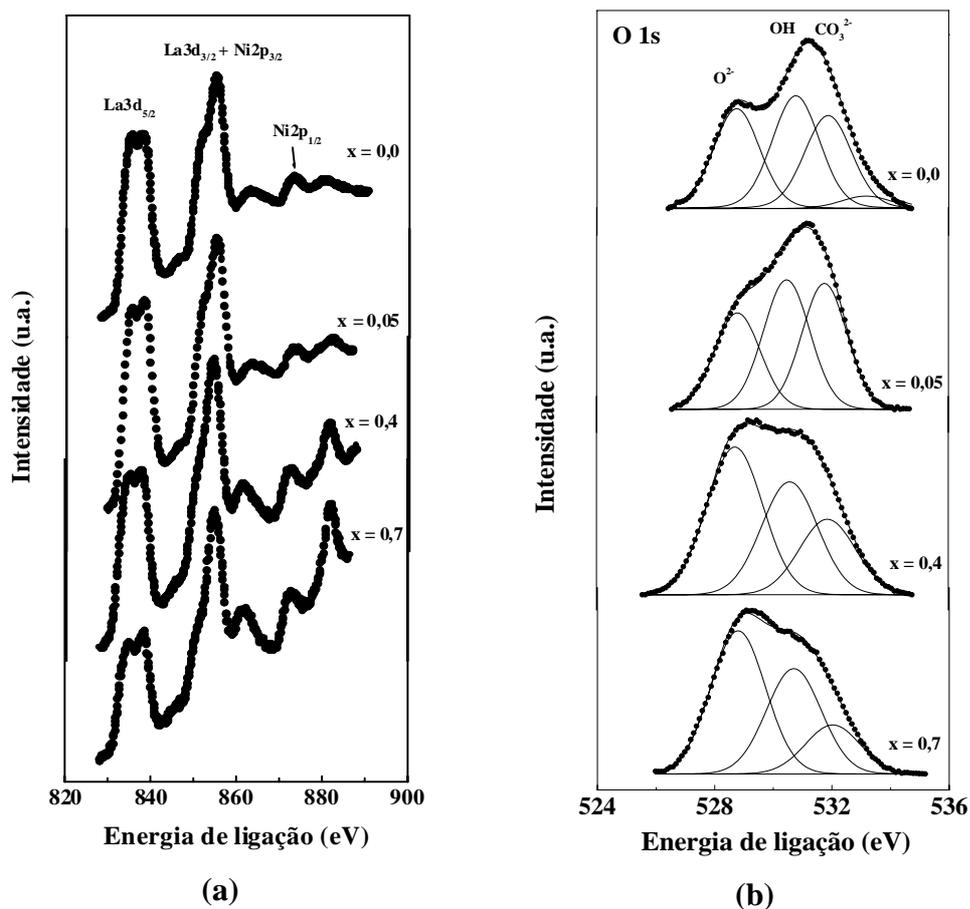


Figura 5.23 - Espectros de (a) La 3d + Ni 2p e (b) O 1s dos óxidos $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método de precipitação.

Os espectros de Ce 3d estão mostrados na Figura 5.24 e são muito similares aos espectros obtidos com as amostras preparadas pelo método citrato.

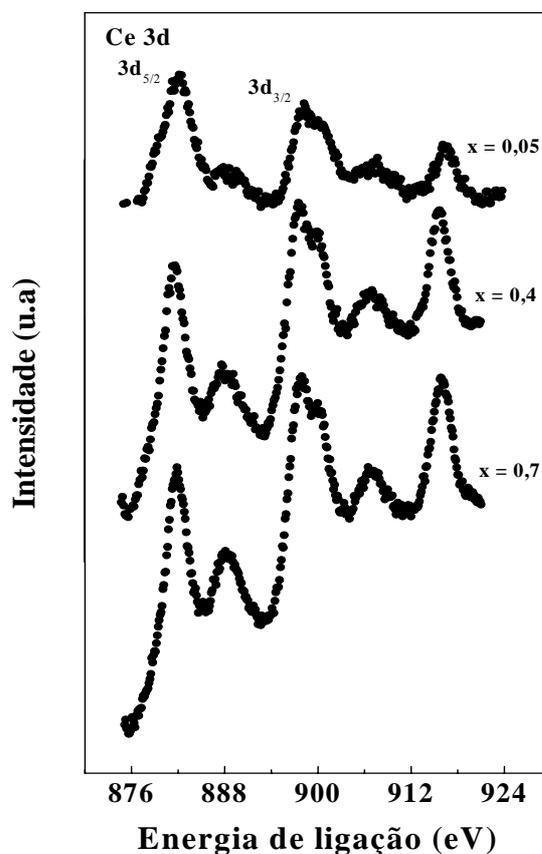


Figura 5.24 - Espectros de Ce $3d_{5/2}$ dos óxidos $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método de precipitação.

As pequenas diferenças entre os dois métodos de preparação são melhor observadas quando se comparam as razões atômicas superficiais dos dois métodos. Estes dados, para as amostras preparadas por precipitação, estão apresentados na Tabela 5.4. É possível observar que as razões Ni/La são substancialmente menores que as razões nominais derivadas da composição da amostra, porém são maiores quando comparadas com as amostras preparadas pelo método citrato (Tabela 5.2), mostrando que estas amostras tem mais níquel exposto na superfície do que as do método citrato. Ao contrário, as razões Ce/La são mais elevadas do que a estequiométrica, particularmente na região de menor substituição ($x = 0,05$), exceto

para $x = 0,7$ onde a razão Ce/La é menor do que a razão nominal. Esta razão Ce/La, juntamente com as razões $\text{CO}_3^{2-}/\text{La}$ e $\text{CO}_3^{2-}/(\text{La}+\text{Ce})$, apresentaram valores mais altos quando comparadas com as amostras do método citrato (Tabela 5.2)

Tabela 5.4 - Razões atômicas superficiais das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparadas pelo método de precipitação.

Amostra	Ni/La	Ce/La	$\text{CO}_3^{2-}/\text{La}$	$\text{CO}_3^{2-}/(\text{La}+\text{Ce})$
$x = 0$	0,98	-	0,80	0,80
$x = 0,05$	0,78	0,20	0,77	0,64
$x = 0,4$	1,24	0,72	0,79	0,46
$x = 0,7$	2,14	1,53	0,94	0,37

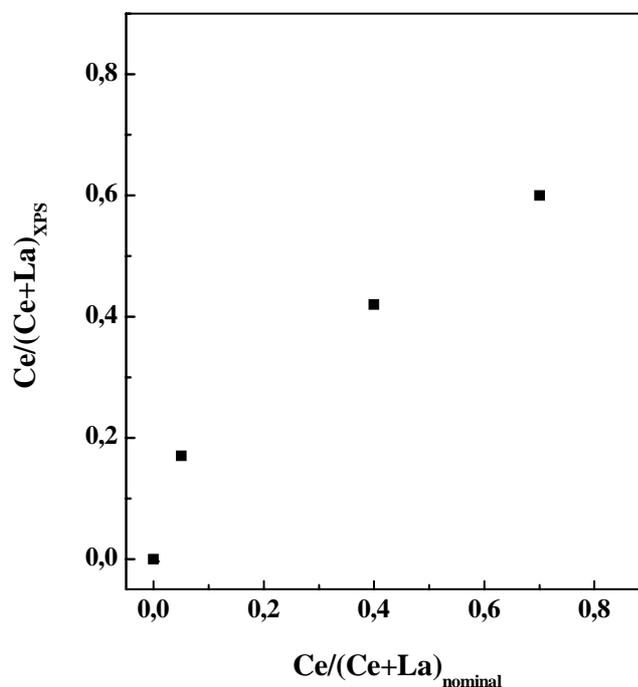


Figura 5.25 - Distribuição de Ce e La na superfície das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparadas pelo método de precipitação. Razões atômicas experimentais de Ce/(Ce+La) versus as nominais.

Plotando-se as razões atômicas experimentais (XPS) de Ce/(Ce+La) versus as nominais (Figura 5.25) nota-se que a superfície torna-se enriquecida em cério na amostra com $x = 0,05$ e $x = 0,4$, enquanto o oposto ocorre em $x = 0,7$. O enriquecimento de lantânio nesta última amostra sugere que a fase que contém este elemento está recobrindo as partículas de CeO_2 . Além disso, as espécies de La segregadas são carbonatadas, como observado pela alta razão atômica de $\text{CO}_3^{2-}/\text{La}$, mostrada na Tabela 5.4.

5.1.6.3 - $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ - Método Citrato com Adição Sucessivas

As energias de O 1s, C 1s, Ni 2p_{1/2}, La 3d_{5/2} e/ou Ca 2p das amostras estão apresentadas na Tabela 5.5 e os espectros estão apresentados nas Figuras 5.26, 5.27a e 5.27b.

Observa-se na Figura 5.26 a sobreposição dos picos de Ni 2p_{3/2} e La 3d_{3/2}. Mesmo com esta sobreposição, se compararmos os sistemas que contém La, Ca e Ni com a amostra que só contém Ca e Ni ($x = 1,0$), é possível notar que a linha de Ni 2p corresponde ao dubleto Ni 2p_{3/2}-Ni 2p_{1/2} com as correspondentes linhas satélites situadas em energias de ligação mais elevadas de cada pico principal. Para evitar esta sobreposição da linha mais intensa do Ni 2p (Ni 2p_{3/2}) com a menos intensa do dubleto La 3d (La 3d_{3/2}) foi usada a área do pico de Ni 2p_{1/2} (próximo a 872,4 eV) e de sua linha satélite (próximo a 879,0 eV).

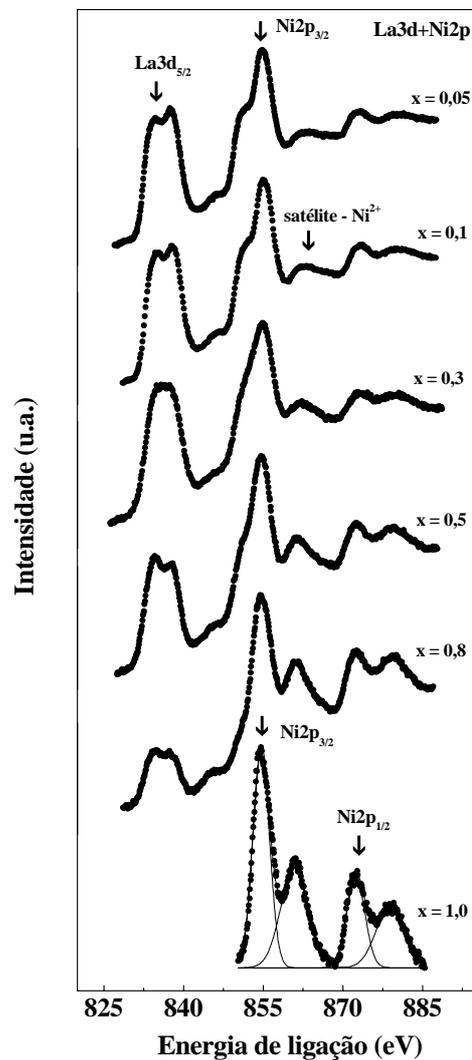


Figura 5.26 - Espectros de La3d + Ni2p dos óxidos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método citrato com adição sucessivas.

A Figura 5.27b mostra os espectros de algumas amostras representativas referentes a Ca 2p. Estes espectros apresentam o duplete característico Ca 2p_{3/2}-Ca 2p_{1/2} com uma resolução relativamente alta dos dois componentes, exceto na curva da amostra com $x = 0,3$, onde esta diminui um pouco. A energia de ligação do principal pico Ca 2p_{3/2} está muito próxima da energia do carbonato de cálcio. Nos cálculos quantitativos os picos dos dois componentes foram ajustados através

do programa “XPS Peak”. A carbonatação destas amostras foi também observada nos espectros de C 1s. Na Tabela 5.5, foram observados dois componentes correspondentes ao C 1s: um próximo a 286 eV, que é típico de contaminação orgânica das amostras e outro por volta de 289,3 eV, típico de espécies de carbonato. Estas espécies de carbonato estão presentes tanto nas amostras ricas em Ca como nas ricas em La. Isto é devido ao fato que tanto os íons La^{3+} como os íons Ca^{2+} têm uma forte tendência de fixar CO_2 do ambiente, formando espécies carbonatadas. Obviamente, nos cálculos quantitativos, foi considerada somente a área do pico de energia mais elevada (carbonatos).

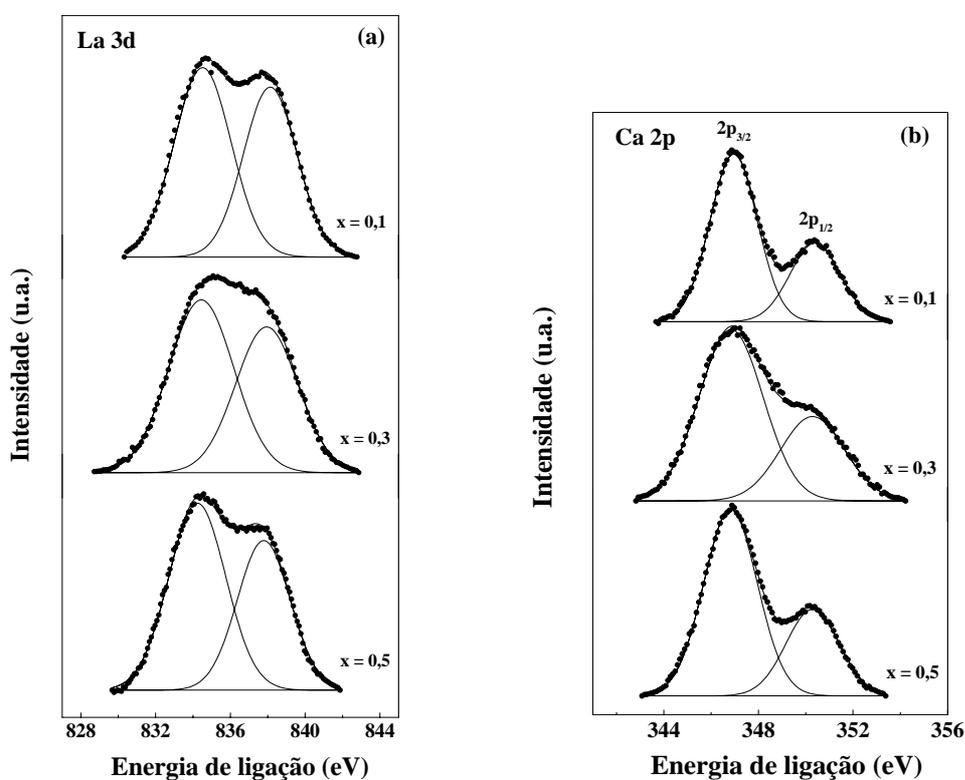


Figura 5.27 - Espectros de (a) La 3d_{5/2} e (b) Ca 2p dos óxidos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método citrato com adição sucessivas.

Tabela 5.5 - Energias de ligação (eV) obtidas por análise de XPS das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ preparadas pelo método citrato com adição sucessivas (os números entre parênteses indicam a porcentagem da intensidade dos componentes).

Amostra	Ca 2p _{3/2}	La 3d _{5/2}	Ni 2p _{1/2}	O 1s	C 1s
x = 0,05	347,2	834,3	872,8	528,9 (32) 530,9 (35) 532,0 (33)	289,3
x = 0,1	347,0	834,4	872,9	529,1 (31) 531,1 (42) 532,4 (27)	286,8 (36) 289,5 (64)
x = 0,3	346,9	834,4	872,8	528,9 (28) 530,9 (49) 532,3 (23)	287,6 (25) 289,5 (75)
x = 0,5	346,9	834,3	872,7	528,9 (34) 530,8 (44) 532,2 (22)	288,3 (19) 289,5 (81)
x = 0,8	347,0	834,3	872,7	529,0 (30) 530,8 (47) 532,0 (23)	288,0 (26) 289,6 (74)

Tabela 5.6 - Razões atômicas superficiais das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ preparadas pelo método citrato com adição sucessivas.

Amostra	Ni/Ca	La/Ca	Ni/(Ca+La)	CO ₃ ²⁻ /Ca	CO ₃ ²⁻ /(La+Ca)
x = 0,05	1,97	1,02	0,98	2,29	1,02
x = 0,1	2,09	1,66	0,79	2,86	1,06
x = 0,3	2,00	1,59	0,77	2,46	0,95
x = 0,5	2,46	0,71	1,44	1,01	0,58
x = 0,8	1,47	0,16	1,27	0,87	0,75

Na Figura 5.28a apresenta-se como varia a relação atômica $\text{CO}_3^{2-}/(\text{La}+\text{Ca})$ (Tabela 5.6) com o grau de substituição de lantânio por cálcio. Observa-se que a relação atômica é próxima de 1,0 nas amostras ricas em lantânio, decrescendo até

alcançar um mínimo de 0,58 em $x = 0,5$ e voltando a aumentar na amostra rica em cálcio ($x = 0,8$), onde alcança um valor de 0,75, o que indica que a maior parte dos íons de cálcio que estão expostos são carbonatados pelo CO_2 do ambiente. É interessante observar também a relação atômica $\text{Ni}(\text{Ca}+\text{La})$ (Figura 5.28b) que dá uma idéia da exposição superficial dos íons Ni^{3+} (ou Ni^{2+}). Observa-se que esta relação é próxima de 1,0 na amostra livre de cálcio (LaNiO_3) onde o valor nominal é 1,0. Porém, nas substituições em $x = 0,05$ e $x = 0,3$, esta relação decresce progressivamente, e a partir de $x = 0,5$ volta a aumentar alcançando valores próximos a 1,2 para $x = 0,5-0,8$. Isto é um indicativo de que nas amostras ricas em cálcio devem aparecer novas fases em que o níquel se enriquece na superfície.

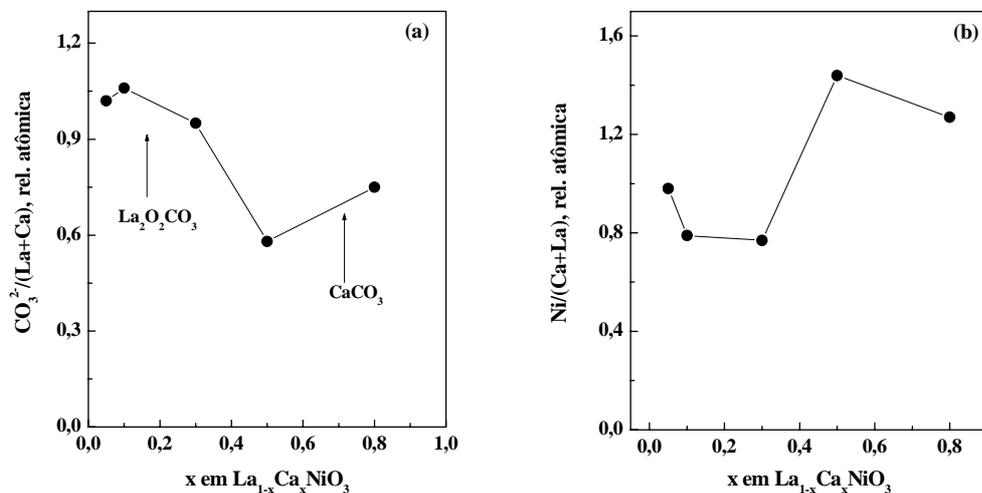


Figura 5.28 - Razões atômicas superficiais (a) $\text{CO}_3^{2-}/(\text{La}+\text{Ca})$ e (b) $\text{Ni}/(\text{Ca}+\text{La})$ versus x em $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método citrato com adição sucessivas.

5.2 - Testes Catalíticos

5.2.1 - Reforma do Metano com CO_2

5.2.1.1 - $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ - Método Citrato

Os resultados dos ensaios de atividade catalítica na reação de reforma do metano com dióxido de carbono com as amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizadas pelo método citrato estão apresentados nas Figuras 5.29 e 5.30.

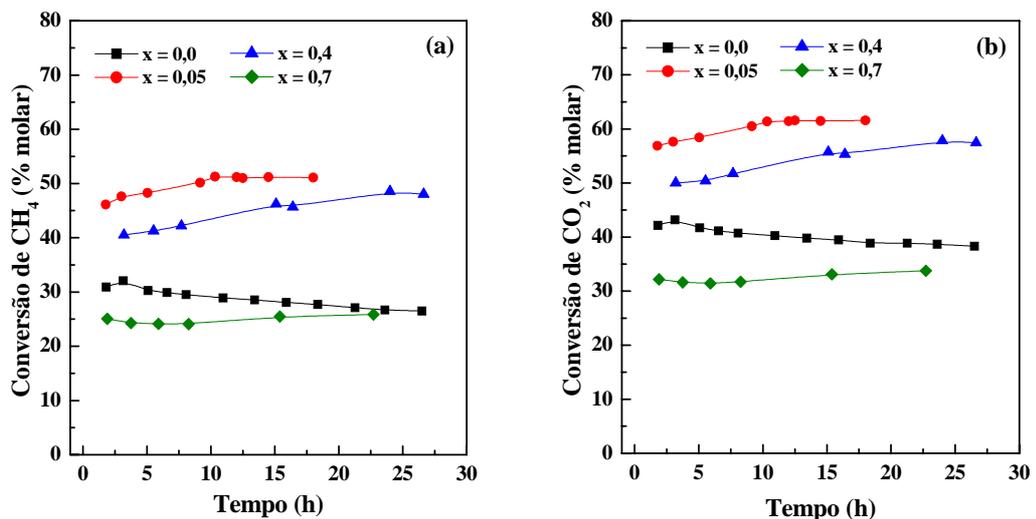


Figura 5.29 - Conversão de (a) CH_4 e (b) CO_2 versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato. $T_{\text{reação}} = 750^\circ\text{C}$.

Observa-se um vagaroso decréscimo com o tempo de reação nos valores de conversão de CH_4 e CO_2 com o catalisador LaNiO_3 (Figuras 5.29a e 5.29b). Isto ocorre devido à desativação, como consequência, provavelmente, da deposição de carbono. Com a substituição parcial de La por Ce esta tendência se inverte, ou seja, passa a ocorrer aumento de conversão com o tempo de reação. Este aumento de conversão pode ser atribuído a dois fatores: no primeiro deles,

pode-se considerar que alguns sítios de Ni ativos podem ter sido oxidados no início da reação sendo estes, na seqüência, reduzidos novamente pelo hidrogênio formado da dissociação do metano, conduzindo ao aumento de conversão; o segundo fator relaciona-se com o tempo de ativação das amostras contendo cério. Este pode não ter sido suficiente para reduzir todas as espécies de níquel, de modo que esta redução continua a ocorrer durante a etapa de reação, sendo o hidrogênio formado da dissociação do metano o agente redutor. Observando as análises de TPR (Figura 5.12), é mais plausível atribuir este aumento de conversão ao primeiro fator.

Pode-se verificar que, mesmo para a amostra livre de cério, as curvas de conversão não mostram uma tendência forte de perda de atividade do catalisador, o que sugere que, caso haja a formação de carbono, ele não é do tipo encapsulante, que recobre a superfície do metal, pois este causaria perda de atividade [62].

De acordo com Shyu *et al.* [117], abaixo de 1000°C, CeO_2 pode ser reduzido por H_2 somente para Ce_2O_3 . Alguns estudos [118] também mostraram que a redução de CeO_2 suportado em Al_2O_3 depende do teor do mesmo. Para baixos teores a redução é incompleta, enquanto que para teores mais altos esta passa a ser completa. Considerando que após a redução o cério se apresenta na forma de Ce_2O_3 , durante o processo de reforma, o reagente CO_2 dissocia-se sobre Ce_2O_3 , cede oxigênio que é incorporado ao óxido, resultando na formação de CO e CeO_2 . Este CeO_2 reage com o carbono, gerado em consequência da

decomposição do CH₄, e passa a Ce₂O₃ novamente. Este processo está representado a seguir:



De fato, estas duas reações implicam em transferência de oxigênio. Como o CO₂ se dissocia, formando CO, o oxigênio transferido para o óxido de cério é o responsável pela inibição da desativação por coqueificação, devido à sua afinidade com o átomo de carbono do CH₄. O aumento da atividade e da estabilidade de catalisadores por adição de cério pode ser explicado pela maior quantidade de vacâncias de oxigênio na proximidade das partículas metálicas. A adição de cério aumenta a taxa de transferência do oxigênio como mostrado nas reações acima e, conseqüentemente, aumenta a remoção do carbono.

Pode-se também observar que as conversões de CO₂ foram sempre mais altas que as de CH₄. Este fato acontece porque a reação reversa de deslocamento gás-água, que também consome CO₂ (equação 5.6), ocorre simultaneamente à reforma de CH₄, resultando em razões H₂/CO sempre menores que 1,0 (Figura 5.30a). A participação da reversa da “*shift*” também pode ser evidenciada pela razão X_{CH₄}/X_{CO₂} menor que 1,0 (Figura 5.30b).



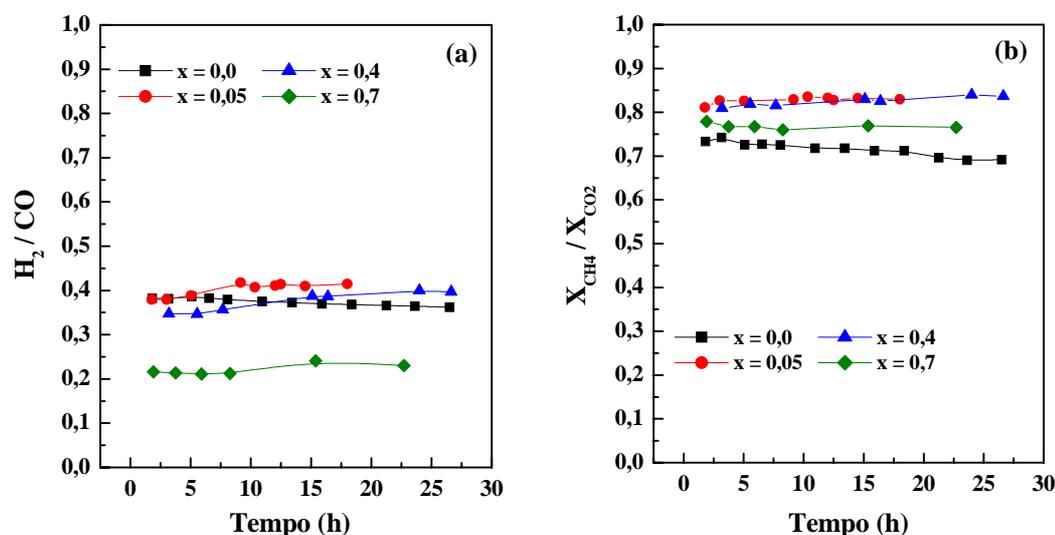


Figura 5.30 - Razão (a) H_2/CO e (b) $X_{\text{CH}_4}/X_{\text{CO}_2}$ versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato. $T_{\text{reação}} = 750^\circ\text{C}$.

Com a adição de cério nas perovskitas, observa-se aumento na atividade catalítica, passando por um máximo em $x = 0,05$. Por outro lado, teores muito altos resultam em decréscimo desta atividade. Este máximo em $x = 0,05$ pode ser relacionado à ação conjunta da estrutura perovskita, presente em maior concentração nesta amostra, que proporciona uma maior dispersão do Ni metálico, e da presença de cério a ela incorporado, como mostrado nas análises de XPS, que aumenta a estabilidade da estrutura. As amostras com teores mais elevados de cério apresentam valores de conversões mais baixos que em $x = 0,05$ porque, embora a presença de cério estabilize a reação, em quantidades maiores este não consegue ser inserido na estrutura, conduzindo à formação de óxidos segregados e à não constituição da perovskita resultando, provavelmente, em menor dispersão dos íons metálicos ativos para a reação de reforma.

A quantidade de carbono depositada sobre os catalisadores depois do teste catalítico foi determinada por análise termogravimétrica em atmosfera oxidante.

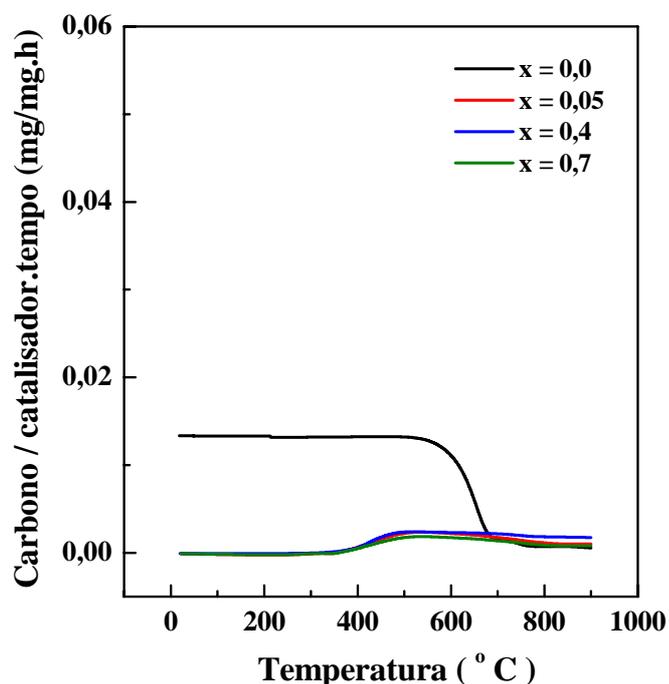


Figura 5.31 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato após reação de reforma seca.

As curvas de perda de massa apresentadas na Figura 5.31 mostram que realmente a vagarosa desativação observada na amostra LaNiO_3 ($x = 0$) deveu-se à deposição de carbono e também que as amostras contendo cério, que se mostraram estáveis ao longo da reação, resistiram a esta deposição. Também é visível que toda a perda de massa se dá a uma única temperatura (aproximadamente 600°C), o que é um indicativo de que todo o carbono que se deposita apresenta igual interação com o catalisador, podendo significar a predominância de apenas uma fase de carbono.

5.2.1.2 - $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ - Método de Precipitação

Os resultados dos ensaios de atividade catalítica na reação de reforma do metano com CO_2 com as amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizadas pelo método de precipitação estão apresentados nas Figuras 5.32 e 5.33.

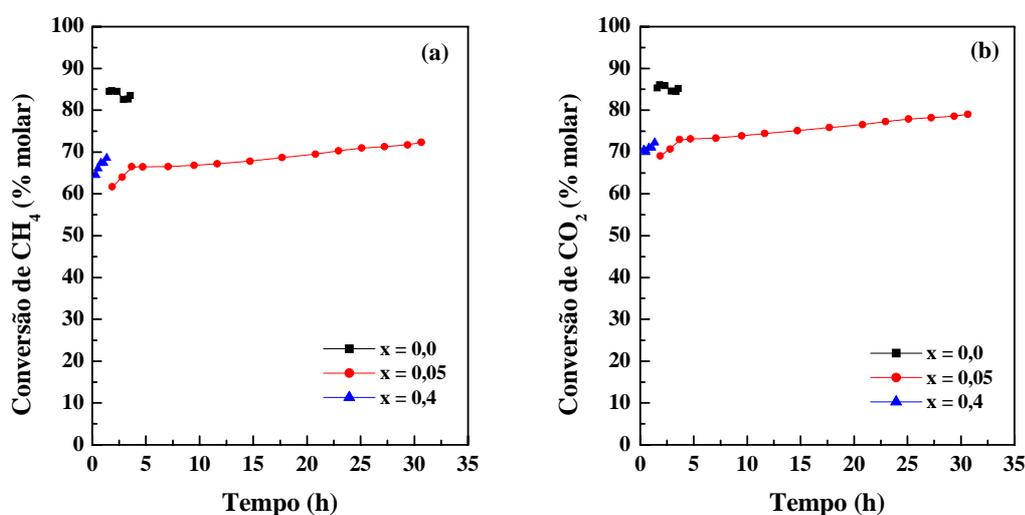


Figura 5.32 - Conversão de (a) CH_4 e (b) CO_2 versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método de precipitação. $T_{\text{reação}} = 750^\circ\text{C}$.

Na Figura 5.32a e 5.32b observam-se curvas de conversão de CH_4 e CO_2 em produtos com comportamento distinto ao das amostras obtidas pelo método citrato. Dos catalisadores obtidos pelo método de precipitação, somente a amostra com $x = 0,05$ ($\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$) mostrou-se ativa e estável ao longo da reação. Com os demais catalisadores, foi necessário interromper a reação devido ao aumento de pressão no interior do reator, causada pela grande quantidade de carbono formada. Em $x = 0$, interrompeu-se a reação após 3 horas e 30 minutos, em $x = 0,4$, após 1 hora e 20 minutos e em $x = 0,7$ a reação foi interrompida após

50 minutos de operação. Estes testes foram realizados em duplicata e o comportamento foi confirmado.

Observa-se também, na Figura 5.32, que tanto a conversão de CH₄ como a de CO₂ aumenta com o tempo de reação e não atinge o regime estacionário ao longo deste período. Supõe-se que esteja ocorrendo a formação de carbono do tipo filamentos no catalisador. Como já apresentado na revisão bibliográfica, este carbono consiste de filamentos que se apóiam no suporte e deslocam a fase ativa. O aumento de conversão pode ser explicado pela maior exposição da fase ativa, enquanto a não-desativação está associada ao fato da taxa de formação de carbono, neste catalisador, ser menor do que nos catalisadores que desativaram (Figura 5.34). A existência de carbono sobre a amostra com $x = 0,05$ foi observada a olho nu após o término da reação e quantificada por análise termogravimétrica em atmosfera oxidante.

Embora, neste trabalho, não tenham sido realizadas caracterizações que mostrem as diferenças de morfologia e tamanho de partículas entre as amostras preparadas pelos métodos citrato e precipitação, ao avaliar as diferenças de comportamento destas, frente à reação de reforma do metano com CO₂, os resultados indicam que o método citrato conduz à formação de amostras com partículas de Ni menores e melhor dispersas na matriz do suporte do que o método de precipitação, uma vez que foi constatada deposição de carbono nas amostras preparadas por precipitação. Provavelmente, devido à menor dispersão destes catalisadores, mesmo com a característica redox do óxido de cério, não foi possível remover o carbono formado, ao contrário do observado nos catalisadores

preparados pelo método citrato. As análises de XPS mostraram que o método de precipitação resultou em catalisadores com maior quantidade de Ni exposto na superfície do que o método citrato. Portanto, essa maior taxa de formação de carbono, nestes catalisadores, pode também ser atribuída a esta maior exposição do Ni na superfície, que contribui para o aumento da reatividade à formação de depósitos carbonáceos.

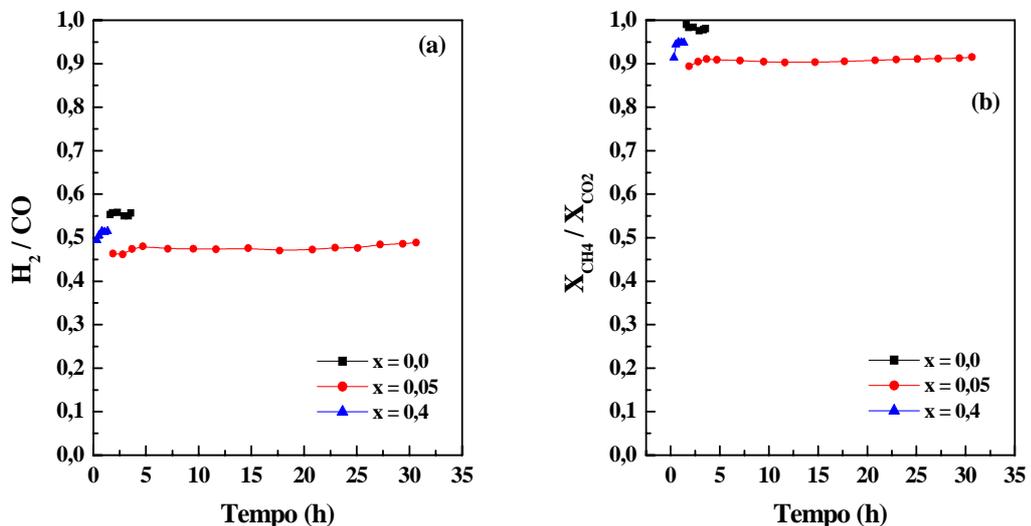


Figura 5.33 - Razão (a) H_2/CO e (b) X_{CH_4}/X_{CO_2} versus tempo de reação nos catalisadores $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ sintetizados pelo método de precipitação. $T_{reação} = 750^\circ C$.

Pode-se também observar, na Figura 5.33, que a conversão de CO_2 é maior que a de CH_4 , ou seja, também com o catalisador com $x = 0,05$ obtido pelo método de precipitação ocorre a reversa da reação de deslocamento gás-água, que também consome CO_2 (reação 5.6), em paralelo à de reforma, resultando em razões H_2/CO sempre menores que 1,0. Da Figura 5.33a é possível observar razões H_2/CO aproximadamente iguais a 0,50. A Figura 5.33b também evidencia

a ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água, pois a razão $X_{\text{CH}_4}/X_{\text{CO}_2}$ também é menor que 1,0.

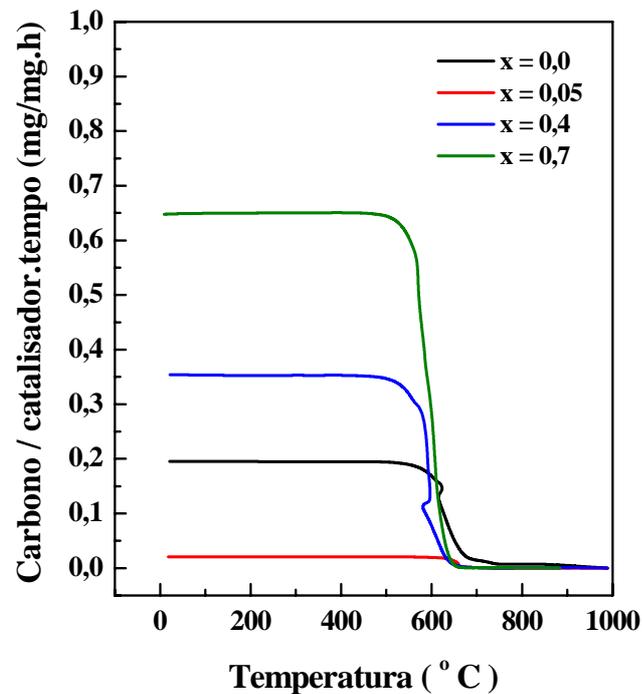


Figura 5.34 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método de precipitação após reação de reforma seca.

A quantidade de carbono depositada sobre os catalisadores durante o teste catalítico foi determinada por análise termogravimétrica em atmosfera oxidante. A Figura 5.34 mostra as curvas de remoção de carbono. Observa-se presença de carbono em todas as amostras. Nos três catalisadores que desativaram nas primeiras horas de reação, a quantidade de carbono aumentou com o aumento do teor de cério. Observa-se também a presença de carbono na amostra com $x = 0,05$, embora em quantidade muito menor, o que indica que a velocidade de deposição de carbono foi muito mais lenta do que nas outras amostras. Esta baixa taxa de

formação permitiu que esta amostra se mostrasse ativa durante todo o período de reação, e se deve a formação da estrutura perovskita com cério incorporado.

A Figura 5.35 apresenta uma comparação entre os dois métodos de preparação, através da conversão de CH_4 na reforma seca.

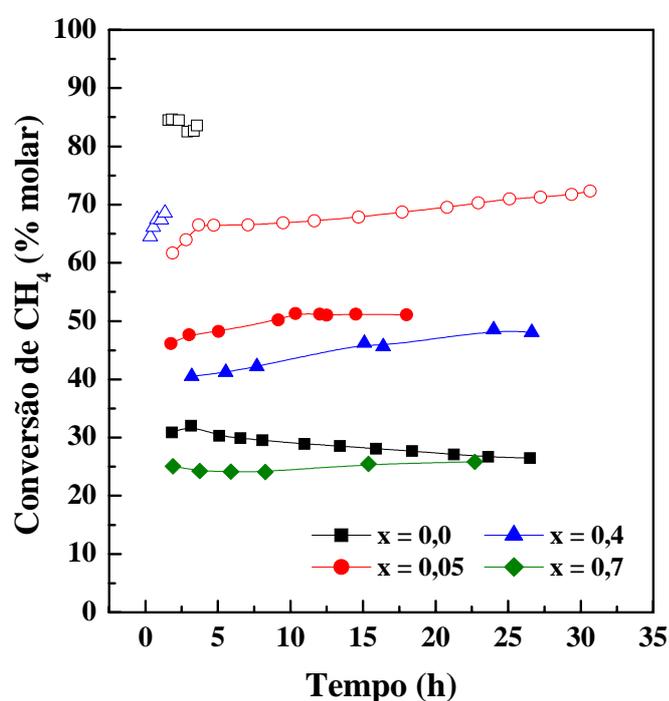


Figura 5.35 - Comparação entre os dois métodos de preparação através da conversão de CH_4 sobre catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$. Símbolo fechado: citrato e aberto: precipitação.

É possível observar que os catalisadores preparados por precipitação apresentaram valores de conversões mais altos, ou seja, foram mais ativos que os obtidos pelo método citrato, porém não se mostraram estáveis. Esta maior atividade, seguida por desativação, é devido à reação de dissociação do metano, que resulta em H_2 e carbono. Portanto, comparando os dois métodos e observando

que os catalisadores obtidos pelo método citrato são mais resistentes à deposição de carbono do que os obtidos por precipitação, pode-se dizer que o citrato resulta em formação de partículas de Ni menores e melhor dispersas, embora não haja dados quantitativos de caracterização para confirmar esta constatação.

5.2.1.3 - $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ - Método Citrato com Adição Sucessivas

Os resultados dos ensaios de atividade catalítica na reforma do metano com CO_2 com as amostras de $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ sintetizadas pelo método citrato com adição sucessivas estão apresentados nas Figuras 5.36 e 5.37.

Como nos catalisadores obtidos pelo método citrato com adição simultânea dos reagentes, nestes também se observa, com o catalisador $LaNiO_3$, um decréscimo nos valores de conversão de CH_4 e CO_2 com o tempo de reação (Figuras 5.36a e 5.36b). Isto ocorre devido à desativação por deposição de carbono. Com a substituição parcial de La por Ce, esta tendência se inverte, ou seja, passa a ocorrer aumento de conversão com o tempo de reação. Isto acontece, como discutido anteriormente, porque alguns sítios de Ni ativos podem estar sendo oxidados, no início da reação, sendo estes, na seqüência, reduzidos novamente pelo hidrogênio formado a partir da dissociação do metano, conduzindo ao aumento de conversão. Isto também foi observado nos catalisadores preparados pelo método citrato, porém o tempo para atingir estado estacionário com amostras preparadas pelo método citrato com adição sucessivas é muito maior, chegando a 6 horas.

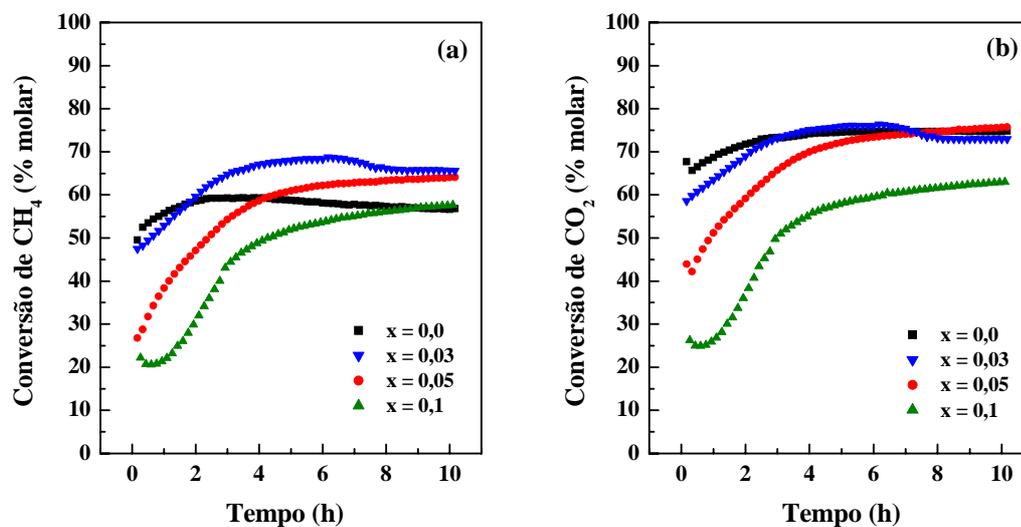


Figura 5.36 - Conversão de (a) CH_4 e (b) CO_2 versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas. $T_{\text{reação}} = 750^\circ\text{C}$.

Observa-se também que as diferenças entre as conversões final e inicial de CH_4 e CO_2 aumentam com o aumento do teor de cério. Embora não tenha sido observada diferença significativa entre a redutibilidade dos catalisadores preparados pelos dois métodos, supõe-se que, neste último, o níquel tenha maior interação com o suporte (La_2O_3 e CeO_2), levando a uma maior dificuldade para reduzi-lo completamente. Outro fato a ser observado (Figuras 5.36a e 5.36b) é que o aumento do teor de cério conduz ao aumento da atividade catalítica e da estabilidade do catalisador, passando por um máximo em $x = 0,03$.

Pode-se observar, nestes catalisadores, que as conversões de CO_2 foram sempre maiores que as de CH_4 . Como já discutido, isto ocorre porque a reação reversa de deslocamento gás-água, que também consome CO_2 (reação 5.6), ocorre simultaneamente à reforma de CH_4 com CO_2 , resultando em razões H_2/CO sempre menores que 1,0 (Figura 5.37a). A participação da reversa da “*shift*” também

pode ser evidenciada pelas razões $X_{\text{CH}_4}/X_{\text{CO}_2}$ sempre menores que 1,0 (Figura 5.37b).

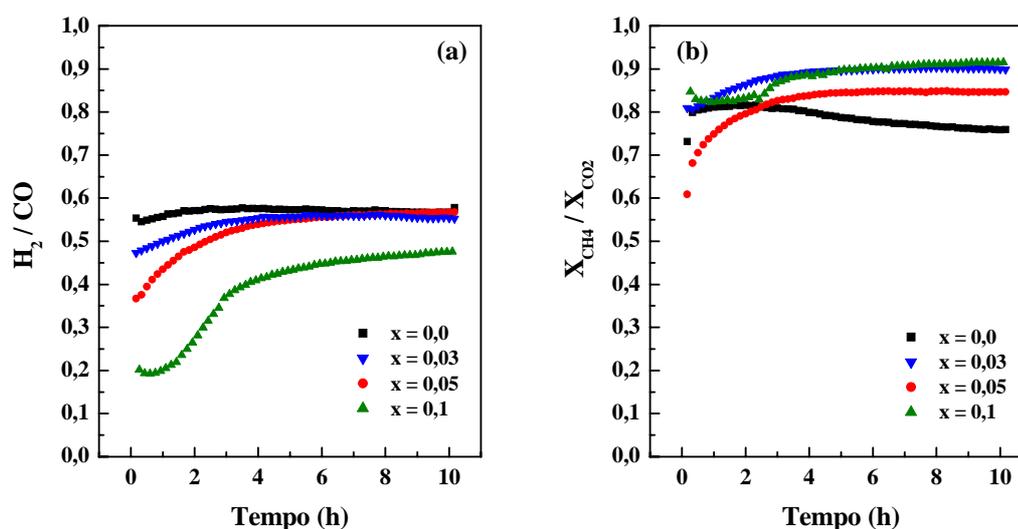


Figura 5.37 - Razão (a) H_2/CO e (b) $X_{\text{CH}_4}/X_{\text{CO}_2}$ versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas. $T_{\text{reação}} = 750^\circ\text{C}$.

Mesmo não observando queda de atividade ao longo da reação com todos os catalisadores contendo cério, as análises termogravimétricas em atmosfera oxidante foram realizadas após os testes catalíticos, para verificar se houve formação de carbono na superfície dos mesmos. Através das curvas apresentadas na Figura 5.38 constata-se que não houve formação de carbono apenas no catalisador com $x = 0,1$. A quantidade de carbono diminuiu com o aumento do teor de Ce, mostrando o papel deste na resistência à formação de coque na superfície do catalisador (reações 5.4 e 5.5), como já observado com os catalisadores preparados pelo método citrato.

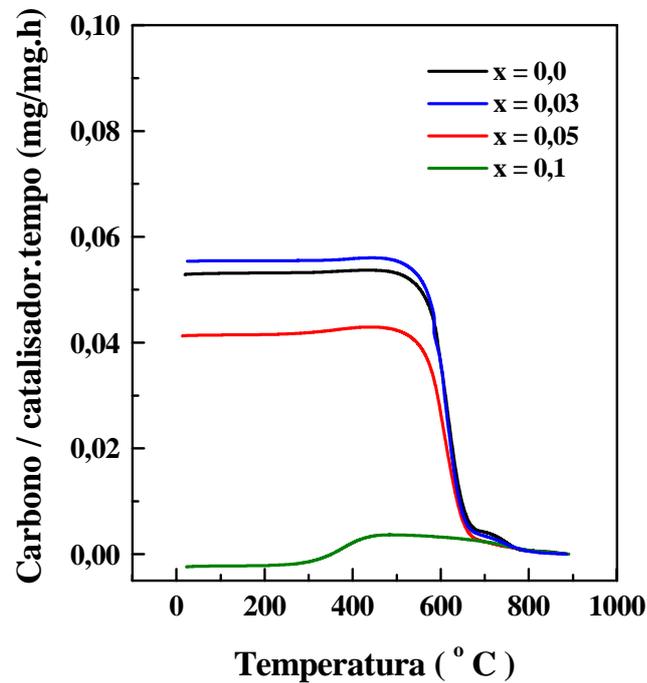


Figura 5.38 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas após reação de reforma seca.

Também é visível, como discutido anteriormente, que a perda de massa se dá predominantemente na temperatura de 600°C, independente do teor de Ce no catalisador, o que é um indicativo de que todo o carbono que se deposita apresenta igual interação com o catalisador, significando a predominância de apenas uma fase de carbono. Com estes catalisadores, após o uso, também foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura para a visualização da morfologia do carbono. As micrografias da amostra com $x = 0,03$, que apresenta perda de massa na Figura 5.38, e da amostra com $x = 0,1$, na qual não é visível a formação de carbono, estão apresentadas na Figura 5.39 e 5.40, respectivamente.

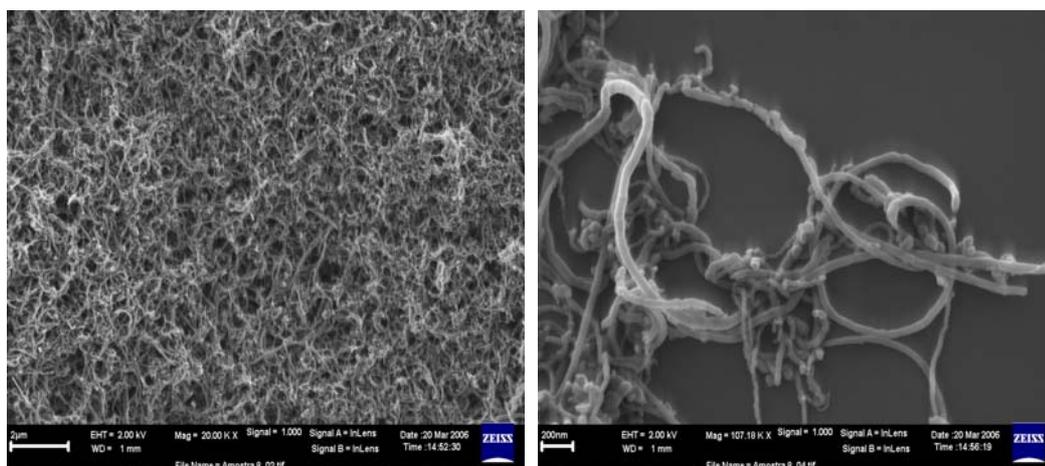


Figura 5.39 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,03$) após a reação de reforma seca. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.

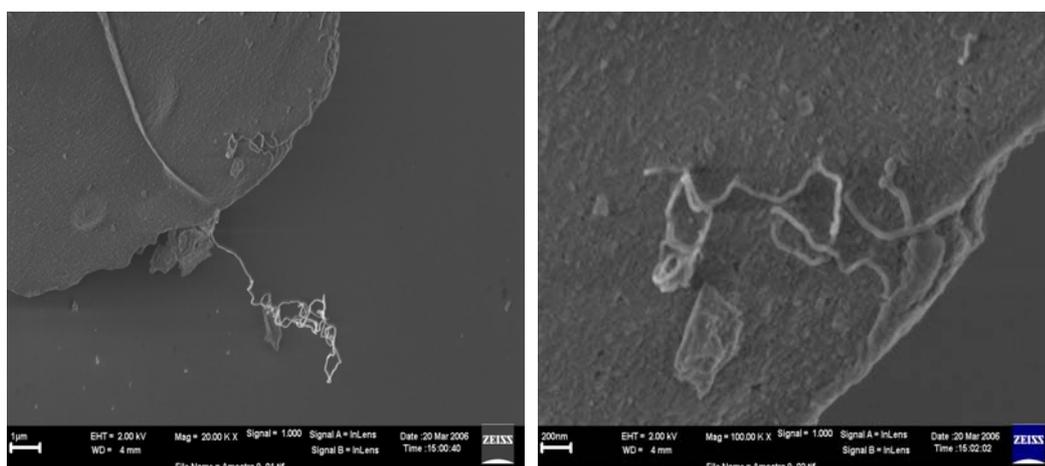


Figura 5.40 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,1$) após a reação de reforma seca. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.

Pode-se verificar, nestas micrografias, que a deposição de carbono se dá na forma de filamentos, que são característicos das reações de reforma do metano. É possível observar, por outro lado, na Figura 5.40, uma superfície praticamente livre destes depósitos, onde apenas um pequeno filamento de carbono foi localizado, o que indica que a superfície desta amostra é resistente à desativação. Para que estes depósitos ocorram, primeiramente dá-se a dissociação do metano em carbono atômico adsorvido, também denominado C_α . Esta fase é altamente

reativa e faz parte do mecanismo das reações de reforma, devendo ser removido pelo oxigênio atômico adsorvido, proveniente do composto oxigenado da reforma [58]. Se há escassez de oxigênio atômico, a remoção não ocorre e este átomo de carbono poderá se dissolver na superfície do níquel e migrar, por difusão, para a interface níquel-suporte, formando a fibra de carbono, fase esta denominada “*whisker*” [63]. De início, esta fibra não afeta a atividade do níquel, como foi observado na Figura 5.36, uma vez que o carbono se acumula entre o níquel e o suporte e a partícula metálica permanece acessível aos reagentes, porém o volume do leito catalítico tende a aumentar, proporcionando aumento de perda de carga do processo [63].

5.2.1.4 - $La_{1-x}Ca_xNiO_3$ - Método Citrato com Adição Sucessivas

Os resultados dos ensaios de atividade catalítica na reforma do metano com CO_2 com as amostras de $La_{1-x}Ca_xNiO_3$ sintetizadas pelo método citrato com adição sucessivas estão apresentados nas Figuras 5.41 e 5.42.

Mais uma vez observa-se que a amostra não substituída sofre uma vagarosa desativação ao longo do tempo de reação (Figuras 5.41a e 5.41b). Ao substituir parcialmente lantânio por cálcio as conversões de CH_4 e CO_2 aumentaram com o tempo de reação até atingir um estado estacionário, exceto na amostra com $x = 0,3$, que desativou-se vagarosamente com o tempo, e com $x = 0,5$ que se manteve estável durante todo o período de reação.

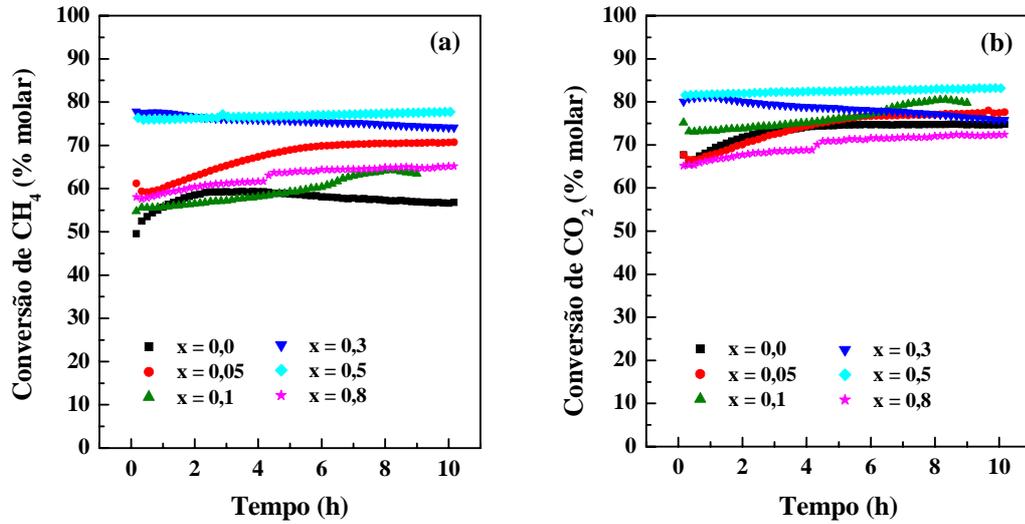


Figura 5.41 - Conversão de (a) CH_4 e (b) CO_2 versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas. $T_{\text{reação}} = 750^\circ\text{C}$.

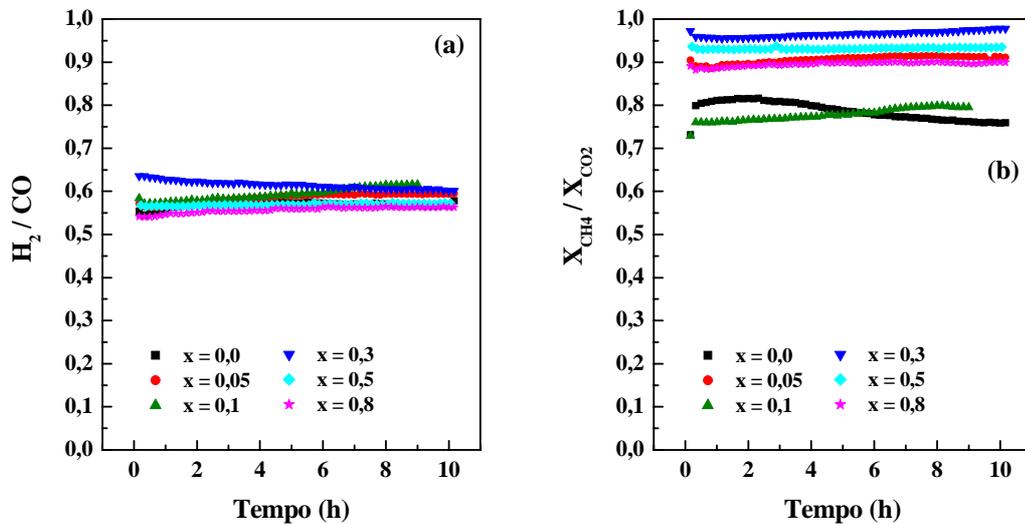


Figura 5.42 - Razão (a) H_2/CO e (b) $X_{\text{CH}_4}/X_{\text{CO}_2}$ versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas. $T_{\text{reação}} = 750^\circ\text{C}$.

Observa-se também que as conversões de CO_2 foram sempre superiores às de CH_4 . Como já discutido, isto ocorre porque a reação reversa de deslocamento gás-água, que também consome CO_2 (equação 5.6), ocorre simultaneamente à

reforma de CH_4 com CO_2 , resultando em razões H_2/CO e $X_{\text{CH}_4}/X_{\text{CO}_2}$ sempre menores que 1,0 (Figuras 5.42a e 5.42b).

Rynkowski *et al.* [20] estudaram a performance de óxidos tipo $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ na reforma do metano com CO_2 e verificaram que a amostra livre de estrôncio sofreu desativação ao longo das 24 horas de reação a 900°C , devido à deposição de carbono em sua superfície, enquanto as amostras contendo estrôncio ($x = 0,25$ e $0,5$), apesar de mostrarem a presença de uma pequena quantidade de carbono, foram estáveis durante todo o período de reação. Os autores concluíram que a adição de estrôncio aumentou a basicidade na superfície dos catalisadores, aumentando a habilidade destes em quimissorver CO_2 , pois acredita-se que o aumento na concentração de CO_2 adsorvido reduz a formação de carbono que ocorreria através da reação de desproporcionamento de CO . Os autores também levantaram a hipótese que baixas concentrações de Sr levam à mudança da natureza geométrica da superfície do catalisador, dividindo as partículas de níquel em pequenos conjuntos, menos propensos à coqueificação.

O comportamento dos catalisadores contendo cálcio frente à reação de reforma, neste trabalho, é similar ao dos catalisadores contendo estrôncio, acima descrito. Isso pode ser observado na Figura 5.43. Verifica-se que, com exceção dos catalisadores com $x = 0,3$ e $x = 0,5$, a adição de cálcio contribuiu para a redução de carbono na superfície dos catalisadores. Portanto, por analogia, é possível dizer que a substituição parcial de lantânio por cálcio pode contribuir para o aumento da basicidade da superfície dos catalisadores, favorecendo a quimissorção de CO_2 e, conseqüentemente, reduzindo a taxa de formação de

carbono. Porém, isto depende do teor de Ca presente, pois apesar dos catalisadores com $x = 0,3$ e $x = 0,5$ se mostrarem os mais ativos para a reação de reforma, foram os que apresentaram maior teor de carbono.

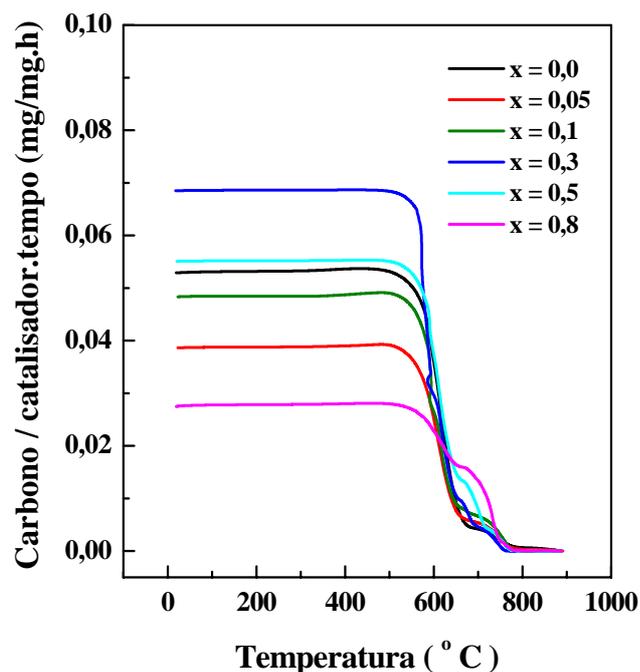


Figura 5.43 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas após reação de reforma seca.

Com estes catalisadores, após o uso, também foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura para visualizar a morfologia do carbono. As micrografias das amostras com $x = 0$, $0,05$, $0,3$ e $0,8$ são apresentadas na Figuras 5.44, 5.45, 5.46 e 5.47, respectivamente. Pode-se verificar, nestas micrografias, que a deposição de carbono nestes catalisadores também se dá na forma de filamentos. Como discutido anteriormente, estes filamentos são depósitos característicos das reações de reforma do metano e não afetam, até certa extensão,

a atividade do catalisador. É possível observar, nas micrografias acima, a diminuição do diâmetro médio das fibras de carbono com o aumento do teor de cálcio, exceto para $x = 0,3$, onde foi observado maior formação de carbono na análise termogravimétrica. Esta redução do diâmetro das fibras é bem evidenciada na amostra com $x = 0,8$, onde as fibras apresentam diâmetros bem menores do que nas outras amostras. Vale ressaltar que esta amostra foi a que mostrou a menor taxa de formação de carbono nesta série de catalisadores.

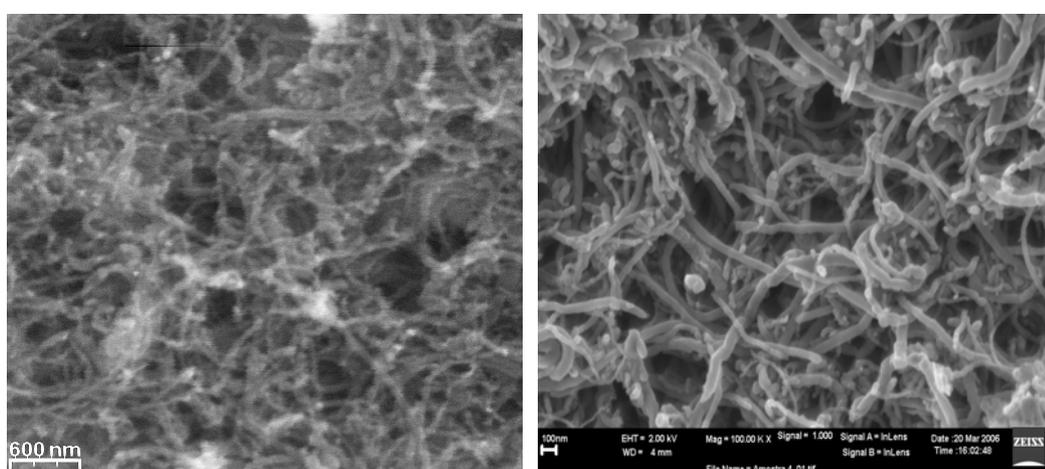


Figura 5.44 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0$) após a reação de reforma seca. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.

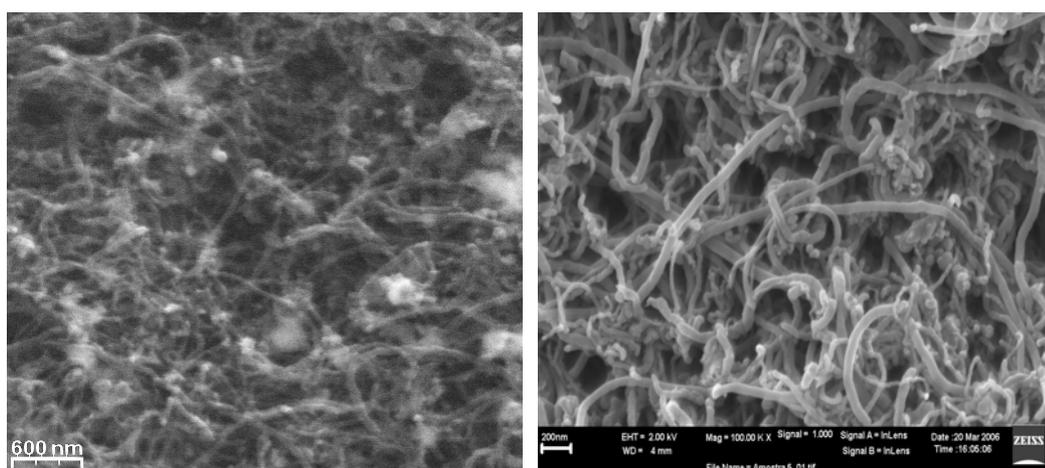


Figura 5.45 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,05$) após a reação de reforma seca. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.

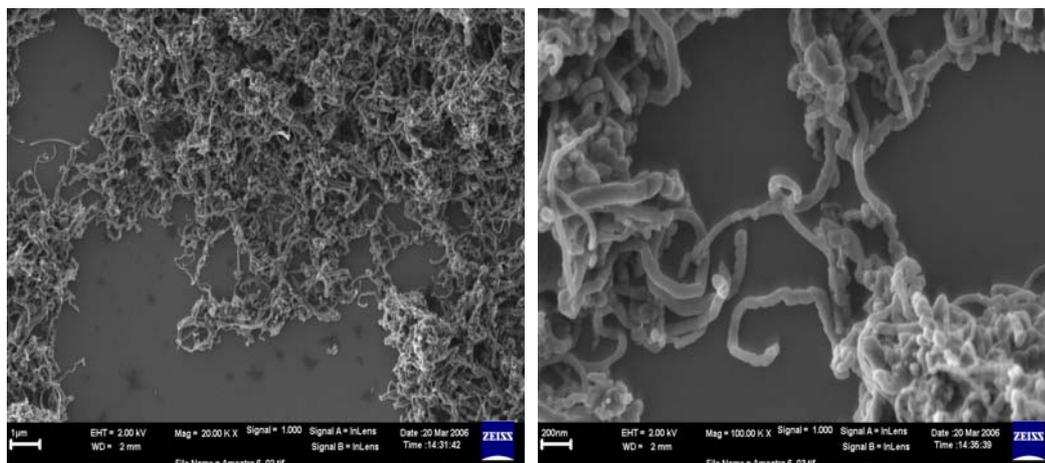


Figura 5.46 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,3$) após a reação de reforma seca. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.

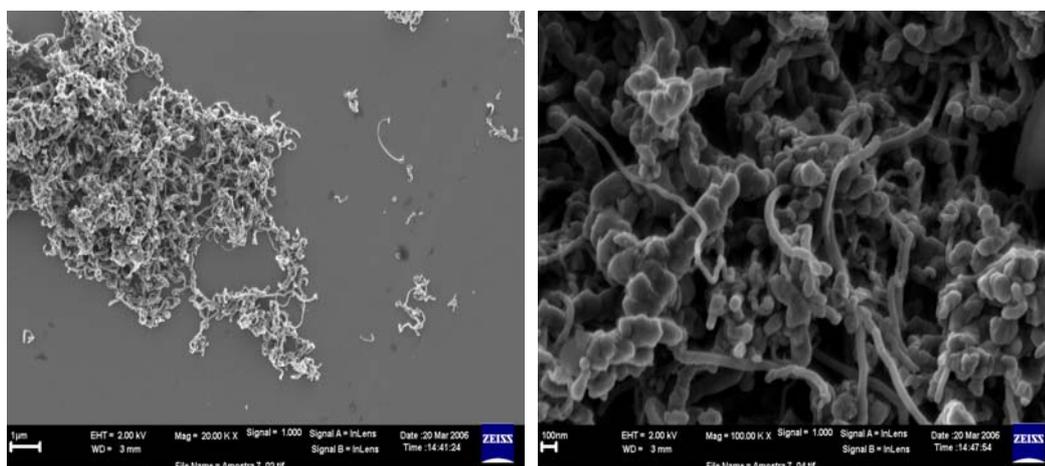


Figura 5.47 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,8$) após a reação de reforma seca. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.

5.2.2 - Oxidação Parcial do Metano

5.2.2.1 - $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ - Método Citrato

Os resultados dos ensaios catalíticos com as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizadas pelo método citrato na reação de oxidação parcial do metano, em

termos de conversão total de CH₄, conversão de CH₄ a CO e a CO₂ e razão H₂/CO versus tempo de reação estão apresentados na Figura 5.48.

Uma observação importante a ser feita é a conversão completa de oxigênio restando, no entanto, metano. Este fato evidencia que o metano não é consumido totalmente pelo oxigênio, como seria o esperado se a reação estivesse ocorrendo via um passo, o que mostra que uma parte do metano sofre combustão, consumindo todo o oxigênio, formando água e dióxido de carbono, que reage com o metano restante, através da reforma a vapor e reforma seca, para formar hidrogênio e monóxido de carbono, sendo este o mecanismo via dois passos.

A Figura 5.48a mostra que o catalisador livre de cério é altamente ativo na oxidação parcial do metano, apresentando conversão total de CH₄ de aproximadamente 68%, sendo que 60% do rendimento em produtos é devido à conversão de CH₄ em CO (Figura 5.48b). Ao substituir-se parcialmente La por Ce, é possível observar que a conversão total de metano diminui drasticamente no caso da amostra com $x = 0,05$ e volta a aumentar com o aumento do teor de cério, mas não chega a atingir o nível de conversão apresentado pelo catalisador livre de cério.

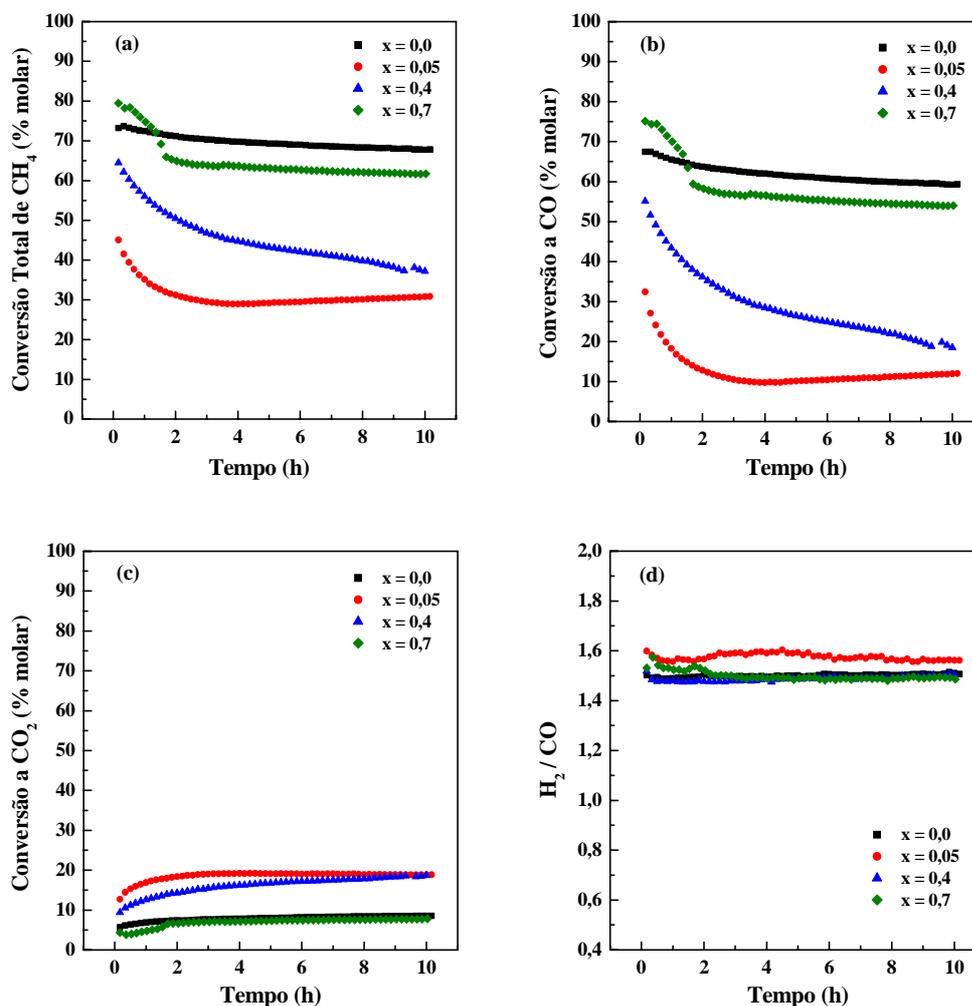


Figura 5.48 - (a) Conversão total de CH₄, (b) conversão de CH₄ a CO, (c) conversão de CH₄ a CO₂ e (d) razão H₂/CO versus tempo de reação nos catalisadores La_{1-x}Ce_xNiO₃ preparados pelo método citrato. T_{reação} = 700°C.

Em especial, com os catalisadores preparados pelo método citrato foi necessário manter, no início do ensaio reacional fluxo de hidrogênio juntamente com a alimentação dos reagentes (metano e ar), pois sem a presença deste agente redutor o catalisador não apresentava atividade na reação de oxidação parcial, observando-se somente a formação de CO₂. Portanto, a queda brusca nos valores de conversão nas primeiras horas de reação (Figuras 5.48a e 5.48b) é

conseqüência da retirada do fluxo de H_2 , realizada aos poucos, durante os primeiros 30 minutos de reação.

Após aproximadamente 2 horas de reação, observou-se uma perda de atividade de mais de 10% para o catalisador com $x = 0,4$. Este decréscimo na maioria das vezes é atribuído à formação de carbono na superfície do catalisador. No entanto, este catalisador não produziu carbono, como mostrado na Figura 5.49 e a desativação pode ser atribuída à oxidação de uma parte dos sítios de níquel que perdem atividade para a reação de oxidação parcial do metano. Isto é evidenciado na Figura 5.48b, que mostra a queda do rendimento em CO e na Figura 5.48c, que mostra que o rendimento em CO_2 aumenta com o tempo de reação, até atingir um estado estacionário. Por outro lado, para o catalisador com $x = 0,7$ observam-se níveis de conversão próximos ao do catalisador com $x = 0$. A facilidade de oxidação do Ni^0 , nas amostras com $x = 0,05$ e $x = 0,4$, pode ser explicada pela presença do pico de dessorção tipo α (associado a baixas temperaturas de dessorção) observado nas análises de TPD- O_2 , que está relacionado com uma maior atividade dos catalisadores na combustão do metano.

Na Figura 5.48d observa-se que as razões H_2/CO foram menores que 2,0 para todas as amostras. Como a reação de oxidação parcial pode estar ocorrendo via mecanismo de dois passos, já descrito, uma parte do metano pode estar sofrendo combustão, seguida pelas reações de reforma seca e a vapor e, provavelmente, pela reação reversa de deslocamento gás-água (“*shift*”). Na temperatura de reação usada neste trabalho, a reversa da “*shift*” é favorecida,

implicando em consumo de H_2 e em formação de CO, resultando em valores da razão H_2/CO menores que 2,0.

Para verificar se houve formação de carbono na superfície dos catalisadores, foi realizada análise termogravimétrica em atmosfera oxidante após a reação de oxidação parcial do metano.

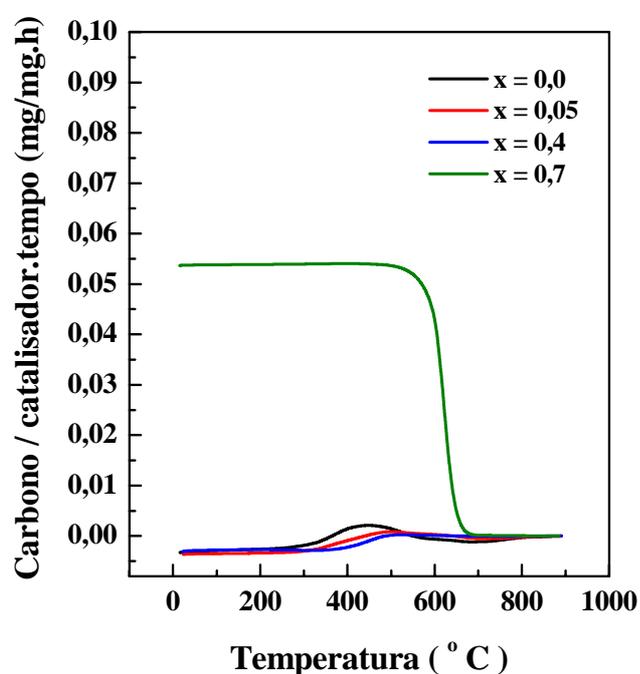


Figura 5.49 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ sintetizados pelo método citrato após reação de oxidação parcial do metano.

É possível observar na Figura 5.49 a formação de carbono somente no catalisador com $x = 0,7$. Este catalisador é constituído de mistura de óxidos de níquel, de cério e uma pequena quantidade de óxido de lantânio, não apresentando mais a estrutura perovskita. A não-existência da estrutura perovskita pode resultar

num catalisador com partículas grandes e segregadas, favorecendo a formação de carbono na superfície do mesmo.

As Figuras 5.50 e 5.51 apresentam as micrografias da amostra com $x = 0$, na qual não foi observada formação de carbono, e da amostra com $x = 0,7$, onde pode ser notada a presença de carbono.

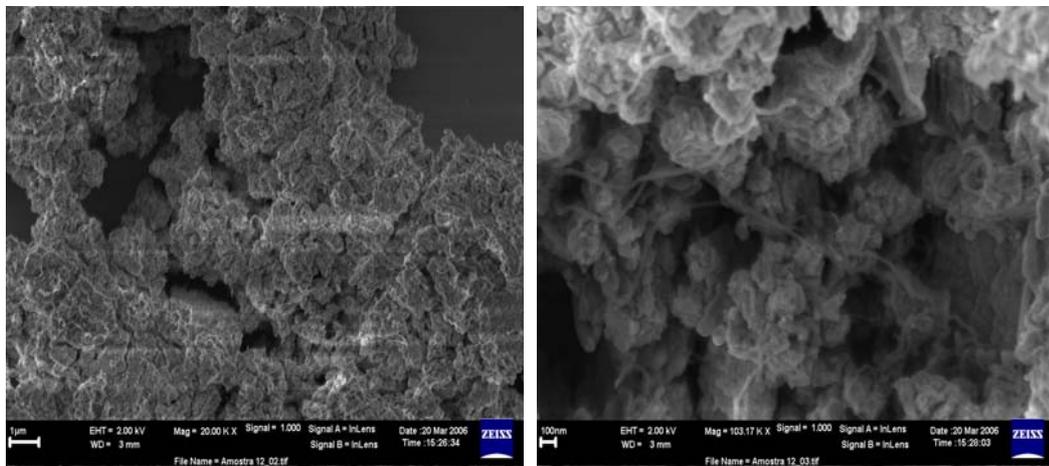


Figura 5.50 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0$) após a reação de oxidação parcial do metano. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.

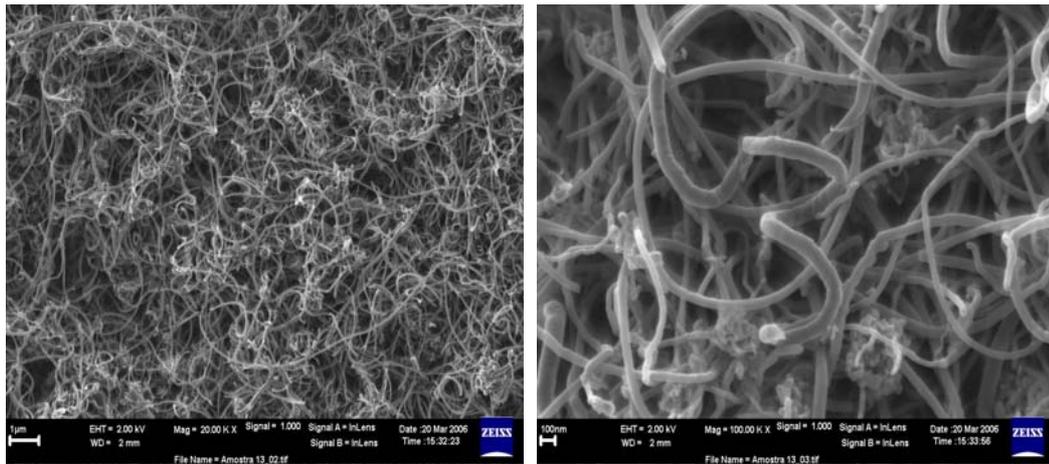


Figura 5.51 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,7$) após a reação de oxidação parcial do metano. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x.

Pode-se verificar, nestas micrografias, que a deposição de carbono, quando ocorre, se dá na forma de filamentos, como discutido anteriormente. Verifica-se a formação de apenas alguns raros filamentos na amostra livre de cério, confirmando os resultados da Figura 5.49 que indicavam que esta amostra apresentava resistência à deposição de carbono.

5.2.2.1.1 - Pulsos de CH₄/O₂/CH₄

Os experimentos de pulsos seqüenciais (CH₄→O₂→CH₄) foram realizados sobre os catalisadores La_{1-x}Ce_xNiO₃ (método citrato) a 700°C para investigar a atividade da dissociação do CH₄ e a eliminação de carbono por O₂. Os produtos formados foram acompanhados por espectrometria de massas (Figura 5.52).

Durante os primeiros pulsos de CH₄ (Figura 5.52a), somente H₂ e CO foram produzidos e a cada pulso menor quantidade de H₂ e CO foi formada. Este resultado pode ser atribuído à deposição de carbono. O hidrogênio é formado da dissociação do metano enquanto CO pode ser produzido pela reação entre o carbono resultante da dissociação e o oxigênio da rede do catalisador, uma vez que não há espécies de oxigênio na fase gasosa no sistema.

Nas amostras contendo cério, a formação de CO realmente vem da reação entre as espécies de C adsorvidas e o oxigênio de rede do suporte de CeO₂. A formação de CO também é observada na amostra livre de Ce (LaNiO₃), na qual, durante a redução ocorre a decomposição da estrutura perovskita, formando-se Ni⁰/La₂O₃. Neste suporte, a quantidade de espécies de oxigênio móveis é muito

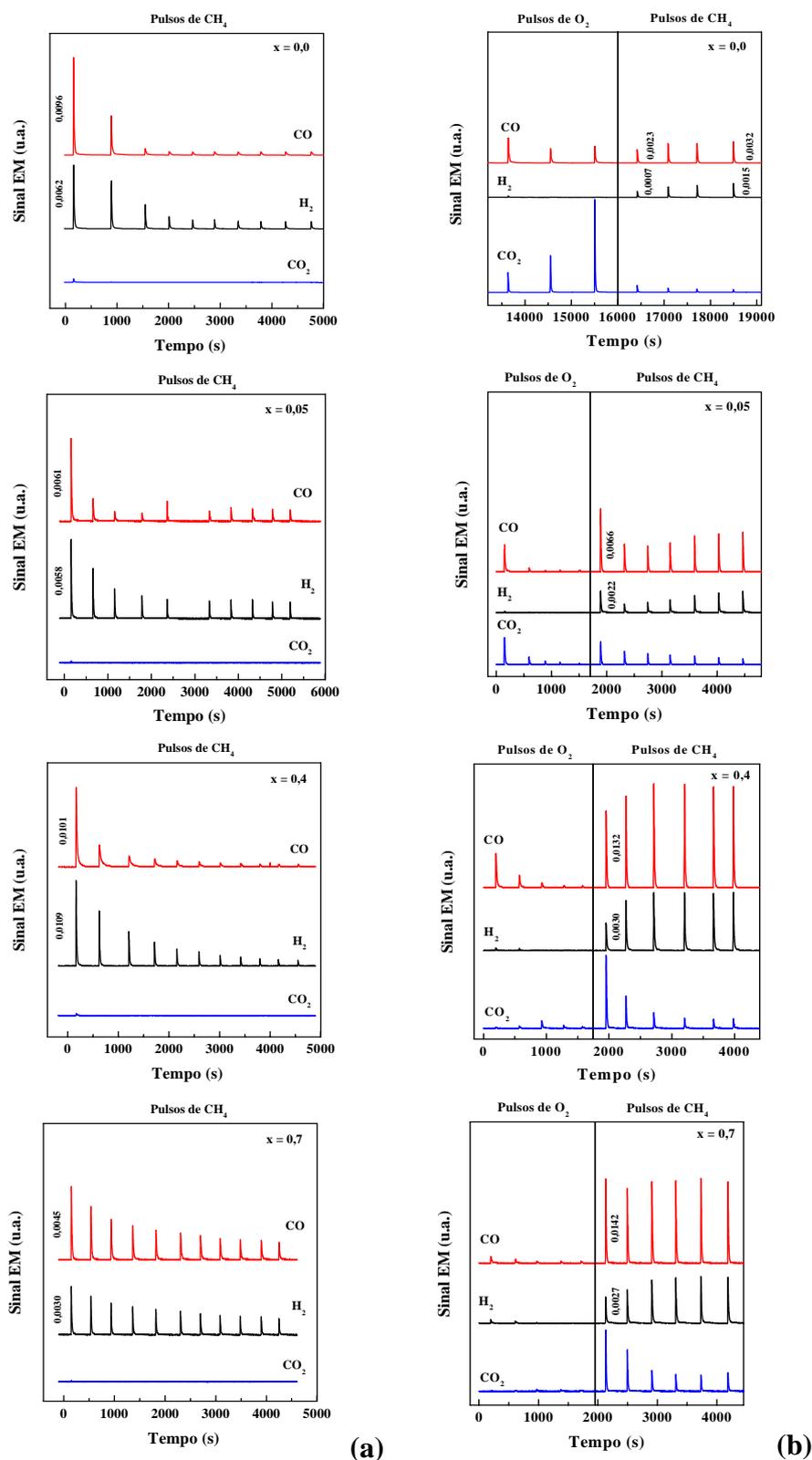


Figura 5.52 - CO, CO₂ e H₂ produzidos por pulsos de (a) CH₄ e (b) O₂/CH₄ a 700°C sobre os catalisadores reduzidos.

escassa, uma vez que este não se reduz em temperaturas até 900°C, como mostram resultados de TPR. De fato, CO foi formado durante o primeiro pulso de CH₄ sobre o catalisador LaNiO₃ (Figura 5.52a) e nenhum CO₂ foi detectado. Após o segundo pulso, CO também não foi mais observado, levando à suposição de que o CO neste catalisador é principalmente produzido pela reação entre a espécie de carbono e oxigênio adsorvidas sobre a superfície do níquel metálico, embora a amostra tenha sido previamente reduzida com hidrogênio e submetida à limpeza de superfície para remoção de hidrogênio residual e de outras espécies adsorvidas.

Para investigar a reação entre o carbono na superfície e o oxigênio, pulsos de oxigênio foram efetuados depois dos pulsos de CH₄. Durante estes pulsos (Figura 5.52b), hidrogênio não foi formado em nenhum dos catalisadores, mas CO e CO₂ foram observados, exceto para $x = 0,7$, indicando que as espécies de carbono podem reagir rapidamente com as espécies de O para formar CO e CO₂. Em todos os catalisadores, a formação de CO é maior que a de CO₂ no primeiro pulso de O₂. Acredita-se que a razão molar carbono na superfície / oxigênio é um fator crucial para determinar a seletividade de CO e CO₂ [119]. Quanto maior a razão do carbono na superfície em relação ao oxigênio, maior é o favorecimento para produção de CO. Com o aumento dos pulsos de O₂, as espécies de carbono na superfície diminuem, enquanto as correspondentes espécies de oxigênio aumentam. Baseado nestes resultados fica claro que o CO é formado a partir das espécies de C. Portanto, pode-se deduzir que as espécies de C na superfície devem ser o intermediário para a reação de oxidação parcial sobre estes catalisadores. Em $x = 0,7$ (alto teor de Ce), é muito interessante notar que muito menos CO e

nenhum CO_2 foram gerados no primeiro pulso de O_2 , apesar de todo o oxigênio ter sido consumido, implicando que as espécies de C depositadas sobre a superfície deste catalisador são muito difíceis de serem removidas. É razoável sugerir que muito do oxigênio foi consumido para preencher as vacâncias de rede no suporte CeO_2 . Isto está de acordo com os resultados obtidos por Dong *et al.* [56] com o catalisador de Ni/CeO_2 durante uma seqüência de pulsos $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CH}_4$. Durante a reação de oxidação parcial do metano, somente sobre a superfície deste catalisador ($x = 0,7$) foi observada a formação de carbono, sendo esta dificuldade para a remoção de carbono confirmada nos experimentos de pulsos de O_2 , mostrando que o oxigênio foi preferencialmente consumido para preencher as vacâncias do suporte de CeO_2 . Isto evidencia também a capacidade de estocagem de oxigênio do CeO_2 .

Na seqüência, para investigar as espécies de oxigênio envolvidas na reação de oxidação parcial, pulsos de CH_4 foram realizados depois dos pulsos de O_2 . Em $x = 0,4$ e $x = 0,7$ é possível observar maior formação de CO e formação de uma grande quantidade de CO_2 no primeiro pulso de metano da segunda corrida em comparação com a primeira, indicando que uma fração dos sítios de Ni metálico foi oxidada durante os pulsos de O_2 . Este aumento na formação de CO e CO_2 se deve também ao fato de que durante os pulsos de O_2 algumas das espécies de oxigênio são ativadas quando se adsorvem na superfície do catalisador, contribuindo para o aumento de conversão.

5.2.2.2 - $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ - Método de Precipitação

Os resultados dos ensaios catalíticos na reação de oxidação parcial do metano com as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizadas pelo método de precipitação, em termos de conversão total de CH_4 , conversão de CH_4 a CO e a CO_2 e razão H_2/CO versus tempo de reação estão apresentados na Figura 5.53.

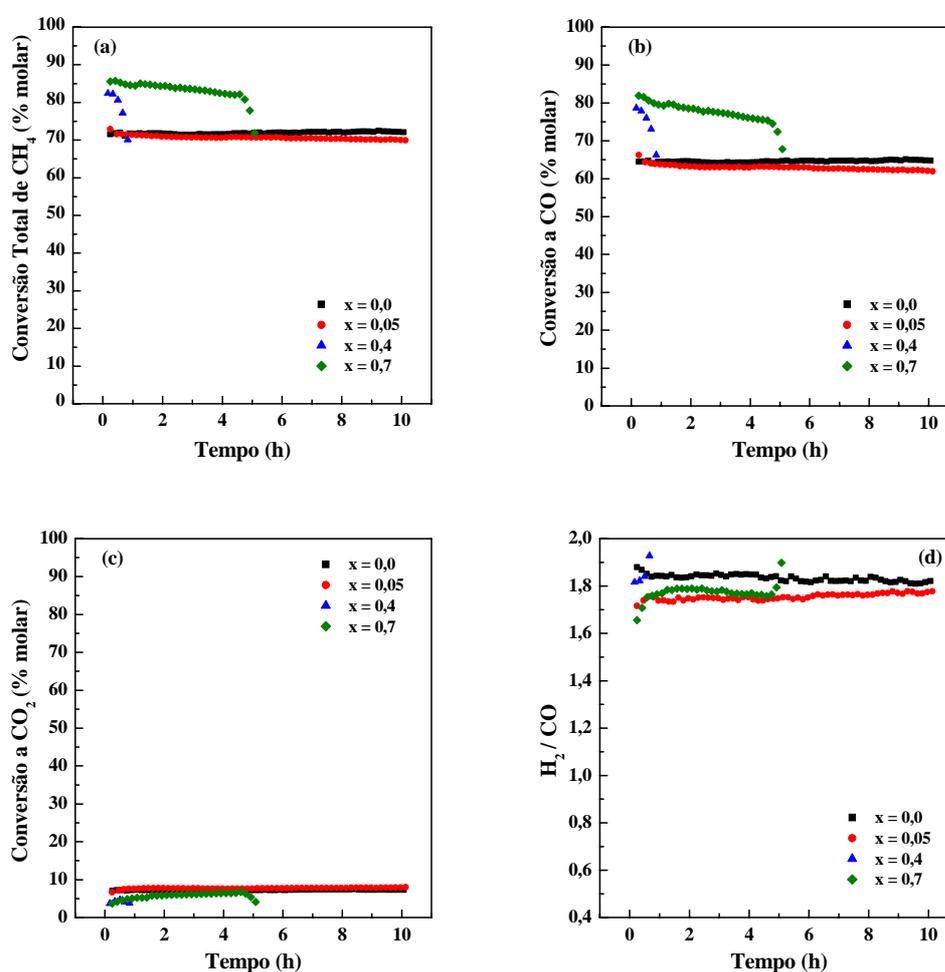


Figura 5.53 - (a) Conversão total de CH_4 , (b) conversão de CH_4 a CO , (c) conversão de CH_4 a CO_2 e (d) razão H_2/CO versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método de precipitação. $T_{\text{reação}} = 700^\circ\text{C}$.

Observa-se que o catalisador livre de cério exibe o mesmo comportamento da amostra preparada pelo método citrato, ou seja, também é altamente ativo para a oxidação parcial do metano, pois a conversão total de CH_4 é de aproximadamente 72%, sendo 65% do rendimento em produtos devido à conversão de CH_4 em CO (Figura 5.53b). Ao substituir parcialmente La por Ce, é possível observar, na amostra com $x = 0,05$, que a conversão total de metano manteve-se estável, observando lenta desativação com o tempo de reação; por outro lado, as conversões apresentadas pelas amostras com $x = 0,4$ e $x = 0,7$ são mais altas, porém estes desativaram após 1 hora e 5 horas de reação, respectivamente, sendo necessário a interrupção do teste devido ao aumento de pressão no interior do reator. Esta rápida desativação provavelmente foi devido à formação de carbono na superfície do catalisador. Como observado nas análises de DRX, em $x = 0,4$ houve a formação de óxidos de Ce e Ni juntamente com a estrutura perovskita e em $x = 0,7$, a estrutura perovskita não é mais formada, obtendo-se apenas os óxidos. A formação destes óxidos deve levar à partículas grandes e segregadas, favorecendo a deposição de carbono.

Na Figura 5.53d observa-se que as razões H_2/CO são menores que 2,0 para todas as amostras. Como discutido anteriormente, na temperatura usada para a reação neste trabalho, a reversa da “*shift*” é favorecida, com consumo de H_2 e formação de CO, evidenciando os valores da razão H_2/CO menores que 2,0.

Para verificar se realmente a desativação dos catalisadores com alto teor de Ce foi devido ao acúmulo de carbono, foi realizada análise termogravimétrica em atmosfera oxidante após a reação. É possível observar, na Figura 5.54, perda de

massa devido à remoção de carbono nos catalisadores com $x = 0,4$ e $x = 0,7$. Já nas amostras livre de Ce e com $x = 0,05$ não foi observado a presença de carbono, provavelmente devido à formação da estrutura perovskita que, após o tratamento de redução, gera partículas de Ni estáveis e bem dispersas.

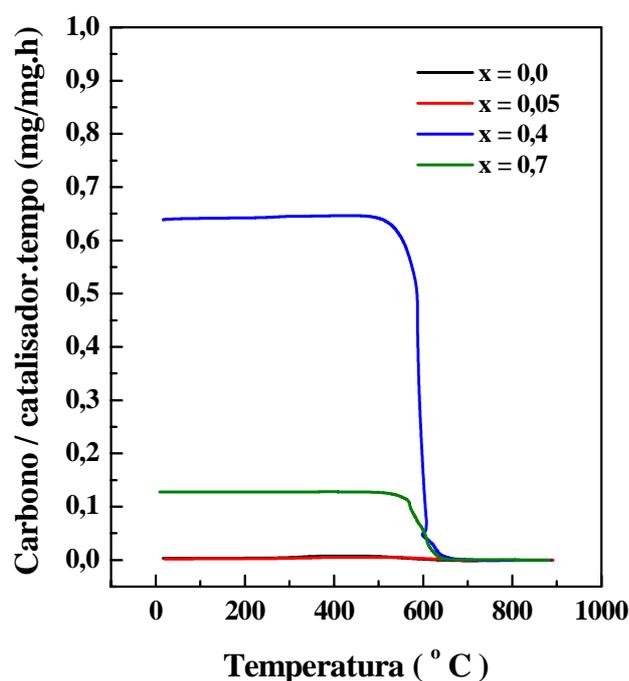


Figura 5.54 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método de precipitação após reação de oxidação parcial do metano.

As Figuras 5.55 e 5.56 apresentam as micrografias da amostra com $x = 0$, na qual não foi observada perda de massa na Figura 5.54, e da amostra com $x = 0,4$, onde foi observada a maior taxa de formação de carbono, respectivamente.

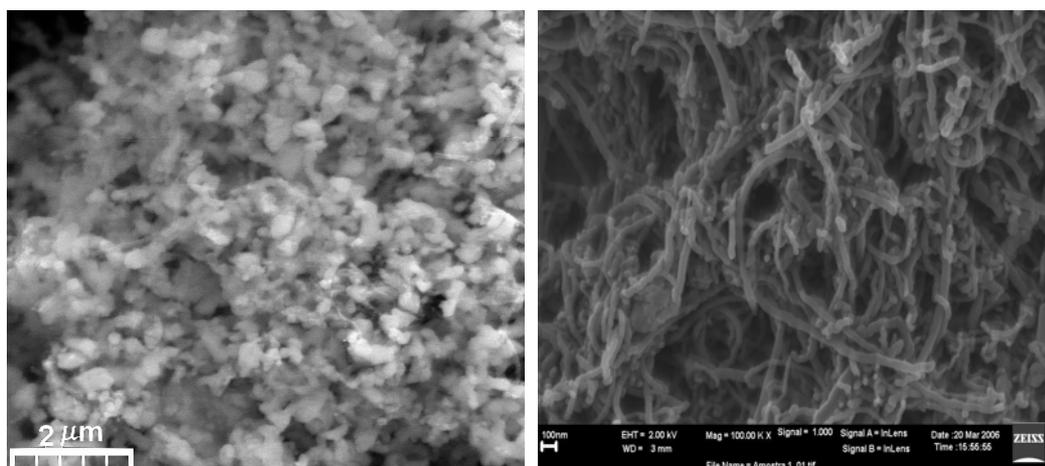


Figura 5.55 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0$) após a reação de oxidação parcial do metano. À esquerda, aumento de 10000x e, à direita, aumento de 100000x.

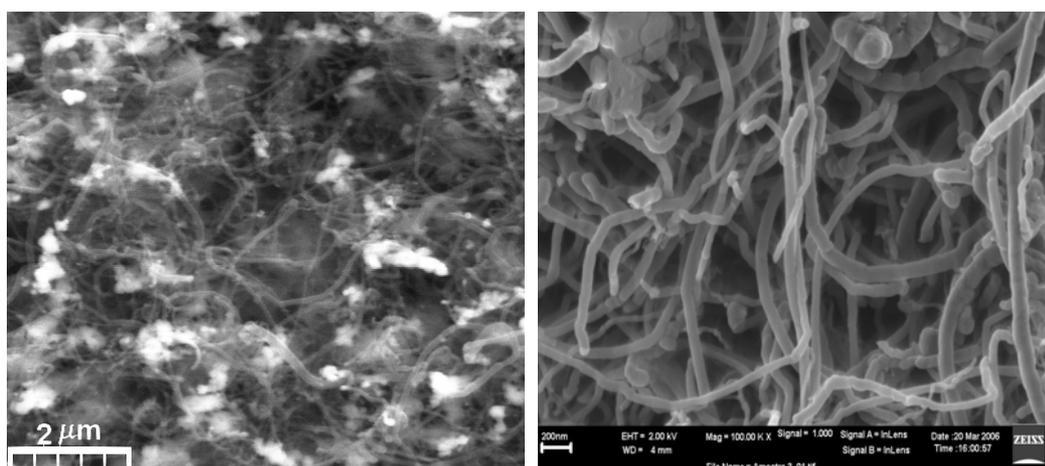


Figura 5.56 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,4$) após a reação de oxidação parcial do metano. À esquerda, aumento de 10000x e, à direita, aumento de 100000x.

Novamente observa-se que o carbono formado é do tipo filamentos. É possível notar também a presença de carbono na amostra livre de Ce, o que não foi observado na análise termogravimétrica.

5.2.2.2.1 - Pulsos de CH₄/O₂/CH₄

Experimentos de pulsos seqüenciais CH₄→O₂→CH₄ também foram realizados sobre os catalisadores de La_{1-x}Ce_xNiO₃ preparados pelo método de precipitação, a 700°C, para investigar a atividade da dissociação do CH₄ e a eliminação de carbono por O₂. Durante os primeiros pulsos de CH₄ (Figura 5.57a), novamente somente H₂ e CO foram produzidos e a cada pulso menor formação de H₂ e CO foi observada. Como discutido anteriormente, este resultado pode ser atribuído à deposição de carbono. Hidrogênio é formado da dissociação do metano, enquanto CO pode ser produzido pela reação entre o carbono da dissociação e o oxigênio da rede do catalisador, uma vez que não há espécies de oxigênio na fase gasosa no sistema. A formação de CO no primeiro pulso de metano aumenta com o aumento do teor de Ce, uma vez que maior quantidade de Ce leva à formação de maior quantidade de CeO₂, aumentando a quantidade de oxigênio de rede disponível nos catalisadores. Neste suporte, as espécies de carbono podem facilmente migrar para a interface metal-suporte e reduzir o CeO₂ próximo à partícula metálica, para produzir CO [56].

Para investigar a reação entre o carbono na superfície e O₂, também foram realizados pulsos de oxigênio depois dos pulsos de CH₄. Durante estes pulsos (Figura 5.57b), como observado nos catalisadores do método citrato, hidrogênio não foi formado em nenhum dos catalisadores, mas a produção de CO e CO₂ foi observada, diminuindo com o aumento do teor de Ce, indicando que as espécies de carbono podem reagir rapidamente com as espécies de O para formar CO e

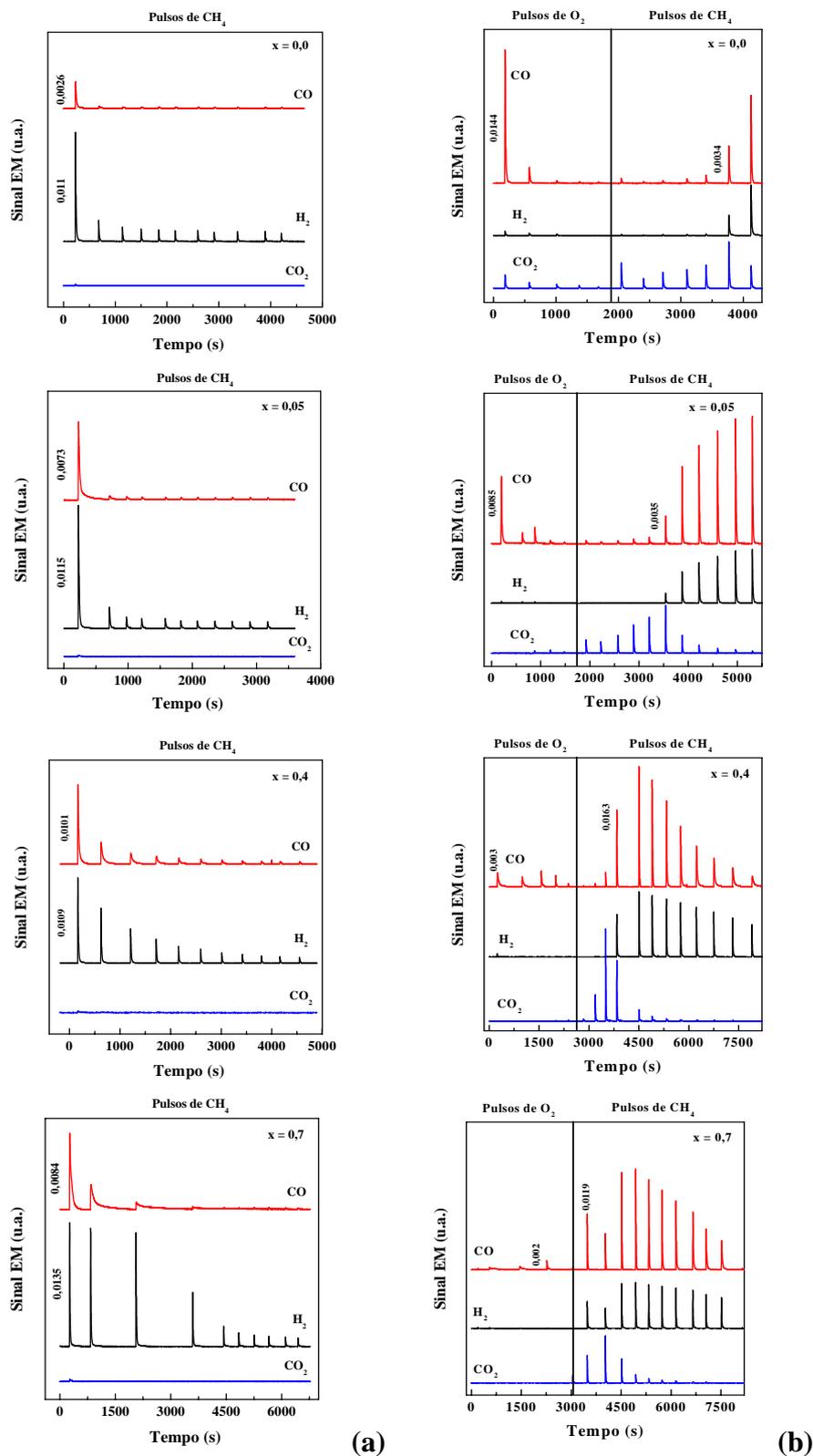


Figura 5.57 - CO, CO₂ e H₂ produzidos por pulsos de (a) CH₄ e (b) O₂/CH₄ a 700°C sobre os catalisadores reduzidos - precipitação.

CO₂. Em todos os catalisadores a formação de CO foi sempre maior que a de CO₂ no primeiro pulso de O₂, e a causa disto já foi discutida. Em $x = 0,4$ e $0,7$ (alto teor de Ce), como foi observado para o catalisador com $x = 0,7$ do método citrato, menos CO e nenhum CO₂ foram gerados no primeiro pulso de O₂, apesar de todo o oxigênio ter sido consumido, implicando que as espécies de C depositadas sobre a superfície deste catalisador são muito difíceis de ser removidas, como discutido anteriormente. Durante a reação de oxidação parcial do metano, somente para estes dois catalisadores ($x = 0,4$ e $0,7$) foi necessário interromper a reação devido à formação de carbono. A dificuldade da remoção do carbono mais uma vez é confirmada nos experimentos de pulsos de O₂, mostrando que o oxigênio foi preferencialmente consumido para preencher as vacâncias do suporte de CeO₂ do que para remover o carbono da superfície deste catalisador.

Na seqüência, para investigar as espécies de oxigênio envolvidas na reação de oxidação parcial, pulsos de CH₄ foram realizados depois dos pulsos de O₂. Durante esta segunda seqüência de pulsos de metano, ocorre a formação de CO₂, cuja concentração, após atingir um máximo, começa a diminuir com o número de pulsos. Um fato interessante a se observar é que somente após o CO₂ atingir a formação máxima é que começa aparecer CO e H₂. A presença de CO₂ indica que uma fração das partículas de Ni metálico foi oxidada durante os pulsos de O₂. Este aumento na formação de CO₂ se deve também ao fato que durante os pulsos de O₂ algumas das espécies de oxigênio são ativadas quando se adsorvem na superfície do catalisador, contribuindo para o aumento de conversão.

A Figura 5.58 mostra a comparação dos dois métodos de preparação através da conversão de CH_4 a CO para a oxidação parcial do metano.

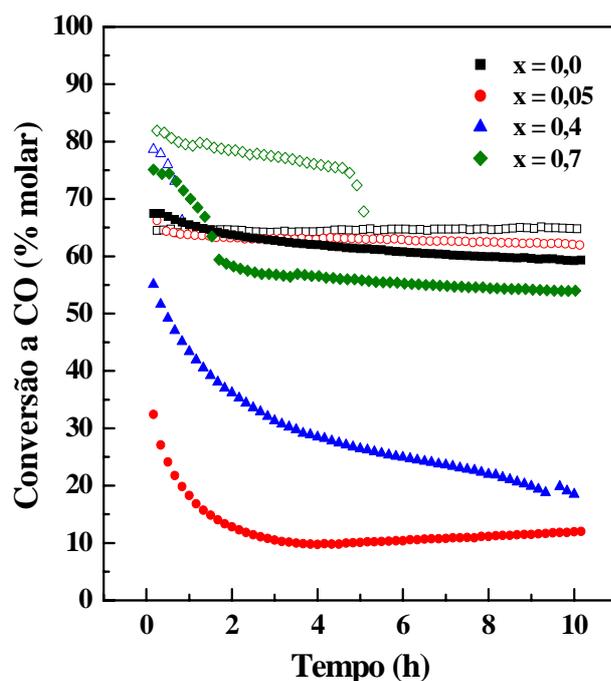


Figura 5.58 - Comparação dos dois métodos de preparação através da conversão de CH_4 a CO nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$. Símbolo fechado: citrato e aberto: precipitação.

É possível observar que os catalisadores preparados pelo método de precipitação apresentaram valores de conversões maiores, ou seja, estes se mostraram mais ativos para a oxidação parcial do metano do que os obtidos pelo método citrato. Porém, para altos teores de Ce, os catalisadores obtidos por precipitação sofreram desativação por deposição de carbono.

O comportamento destes catalisadores frente à oxidação parcial do metano é diferente do observado frente à reação de reforma do metano com CO_2 , uma vez que na reforma seca os melhores catalisadores foram os obtidos pelo método

citrato. Como discutido anteriormente, a desativação observada em $x = 0,05$ e $x = 0,4$ é devido à oxidação de uma parte do Ni metálico, conduzindo à não-formação de CO. Outro ponto já discutido na análise dos resultados de reforma seca é que provavelmente o método citrato, quando comparado ao de precipitação, leva a formação de catalisadores com partículas menores e melhor dispersas. A interação do O_2 é mais forte quando as partículas são menores, portanto a baixa atividade dos catalisadores do método citrato na oxidação parcial do metano, provavelmente é devido a esta forte interação do O_2 , levando à oxidação de uma parte dos sítios ativos. Isto não ocorre com os catalisadores obtidos por precipitação, provavelmente porque estes têm partículas maiores e interação com O_2 mais fraca.

5.2.2.3 - $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ - Método Citrato com Adição Sucessivas

Os resultados dos ensaios catalíticos com as amostras $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ sintetizadas pelo método citrato com adição sucessivas, na reação de oxidação parcial do metano, em termos de conversão total de CH_4 , conversão de CH_4 a CO e a CO_2 e razão de H_2/CO , estão apresentados na Figura 5.59.

O comportamento destes catalisadores frente à reação de oxidação parcial do metano foi similar ao dos preparados pelo método citrato, podendo-se estender a estas amostras a mesma discussão. Com estes catalisadores, também foi necessário começar a reação com fluxo de H_2 , que foi paulatinamente diminuído, até ser interrompido após 30 minutos de reação.

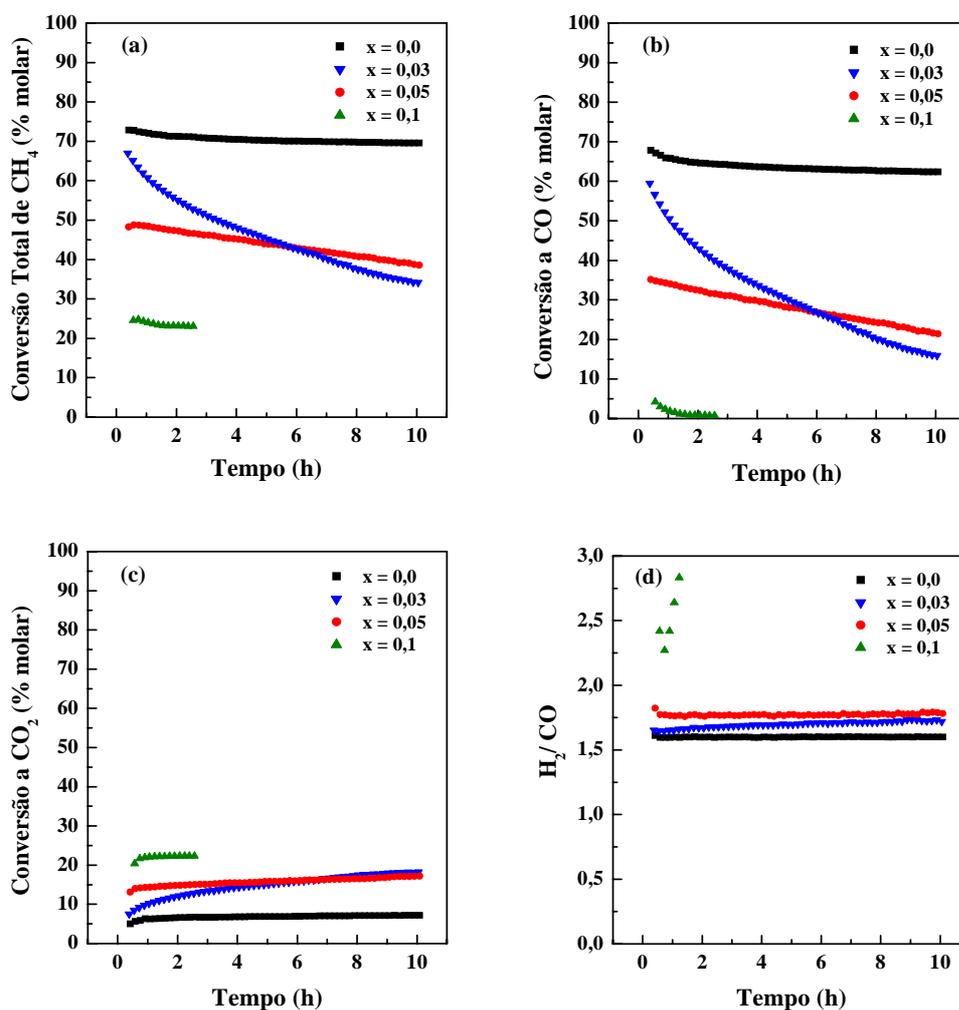


Figura 5.59 - (a) Conversão total de CH₄, (b) conversão de CH₄ a CO, (c) conversão de CH₄ a CO₂ e (d) razão H₂/CO versus tempo de reação nos catalisadores La_{1-x}Ce_xNiO₃ preparados pelo método citrato com adição sucessivas. T_{reação} = 700°C.

Para verificar se houve formação de carbono na superfície destes catalisadores foi realizada análise termogravimétrica em atmosfera oxidante após a reação de oxidação parcial do metano. É possível observar na Figura 5.60 a formação de carbono somente no catalisador com $x = 0$, sendo os demais resistentes à deposição de carbono. A taxa de formação de carbono sobre este

catalisador é muito lenta, quando comparada ao dos catalisadores obtidos pelo método citrato.

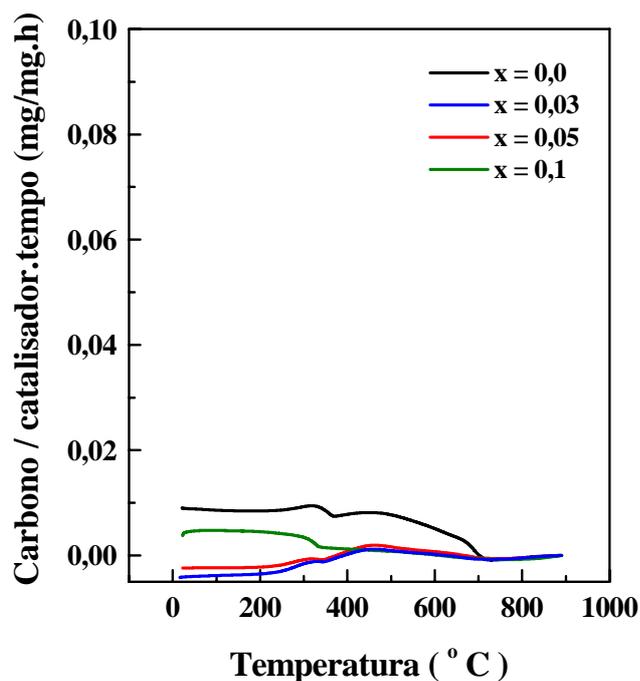


Figura 5.60 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas após reação de oxidação parcial do metano.

As micrografias da amostra com $x = 0$ (formação de carbono) e da amostra com $x = 0,03$ (sem presença de carbono) estão apresentadas nas Figuras 5.61 e 5.62, respectivamente.

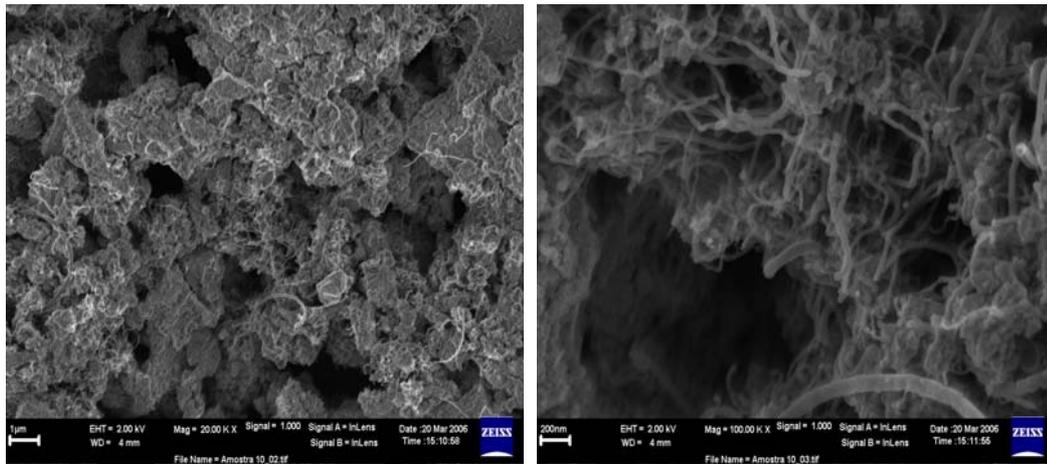


Figura 5.61 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0$) após a reação de oxidação parcial do metano. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x (método citrato com adição sucessivas).

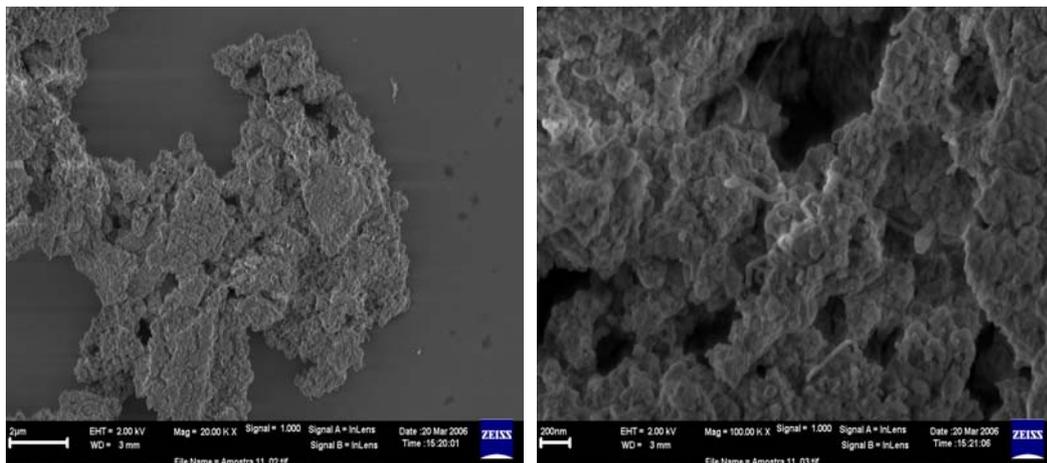


Figura 5.62 - Micrografia do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,03$) após a reação de oxidação parcial do metano. À esquerda, aumento de 20000x e, à direita, aumento de 100000x (método citrato com adição sucessivas).

5.2.2.4 - $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ - Método Citrato com Adição Sucessivas

Os resultados dos ensaios catalíticos com as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ sintetizadas pelo método citrato com adição sucessivas, na reação de oxidação parcial do metano, em termos de conversão total de CH_4 , conversão de CH_4 a CO e a CO_2 e razão de H_2/CO , estão apresentados na Figura 5.63.

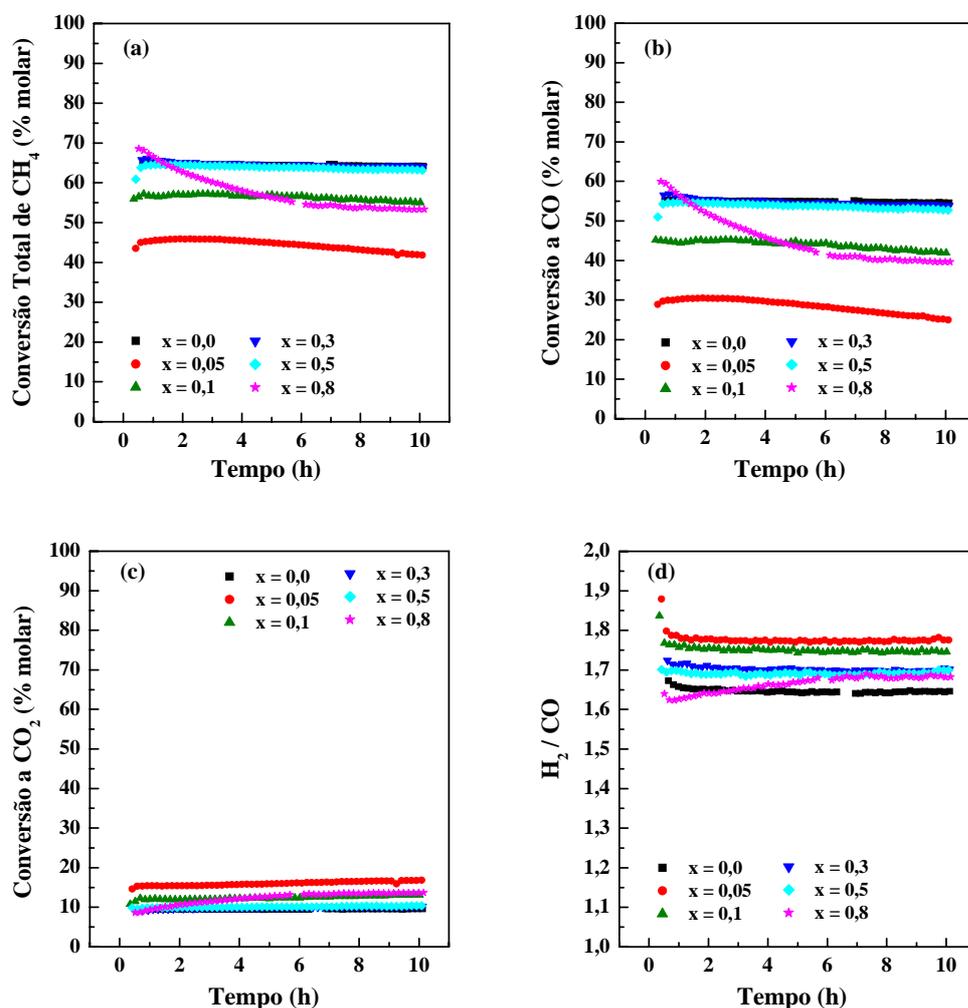


Figura 5.63 - (a) Conversão total de CH_4 , (b) conversão de CH_4 a CO, (c) conversão de CH_4 a CO_2 e (d) razão H_2/CO versus tempo de reação nos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ preparados pelo método citrato com adição sucessivas. $T_{\text{reação}} = 700^\circ\text{C}$.

Para dar início à reação de oxidação parcial do metano com estes catalisadores, também houve a necessidade de adição de hidrogênio juntamente com os reagentes, sendo este cortado aos poucos nos primeiros 30 minutos de reação. No entanto, com exceção da amostra com $x = 0,8$, o comportamento catalítico difere dos apresentados pelos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ obtidos pelo método citrato com adição sucessivas, uma vez que não se observa queda de

atividade na primeira hora de reação devido à retirada de H_2 do meio reacional. Na Figura 5.63a e 5.63b é possível observar que a amostra sem presença de Ca ($LaNiO_3$) é ativa e estável na reação de oxidação parcial do metano. Com a substituição parcial de La por Ca, observa-se uma queda nos níveis de conversão de metano em $x = 0,05$, voltando a subir com o aumento do teor de cálcio; as amostras com $x = 0,3$ e $0,5$ chegam a apresentar o mesmo nível de conversão que a amostra não-substituída. Para $x = 0,8$, o nível de conversão volta a cair, mas esta ainda se mostra mais ativa do que a amostra com $x = 0,05$.

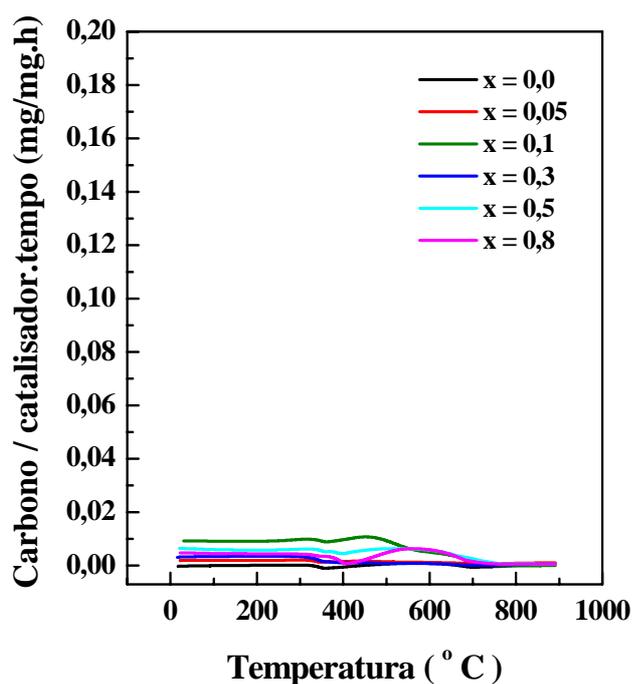


Figura 5.64 - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos catalisadores $La_{1-x}Ca_xNiO_3$ sintetizados pelo método citrato com adição sucessivas após reação de oxidação parcial do metano.

As curvas de perda de massa estão apresentadas na Figura 5.64 e é possível observar que não ocorreu deposição de carbono em nenhum dos

catalisadores, mostrando que todos são resistentes nas condições de reação estudadas.

6 - CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados obtidos e considerando as condições experimentais empregadas neste trabalho, as seguintes conclusões podem ser listadas:

- A condição de calcinação utilizada resultou na formação da estrutura perovskita em todos os métodos de preparação estudados. No entanto, o conjunto de técnicas de caracterização revelaram a presença de uma pequena proporção de NiO juntamente com a estrutura perovskita LaNiO_3 em $x = 0$. Nas amostras contendo Ce, para composições de $x \geq 0,05$, além destas fases, também foram identificados CeO_2 e La_2NiO_4 , não observando mais a formação da estrutura perovskita em $x = 0,7$.

- Os catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ com $x \geq 0,1$ apresentaram fase espinélica e NiO, juntamente com a estrutura perovskita; para $x \geq 0,3$, além destas fases, também foi identificado CaO. Em $x = 0,8$ ainda foi observada a estrutura perovskita e a fase espinélica, embora as fases dominantes tenham sido NiO e CaO.

- Os valores de área superficial obtidos para todos os catalisadores foram baixos devido a temperatura de calcinação utilizada para a obtenção da estrutura perovskita.

- As análises de dessorção de oxigênio para os catalisadores contendo Ce, obtidos pelo método citrato, revelaram picos a temperaturas tão altas quanto

950°C, atribuídos ao oxigênio de rede. Nas amostras com $x = 0,05$ e $x = 0,4$ foi evidenciado também pico de dessorção a baixas temperaturas, relativos ao oxigênio adsorvido, que está relacionado com a atividade destes catalisadores para reações superficiais como a combustão do metano.

- As amostras contendo Ce preparadas pelo método citrato apresentaram razões atômicas superficiais Ni/La menores que as preparadas por precipitação, mostrando que este último método gerou catalisadores com maior quantidade de Ni exposto na superfície.

- Nos catalisadores contendo Ce foi evidenciada a presença de Ce^{4+} ; no entanto, em $x = 0,05$ (em ambos os métodos de preparação), a presença de íons Ce^{3+} também foi confirmada, mostrando que estes ocupam a posição dos íons La^{3+} na estrutura perovskita.

- Nas amostras obtidas pelo método citrato, a substituição parcial de La por Ce causou aumento na atividade catalítica para reforma e inibição da formação de depósitos de carbono. Porém, os obtidos por precipitação, apesar da alta atividade, foram desativados devido à formação de carbono, evidenciando que, o método citrato conduziu à formação de catalisadores com partículas de Ni menores e melhor dispersas na matriz do suporte, quando comparado à precipitação.

-A adição de Ca levou ao aumento de conversão na reforma seca e, com exceção dos catalisadores com $x = 0,3$ e $x = 0,5$, contribuiu para o aumento da resistência à deposição de carbono.

- Na reação de oxidação parcial do metano, a substituição parcial de La por Ce, nos catalisadores obtidos pelos dois métodos citratos levou à redução da

conversão de metano em produtos e à desativação ao longo da reação devido a oxidação de uma parte dos sítios de Ni metálico, favorecendo a formação de CO₂. Já os obtidos por precipitação foram altamente ativos, sendo os mais promissores os catalisadores com composições de $x = 0$ e $x = 0,05$.

- Uma comparação entre os métodos de precipitação e citrato mostra que o último produz espécies de Ni metálico que são facilmente oxidadas no início da reação, levando à desativação na oxidação parcial do metano. Como o método citrato conduz à formação de partículas menores e melhor dispersas, quando comparado ao de precipitação, e a interação do O₂ com a superfície é mais forte quando as partículas são menores, as partículas de Ni do método de precipitação são mais resistentes à oxidação devido à fraca interação com o O₂.

-A adição de Ca também reduziu os níveis de conversão do metano na reação de oxidação parcial. A amostra com $x = 0,05$ apresentou nível mais baixo, provavelmente devido à oxidação de uma parte dos sítios no início da reação.

7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Partindo dos resultados obtidos neste trabalho, propõem-se os seguintes trabalhos futuros:

- Estudar a influência da área metálica e do grau de dispersão da fase ativa nas reações de reforma do metano com dióxido de carbono e oxidação parcial do metano, utilizando catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ com baixos teores de cério. Em paralelo, estudo da capacidade de estocagem de oxigênio das amostras.
- Correlacionar os resultados de ensaios catalíticos com o tamanho da partícula metálica. O tamanho da partícula metálica poderá ser medido através de microscopia eletrônica de transmissão das amostras reduzidas.
- Estudar as condições ótimas para o acoplamento das reações de reforma seca e oxidação parcial do metano.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VIPARELLI, P.; VILLA, P.; BASILE, F.; TRIFIRO', F.; VACCARI, A.; NANNI, P.; VIVIANI, M.; *Applied Catalysis A: General*, v. 280, p. 225, 2005.
- [2] ROSTRUP-NIELSEN, J. & HANSEN, J.H.B.; *Journal of Catalysis*, v. 144, p. 38, 1993.
- [3] JIN, R.; CHEN, Y.; LI, W.; CUI, W.; JI, Y.; YU, C.; JIANG, Y.; *Applied Catalysis A: General*, v. 201, p. 71-72, 2000.
- [4] CHOUDHARY, V.R.; RAJPUT, A.M.; PRABHAKAR, B.; *Journal of Catalysis*, v. 139, p. 326, 1993.
- [5] DISSANAYAKE, D.; ROSYNEK, M.P.; KHARAS, K.C.C.; LUNSFORD, J.H.; *Journal of Catalysis*, v. 132, p. 117, 1991.
- [6] HICKMAN, D.A. & SCHIMIDT, L.D.; *Journal of Catalysis*, v. 138, p. 267, 1992.
- [7] CAO, L.; CHEN, Y.; LI, W.; *Studies Surface Science in Catalysis*, v. 107, p. 467, 1997.
- [8] BARTHOLOMEW, C.H.; *Catalysis Review-Science and Engineering*, v. 24, p. 67, 1982.
- [9] GOLDWASSER, M.R.; RIVAS, M.E.; PIETRI, E.; PÉREZ-ZURITA, M.J.; CUBEIRO, M.L.; GINGEMBRE, L.; LECLERCQ, L.; LECLERCQ, G.; *Applied Catalysis A: General*, v. 255, p. 45-57, 2003.
- [10] FIERRO, J.L.G.; in *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*, TEJUCA, L.G.; FIERRO, J.L.G.; Ed.; Marcel Dekker, New York, p. 195, 1993.
- [11] BHARADWAJ, S.S. & SCHMIDT, L.D.; *Fuel Processing Technology*, v. 42, p. 109-127, 1995.
- [12] TSANG, S.C.; CLARIDGE, J.B.; GREEN, M.L.H.; *Catalysis Today*, v. 23, p. 3, 1995.
- [13] ARMOR, J.N.; *Applied Catalysis A: General*, v. 176, p. 156-176, 1999.
- [14] QIN, D.; LAPSZEWICZ, J.; JIANG, X.; *Journal of Catalysis*, v. 159, p. 140-149, 1996.

- [15] DIAS, J.A.C.; Estudo da Influência de Baixos Teores de Platina em Catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ nos Processos de Reforma a Vapor, Oxidação Parcial e Reforma Oxidativa do Metano. *Dissertação de Mestrado*, São Carlos-SP, DEQ-UFSCar, 2002.
- [16] PROVENDIER, H.; PETIT, C.; KIENNEMANN, A.; *Chemistry*, v. 4, p. 57, 2001.
- [17] WANG, S.; LU, G.Q.M.; *Applied Catalysis B: Environmental*, v.16, p. 269, 1998.
- [18] WANG, S.; LU, G.Q.; MILLAR, G.J.; *Energy and Fuels*, v. 10, p. 896, 1996.
- [19] ZHANG, Z.; VERYKIOS, X.; *Applied Catalysis A: General*, v. 138, p. 109-133, 1996.
- [20] RYNKOWSKI, J.; SAMULKIEWICZ, P.; LADAVOS, A.K.; POMONIS, P.J.; *Applied Catalysis A: General*, v. 263, p. 1-9, 2004.
- [21] EDWARDS, J. H.; MAITRA, A. M.; *Fuel Processing Technology*, v. 42, p. 269-289, 1995.
- [22] BRADFORD, M. & VANNICE, M.; *Applied Catalysis A: General*, v. 142, p. 73-96, 1996.
- [23] RUCKENSTEIN, E.; HU, Y. H.; *Applied Catalysis A: General*, v. 133, p.149, 1995.
- [24] TOMISHIGE, K.; CHEN, Y.; FUJIMOTO, K.; *Journal of Catalysis*, v. 181, p. 91-103, 1999.
- [25] TSIPOURIARI, V.A. & VERYKIOS, X.E.; *Catalysis Today*, v. 64, p. 83 2001.
- [26] ROSS, J.R.H.; VAN KEULEN, A.N.J.; HEGARTY, M.E.S.; SESHAN, K.; *Catalysis Today*, v.30, p. 193, 1996.
- [27] BITTER, J.H.; SESHAN, K.; LERCHER, J.A.; *Journal of Catalysis*, v. 171, p. 279, 1997.
- [28] BRADFORD, M. & VANNICE, M.; *Journal of Catalysis*, v. 173, p. 157, 1998.
- [29] BRADFORD, M. & VANNICE, M.; *Catalysis Letters*, v. 48, p. 31, 1997.
- [30] STAGG, S.M.; ROMERO, E.; PADRO, C.; RESASCO, D.E.; *Journal of Catalysis*, v. 178, p. 137, 1998.

- [31] STAGG, S.M. & RESASCO, D.E.; *Studies Surface Science Catalysis*, v. 119, p. 813, 1998.
- [32] STAGG, S.M.; NORONHA, F.B.; FENDLEY, G.; RESASCO, D.E.; *Journal of Catalysis*, v. 194, p. 240-249, 2000.
- [33] ZHANG, Z.L. & VERYKIOS, X.E.; *Catalysis Today*, v. 21, p. 589, 1994.
- [34] YAMAZAKI, O.; NOZAKI, T.; OMATA, K.; FUJIMOTO, K.; *Chemical Letters*, p. 1953 1992.
- [35] TANG, S.B.; QIU, F.L.; LU, S.J.; *Catalysis Today*, v. 24, p. 253, 1995.
- [36] HOU, Z.; YOKOTA, O.; TANAKA, T.; YASHIMA, T.; *Applied Catalysis A: General*, v. 253, p. 381-387, 2003.
- [37] DIAS, J.A.C. & ASSAF, J.M.; *Catalysis Today*, v. 85, p. 59-68, 2003.
- [38] TAKEHIRA, K.; HAYAKAWA, T.; HARIHARA, H.; ANDERSEN, A.G.; SUZUKI, K.; SHIMIZU, M.; *Catalysis Today*, v. 24, p.237-242, 1995.
- [39] CHOUDHARY, V. R.; UPHADE, B. S.; BELHEKAR, A. A.; *Journal of Catalysis*, v. 163, p.312-318, 1996.
- [40] VERMEIREN, W.J.M.; BLOMSMA, E.; JACOBS, P.A.; *Catalysis Today*, v. 13, p. 427-436, 1992.
- [41] FRENNET, A.; LIENARD, G.; CRUCQ, A.; DEGOLS, L.; *Journal of Catalysis*, v. 53, p. 150, 1978.
- [42] PROVENDIER, H.; PETIT, C.; ESTOURNÈS, C.; LIBS, S.; KIENNEMANN, A.; *Applied Catalysis A: General*, v. 180, p. 163-173, 1999.
- [43] ELMASIDES, C.; KONDARIDES, D.I.; NEOPHYTIDES, S.G.; VERYKIOS, X.E.; *Journal of Catalysis*, v. 198, p. 195, 2001.
- [44] GRUNWALDT, J.-D.; BASINI, L.; CLAUSEN, B.S.; *Journal of Catalysis*, v. 200, p. 321, 2001.
- [45] PANTU, P & GAVALAS, G.R.; *Applied Catalysis A: General* , v. 223, p. 253, 2002.
- [46] NAKAGAWA, K.; IKENAGA, N.; KOBAYASHI, T.; SUZUKI, T.; *Catalysis Today*, v. 64, p. 31, 2001.
- [47] WANG, H.Y. & RUCKENSTEIN, E.; *Journal of Catalysis*, v. 199, p.309, 2001.

- [48] VOLPE, M.A.; *Applied Catalysis A: General*, v. 210, p. 355, 2001.
- [49] ERDOHELYI, A.; NEMETH, R.; HANCZ, A.; OAZKO, A.; *Applied Catalysis A: General*, v. 211, p. 109, 2001.
- [50] LIU, S.; XU, L.; XIE, S.; WANG, Q.; XIONG, G.; *Applied Catalysis A: General*, v. 211, p. 145, 2001.
- [51] MIAO, Q.; XIONG, G.; SHENG, S.; CUI, W.; XU, L.; GUO, X.; *Applied Catalysis A: General*, v. 154, p. 17-27, 1997.
- [52] TAKEHIRA, K.; SHISHIDO, T.; KONDO, M.; *Journal of Catalysis*, v. 207, p. 307, 2002.
- [53] CHOUDHARY, V. R.; RANE, V.H.; RAJPUT, A.M.; *Catalysis Letters*, v. 22, p.289, 1993.
- [54] ZHU, T. & FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M.; *Applied Catalysis A: General*, v. 208, p. 403-417, 2001.
- [55] MATTOS, L.V.; OLIVEIRA, E.R.; RESENDE, P.D.; NORONHA, F.B.; PASSOS, F.B.; *Catalysis Today*, v. 77, p. 245-256, 2002.
- [56] DONG, W.-S.; JUN, K.-W.; ROH, H.-S.; LIU, Z.-W.; PARK, S.-E.; *Catalysis Letters*, v. 78, p. 215-222, 2002.
- [57] REQUIES, J.; CABRERO, M.A.; BARRIO, V.L.; GÜEMEZ, M.B.; CAMBRA, J.F.; ARIAS, P.L.; PÉREZ-ALONSO, F.J.; OJEDA, M.; PEÑA, M.A.; FIERRO, J.L.G.; *Applied Catalysis A: General*, v. 289, p. 214-223, 2005.
- [58] DIAS, J.A.C.; Reforma autotérmica do metano: estudo do processo e de catalisadores. Tese de Doutorado, São Carlos-SP, DEQ-UFSCar, 2005.
- [59] KIRCHNEROVA, J.; ALIFANTI, M.; DELMON, B.; *Applied Catalysis A: General*, v. 231, p. 66, 2002.
- [60] REITMEIER, R.E.; ATWOOD, K.; BENNET, H.A.; BAUGH, H.M.; *Industry Engineering Chemistry*, v. 40, p. 620, 1948.
- [61] LUO, J.Z.; YU, Z.L.; NG, C.F.; AU, C.T.; *Journal of Catalysis*, v. 194, p. 198-210, 2000.
- [62] TRIMM, D.L.; *Journal of Catalysis*, v. 49, p. 3-10, 1999.
- [63] CHESNOKOV, V.V.; ZAIKOVSKII, V.I.; BUYANOV, R.A.; MOLCHANOV, V.V.; PLYASOVA, L.M.; *Catalysis Today*, v. 24, p. 265-267, 1995.

- [64] TRIMM, D.L.; *Catalysis Review - Science and Engineering*, v. 16, p. 155, 1977.
- [65] ROSTRUP-NIELSEN, J.R. & TRIMM, D.L.; *Journal of Catalysis*, v. 48, p. 155, 1977.
- [66] BERNARDO, C.A. & TRIMM, D.L.; *Carbon*, v. 17, p. 115, 1979.
- [67] HORIUCHI, T.; SAKUMA, K.; FUKUI, T.; KUBO, Y.; OSAKI, T.; MORI, T.; *Applied Catalysis A: General*, v. 144, p. 111, 1996.
- [68] CHEN, Y.G. & REN, J.; *Catalysis Letters*, v. 29, p. 39, 1994.
- [69] BHATTACHARYYA, A. & CHANG, V.W.; *Studies Surface Science Catalysis*, v. 88, p. 207, 1994.
- [70] MASAI, M.; KADO, H.; MIYAKE, A.; NISHIYAMA, S.; TSURUYA, S.; in: *Methane Conversion*, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 67.
- [71] TWU, J. & GALLAGHER, P.K.; in: *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*, MARCEL DEKKER, INC., p. 1-2, 1993.
- [72] TEJUCA, L.G.; BELL, A.T.; CORTÉS-CORBERÁN, V.; *Applied Surface Science*, v. 37, p. 353, 1989.
- [73] GOLDWASSER, M.R.; PIETRI, E.; BARRIOS, A.; GONZÁLEZ, O.; PÉREZ-ZURITA, M.J.; CUBEIRO, M.L.; *Actas do XVII Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, Porto, Portugal, p. 51, julho 2000.
- [74] ALVAREZ, S.P.P.; Catalizadores del Tipo Perovskita para la Oxidación de CO y Gas Natural. *Tese de Doutorado*, Madrid - Espanha, Departamento de Química e Física Aplicada, Universidad Autonoma de Madrid, Facultad de Ciencias, 1999.
- [75] SHIMIZU, T.; *Chemical Letters*, p. 1, 1980.
- [76] FALCÓN, H.; MARTÍNEZ-LOPE, M.J.; ALONSO, J.A.; FIERRO, J.L.G.; *Solid State Ionics*, v. 131, p. 237-248, 2000.
- [77] COURTY, P. & MARCILLY, C. in *Preparation of Catalysts I*, Amsterdam, 1976, p. 119.
- [78] TASCÓN, J.M.D.; OLIVÁN, A.M.O.; TEJUCA, L.G.; *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, v. 36, p. 136, 1984.
- [79] SHIMIZU, T.; NAGAO, T.; FUKUSHIMA, J.; in: *Advances in Catalysis* (L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascón) v. 36, p. 237, 1989.

- [80] DUPRAT, Anne-Marie, *Tesis Doctoral*, Universidad Paul Sabatier de Toulouse, 1995.
- [81] FIERRO, J.L.G.; PEÑA, M.A.; TEJUCA, L.G.; *Journal Material Science*, v. 23, p. 1018, 1988.
- [82] FIERRO, J.L.G.; TASCÓN, J.M.D.; TEJUCA, L.G.; *Journal of Catalysis*, v. 93, p. 83, 1985.
- [83] FIERRO, J.L.G.; TASCÓN, J.M.D.; TEJUCA, L.G.; *Journal of Catalysis*, v. 89, p. 209, 1984.
- [84] ARAKAWA, T.; OHARA, N.; SHIOKAWA, J.; *Journal Material Science*, v. 21, p. 1824, 1986.
- [85] FUTAI, M.; YONGHUA, C.; HUI, L.; *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, v. 31, p. 47, 1986.
- [86] CRESPIAN, W.M. & HALL, W.K.; *Journal of Catalysis*, v. 69, p. 359, 1981.
- [87] SLAGTERN, A.; OLSBYE, U.; *Applied Catalysis A: General*, v. 110, p. 99, 1994.
- [88] PROVENDIER, H.; PETIT, C.; ESTOURNES, C.; KIENNEMANN, A.; *Studies in Surface Science and Catalysis: Natural Gas Conversion V*, v. 119, p. 741, 1998.
- [89] ROUSTROUP-NIELSEN, J.R.; *Catalysis Science and Technology*, v. 5, 1984.
- [90] SLAGTERN, A.; OLSBYE, U.; BLOM, R.; DAHL, I.M.; FJELLVAG, H.; *Applied Catalysis A: General*, v. 165, p. 379, 1997.
- [91] LIMA, S.M. & ASSAF, J.M.; *Catalysis Letters*, in press, 2006.
- [92] NAM, J.W.; CHAE, H.; LEE, S.H.; JUNG, H.; LEE, K.Y.; *Natural Gas Conversion V*, v. 119, p. 843-848, 1998.
- [93] VALDERRAMA, G.; GOLDWASSER, M.R.; NAVARRO, C.U.; TATIBOUËT, J.M.; BARRAULT, J.; BATIOU-DUPEYRAT, C.; MARTINEZ, F.; *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 785-791, 2005.
- [94] BATIOU-DUPEYRAT, C.; VALDERRAMA, G.; MENESES, A.; MARTINEZ, F.; BARRAULT, J.; TATIBOUËT, J.M.; *Applied Catalysis A: General*, v. 248, p. 143-151, 2003.

- [95] BATIOU-DUPEYRAT, C.; GALLEGP, G.A.S.; MONDRAGON, F.; BARRAULT, J.; TATIBOUËT, J.M.; *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 474-480, 2005.
- [96] HAYAKAWA, T.; HARIHARA, H.; ANDERSEN, A.G.; SUZUKI, K.; YASUDA, H.; TSUNODA, T.; HAMAKAWA, S.; YORK, A.P.E.; YOON, Y.S.; SHIMIZU, M.; TAKEHIRA, K.; *Applied Catalysis A: General*, v. 149, p. 391, 1997.
- [97] LAGO, R.; BINI, G.; PEÑA, M.A.; FIERRO, J.L.G.; *Journal of Catalysis*, v. 167, p.198, 1997.
- [98] TABATA, K.; MATSUMOTO, I.; KOHIKI, S.; MISONO, M.; *Journal of Material Science*, v. 22, p. 4031, 1987.
- [99] HAINES, P.J.; *Thermal Methods of Thermal Analysis - Principles, Application and Problems*, Champman & Hall, New York, 1995.
- [100] JORGE, A.M.J. & BOTTA, W.J.; in: Microscopia eletrônica de varredura e sua utilização na resolução de problemas industriais, ABM/UFSCar, 2003, p. 10.
- [101] LIMA, S.M.; ASSAF, J.M.; Perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ como catalisadores para a reforma do metano com CO_2 . In: 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis-RJ, 2003, Anais v. 1, p. 642-647.
- [102] ZHAO, Z.; YANG, X.; WU, Y.; *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 8, p. 281, 1996.
- [103] ANDERSON, M.T.; VAUGHEY, J.T.; POEPELMEIER, K.R.; *Chemistry of Materials*, v. 5, p. 151, 1993.
- [104] FORNI, L.; OLIVA, C.; VATTI, F.P.; KANDALA, M.A.; EZERETS, A.M.; VISHNIAKOV, A.V.; *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 7, p. 269, 1996.
- [105] TEJUCA, L.G.; FIERRO, J.L.G.; TASCÓN, J.M.D.; *Advanced in Catalysis*, v. 36, p. 237, 1989.
- [106] WU, Y.; YU, T.; DOU, B.S.; WANG, C.X.; XIE, X.F.; YU, Z.L.; FAN, S.R.; WANG, L.C.; *Journal of Catalysis*, v. 120, p. 88, 1989.
- [107] YU, Z.; GAO, L.; YUAN, S.; WU, Y.; *Journal of Chemistry Society Faraday Trans.*, v. 88, p. 3245, 1992.
- [108] FJELLVÅG, H.; HANSTEEN, O.H.; TILSET, B.G.; OLAFSEN, A.; SAKAI, H.; SEIM, H.; *Thermochim. Acta*, v. 256, p. 75, 1995.

- [109] PORTA, P.; DE ROSSI, S.; FATICANTI, M.; MINELLI, G.; PETTITI, I.; LISI, L.; TURCO, M.; *Journal of Solid State Chemistry*, v. 146, p. 292, 1999.
- [110] LIMA, S.M.; Preparação e caracterização de perovskitas $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ para a reforma do metano com CO_2 . Dissertação de Mestrado, São Carlos-SP, DEQ-UFSCar, 2002.
- [111] GARCÍA DE LA CRUZ, R.M.; FALCÓN, H.; PEÑA, M.A.; FIERRO, J.L.G.; *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 33, p. 52, 2001.
- [112] BRIGGS, D.; SEAH, M.P.; in: *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd Ed., Wiley, Chichester, 1990.
- [113] HAACK, L.P.; PETERS, C.R.; VRIESAND, J.E.; OTTO, K.; *Applied Catalysis A: General*, v. 87, p. 103, 1992.
- [114] PEÑA, M.A. & FIERRO, J.L.G.; *Chemical Reviews*, v. 101, p. 1981, 2001.
- [115] FIERRO, J.L.G.; *Catalysis Today*, v. 8, p. 153, 1990.
- [116] WAGNER, C.D.; DAVIS, L.E.; ZELLER, M.V.; TAYLOR, J.A.; RAYMOND, R.H.; GALE, L.H.; *Surface Interface Analytical*, v. 3, p. 211, 1981.
- [117] SHYU, J.Z.; WEBOR, W.H.; OANDHI, H.S.; *Journal of Physics Chem.*, v. 92(17), p. 4964, 1988.
- [118] MOMTEIRO, R.S. & NORONHA, F.B.; *Applied Catalysis A: General*, v. 131, p. 89, 1995.
- [119] SHEN, S.; LI, C.; YU, C.; *Studies Surface Science Catalysis*, v. 119, p. 765, 1998.