

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**JULIANA BERTOLDI**

**OBTENÇÃO DE PEROVSKITAS  $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$  PARA GERAÇÃO DE GÁS  
DE SÍNTESE A PARTIR DA TRI-REFORMA DO METANO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO, 2019**

JULIANA BERTOLDI

**OBTENÇÃO DE PEROVSKITAS  $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$  PARA GERAÇÃO  
DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA TRI-REFORMA DO METANO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Brackmann  
Coorientador: Dra. Karina Tamião de Campos Roseno

PATO BRANCO

2019

## FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado Obtenção de perovskitas  $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$  para geração de gás de síntese a partir da tri-reforma do metano foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 4.1.2019-B de 2019.

Fizeram parte da banca os professores:

Rodrigo Brackmann  
Orientador

Mariana de Souza Sikora  
Membro da Banca

Patrícia Teixeira Marques  
Membro da Banca

## DEDICATÓRIA

Para minha família, por todo apoio sempre  
Para todas as mulheres na ciência...

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, por nunca negarem qualquer tipo de auxílio durante a graduação mesmo em épocas difíceis, e por todo o apoio e o orgulho claramente explícito em suas feições. Também gostaria de agradecer ao meu sobrinho, Victor, por me fazer voltar a ser criança nos dias que eu ia para casa e por isso me ajudar a esquecer o resto do mundo.

Agradeço aos domingos partilhados com minha irmã Veridiana e meu sobrinho Matheus. Agradeço imensamente minha irmã Crislaine, por ter me convencido a fazer Química, por ter acreditado em mim, e por ter feito a análise de BET ser possível. Agradeço ao meu namorado, Thiago, por me aguentar praticamente desde o início da graduação com meu perfeccionismo, várias preocupações, e por fazer meus dias mais leves. Amo vocês!

Ao meu querido orientador, Rodrigo, não há palavras capazes de demonstrar toda a gratidão que sinto! Obrigada por ter entrado em minha vida, por ter me apresentado as perovskitas (também conhecidas como peroxitas), por ter me apresentado ao método de Pechini, o qual agora sou expert, e por, principalmente, ter acreditado em mim muito mais do que eu mesma; se pudesse, te levava aonde quer que eu fosse!

Espero que algum dia eu consiga ser 1% do que você é! Obrigada por todas as oportunidades de aprendizado, pelas descobertas de formação de carbonato (a qual quero distância a partir de agora, chega!), por ter feito acontecer a minha ida à USP, por me consolar e por cuidar de mim nos momentos de choro, por ter me proporcionado uma dissertação de conclusão de curso, e por ser MUITO mais do que só um orientador, mas um amigo! Essas e outras inúmeras coisas que eu poderia ficar aqui, por horas, escrevendo. Sem você, nada disso seria possível!

Obrigada por ser tudo o que você é, por ser meu exemplo a seguir, aonde quer que eu vá, espero te levar comigo. Acredito que algumas coisas são destinadas a acontecer, e uma delas tenha sido nos conhecermos. Nem 10<sup>6</sup> obrigadas são capazes de te agradecer. Amo você!

Agradeço aos meus amigos destes 4 anos e a todos os que de alguma forma me auxiliaram durante esse tempo. Obrigada por terem partilhado seus dias comigo! Não poderia deixar de agradecer aos professores que compartilharam seus conhecimentos durante 8 semestres de graduação, vocês merecem o mundo!

Por fim, agradeço à UFRGS pelas análises de BET, à minha irmã e sua orientadora Andreia Neves Fernandes pela oportunidade. Atrelado a isso, agradeço a Letycia por ter feito o traslado das amostras até Porto Alegre!

Meus sinceros agradecimentos à UFRJ pelas análises de TPR e à UTFPR – campus Ponta Grossa pelas análises de MEV-EDS e FRX.

Agradeço imensamente à USP, à minha coorientadora Karina, aos mestrandos e aos professores os quais me acolheram nos dias que estive lá, me mostrando as instalações e realizando meus testes catalíticos.

Agradeço a Central de Análises pelo DRX e ATG, este lugar permanecerá sempre em um cantinho do meu coração.

E por último, espero que esse trabalho de conclusão de curso esteja interessante a todos os olhos que possam chegar a lê-lo.

## EPÍGRAFE

*“A persistência é o caminho do êxito.”*

- Charles Chaplin.

## RESUMO

BERTOLDI, Juliana. Obtenção de perovskitas  $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$  para geração de gás de síntese a partir da tri-reforma do metano. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

Os óxidos do tipo  $\text{LaNiO}_3$  (La),  $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$  (LaSr) e  $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$  (LaCe) foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, também conhecido como método de Pechini. As resinas poliméricas sintetizadas foram separadas em duas frações, totalizando seis amostras, as quais foram submetidas a dois programas de temperatura diferentes (700 °C e 800 °C com pré-calcinação) para obtenção dos óxidos. A fim de se entender a influência da inserção de  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  em estruturas do tipo perovskita, os óxidos foram caracterizados pelas técnicas de Análise Termogravimétrica (ATG), Fluorescência de Raios X (FRX), Difractometria de Raios X (DRX), Adsorção de nitrogênio (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV-EDS), Redução à Temperatura Programada (TPR), e, por fim, avaliados no que diz respeito à atividade catalítica por meio da Tri-Reforma do Metano (TRM). Através da técnica de DRX foi possível verificar formação de fases  $\text{LaNiO}_3$  de forma praticamente pura apenas para os catalisadores LaCe em ambas as temperaturas de calcinação; para LaSr7 e LaSr8 observou-se formação de uma estrutura do tipo Ruddlesden–Popper,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , o qual pode surgir a partir da decomposição de  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ , sendo mais estável que óxidos do tipo  $\text{ABO}_3$ ; diferença mais expressiva foi notado entre La7 e La8, onde a mudança no processo de calcinação proporcionou eliminação de fases de oxicarbonato de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) verificadas em 700°C, uma vez que a calcinação em duas etapas possivelmente evitou reatividade do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) com gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) proveniente da volatilização da parcela orgânica do polímero precursor, favorecendo a formação de estruturas  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  e  $\text{LaNiO}_3$ . Apenas os catalisadores calcinados a 800 °C foram avaliados nas reações de tri-reforma, visto que apresentaram maiores quantidades de fases perovskita e espinélio. Os resultados dos testes catalíticos mostraram que todos os catalisadores se mostraram ativos para a TRM, tendo conversões semelhantes para metano. Além de apresentar maior conversão de metano, LaCe8 se mostrou mais ativa para conversões de gás carbônico, provavelmente devido ao ciclo redox ocasionado pelo óxido de cério, que reage com  $\text{CO}_2$ , gerando espécies de oxigênio os quais provoca a gaseificação do coque depositado na superfície ativa, ocasionando menor desativação do catalisador, maior conversão de metano e produção de CO. Já LaSr8 obteve segundo melhor resultado, possivelmente causado pela ação do estrôncio na estrutura  $\text{ABO}_3$  gerando maior mobilidade de oxigênio e formação de fases  $\text{SrCO}_3$  que favorecem a eliminação de coque, proporcionando maior vida útil do catalisador. La8 apresentou conversão levemente abaixo dos demais para o metano, o qual pode se sugerir que a formação de fases  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  tenham auxiliado na maior estabilidade e conversão de metano, porém com maior rapidez na desativação por coqueificação. Por fim, obteve-se razões  $\text{H}_2/\text{CO}$  adequadas para síntese de hidrocarbonetos  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , metanol e dimetil éter, além da possibilidade de conversão de gás de síntese a eletricidade através de células a combustível de altas temperaturas.

**Palavras-chave:** Perovskitas. Método de Pechini. Tri-reforma do metano. Geração de gás de síntese.



## ABSTRACTS

BERTOLDI, Juliana. Obtaining perovskites type-oxides  $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$  for generation of syngas from the tri-reforming of methane. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

Perovskites type-oxides  $\text{LaNiO}_3$  (La),  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{NiO}_3$  (LaSr) and  $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$  (LaCe) were synthesized by the polymer precursor method, also known as Pechini method. The synthesized polymer resins were separated into two fractions, totaling six samples, which were submitted to two different temperature programs (700 °C and 800 °C with pre-calcination) to obtain the oxides. In order to understand the influence of the insertion of  $\text{Ce}^{4+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  in perovskite type structures, the oxides were characterized by the techniques of Thermogravimetric Analysis (TGA), X-Ray Fluorescence (XRF), X-ray Diffraction (XRD), Nitrogen adsorption (BET), Scanning Electron Microscopy coupled with Dispersive Energy X-ray Spectroscopy (SEM-EDS), Temperature-programmed reduction (TPR) and, finally, evaluated with regards to catalytic activity in the Tri-Reform of Methane (TRM). By the XRD technique it was possible to verify  $\text{LaNiO}_3$  phase formation in a practically pure form only for LaCe catalysts at both calcination temperatures; for LaSr7 and LaSr8 a formation of a Ruddlesden-Popper type structure,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , was observed, which can arise from the decomposition of  $\text{LaNiO}_3$  and  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ , being more stable than  $\text{ABO}_3$  type oxides. The most significant difference was noted between La7 and La8, where the change in the calcination process resulted in phase elimination of lanthanum oxycarbonate ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) verified at 700 °C, since the two-stage calcination possibly prevented reactivity of lanthanum oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) with carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) from the volatilization of the organic portion of the precursor polymer, favoring the formation of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  and  $\text{LaNiO}_3$  structures. Only the catalysts calcined at 800 °C were evaluated in the tri-reform reactions, as they showed higher amounts of perovskite and spinel phases. The results of the catalytic tests showed that all the catalysts were active for the TRM, having similar conversions for methane. In addition to presenting higher conversion of methane, LaCe8 showed to be more active for carbonic gas conversions, probably due to the redox cycle caused by cerium oxide that reacts with  $\text{CO}_2$ , generating oxygen species which causes the coke gasification deposited on the active surface, causing minor deactivation of the catalyst, higher conversion of methane and CO production. LaSr8 obtained the second-best result, possibly caused by the strontium action in the  $\text{ABO}_3$  structure, generating greater oxygen mobility and formation of  $\text{SrCO}_3$  phases that favor the elimination of coke, providing a longer catalyst life. La8 presented a conversion slightly below the others for methane, which can be suggested that the formation of  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  phases have helped in the greater stability and conversion of methane, but with a faster deactivation by coqueification. Finally, suitable  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratios were obtained for the synthesis of  $\text{C}_2\text{-C}_4$  hydrocarbons, methanol and dimethyl ether, and the possibility of conversion of synthesis gas to electricity through high temperature fuel cells.

**Keywords:** Perovskites type-oxides. Pechini Method. Tri-reforming of methane. Syngas generation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Oferta interna de energia elétrica. Fonte: MME (2016). .....	19
<b>Figura 2</b> - Equilíbrio termodinâmico em função da temperatura da mistura contendo A) 1mol CH <sub>4</sub> e 1mol H <sub>2</sub> O e B) 1mol CH <sub>4</sub> e 3mol H <sub>2</sub> O. Adaptado de MINH et al. (2018). .....	21
<b>Figura 3</b> - Equilíbrio termodinâmico da mistura equimolar de CH <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> O. Adaptado de MINH et al. (2018). .....	23
<b>Figura 4</b> - Representação termodinâmica da oxidação parcial do metano, onde: A) reação indireta; B) reação direta. Adaptado de YORK; XIAO; GREEN (2003). .....	25
<b>Figura 5</b> - Representação esquemática da distribuição de calor em um leito de catalisador de oxidação parcial. Adaptado de YORK; XIAO; GREEN (2003). .....	26
<b>Figura 6</b> - Equilíbrio termodinâmico da reação de OPM em função da temperatura para sistemas sujeitos à diferentes pressões. Adaptado de ENGER; LØDENG; HOLMEN (2008). .....	27
<b>Figura 7</b> - Equilíbrio termodinâmico como função da razão CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 1:0; 1:5; 2:0; 2:5; 3:0; 5:0 para a seletividade a conversão do metano (a), seletividade de H <sub>2</sub> (b) e seletividade de CO (c). Adaptado de ENGER; LØDENG; HOLMEN (2008). .....	27
<b>Figura 8</b> - Equilíbrio termodinâmico da mistura contendo 51.3% CH <sub>4</sub> , 25.6% CO <sub>2</sub> , 20.5% H <sub>2</sub> O e 2.6% O <sub>2</sub> . Adaptado de Minh et al. (2018). .....	30
<b>Figura 9</b> - Catalisador após 300 min de reforma a seco (CO <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> = 1:1) e tri-reforma do metano (CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O:O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> = 1: 1: 0,1: 1) a 850 °C. Adaptado de SONG; PAN (2004). .....	30
<b>Figura 10</b> - Estrutura ideal de uma perovskita. Esferas azuis representam o cátion A, esfera amarela o metal B e as esferas vermelhas simbolizam os oxigênios. A) visualização com o cátion B posicionado no centro do cubo; B) Visualização com o cátion A orientado no centro de um cubo. Adaptado de SANTOS; DE SILVA; PASSOS (2015). .....	33
<b>Figura 11</b> - Representação de distorções da ligação ideal de BO <sub>6</sub> . A) representa uma estrutura perovskita sem distorções; B) Ligações Metal-Oxigênio curtas; C) Ligações Metal-Oxigênio alongadas. M simboliza o metal. Adaptado de BURDETT; KULKARNI (1988). .....	35
<b>Figura 12</b> - Modelo de Mars-van-Krevelen. Fonte: HERBSCHLEB (2011). .....	36
<b>Figura 13</b> - Esquema de reforma a seco do metano. 1: decomposição do metano na	

partícula metálica gerando vacâncias de oxigênio e carbono sólido; 2: adsorção de CO<sub>2</sub> no suporte e dissociação na interface metal-suporte; 3: desprendimento de oxigênio do suporte para reação com carbono sólido formando CO; estocagem de oxigênio produzindo a molécula de CO. Adaptado de RABELO-NETO et al. (2018).  
.....36

**Figura 14** - Imagem de microscópio eletrônico de transmissão. a) LaNiO<sub>3</sub> reduzido antes da reação de reforma do metano; b) LaNiO<sub>3</sub> sem redução inicial. Adaptado de BATIOU-DUPEYRAT et al. (2005). .....38

**Figura 15** - Esquema reacional da síntese dos polímeros precursores das perovskitas La<sub>1-x</sub>(Ce, Sr)<sub>x</sub>NiO<sub>3-δ</sub>. Adaptado de MELO (2007). .....42

**Figura 16** - Resinas poliméricas precursoras dos óxidos do tipo perovskita LaNiO<sub>3</sub>, La<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>NiO<sub>3</sub> e La<sub>0,95</sub>Sr<sub>0,05</sub>NiO<sub>3</sub>, respectivamente, da esquerda para a direita. ....42

**Figura 17** - Tipos de isotermas oriundas da fisissorção de N<sub>2</sub>. Adaptado de LEOFANTI et al. (1998). .....44

**Figura 18** - Tipos de histereses. Adaptado de LEOFANTI et al. (1998). .....45

**Figura 19** – A) Esquema de reator utilizado na avaliação catalítica. Adaptado de RODRIGUES (2009) apud BRACKMANN (2012). B) Reator de quartzo utilizado nas reações de reforma de metano na unidade de testes catalíticos da USP.....47

**Figura 20** - Unidade de testes catalíticos onde as reações de tri-reforma foram conduzidas. ....48

**Figura 21** - Análise termogravimétrica dos precursores poliméricos das amostras A - LaNiO<sub>3</sub>, B- - La<sub>0,95</sub>Sr<sub>0,05</sub>NiO<sub>3</sub> e C - La<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>NiO<sub>3</sub> sintetizadas pelo método de Pechini adaptado. ....49

**Figura 22** - Análise Termogravimétrica de La<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>. Adaptado de: FOGER; HOANG; TURNEY (1992). .....51

**Figura 23** - Ampliação de possíveis regiões de decomposição de fases intermediárias de lantânio.....51

**Figura 24** - Difractogramas dos catalisadores sintetizados pelo método de Pechini adaptado e calcinados em dois programas de temperatura diferentes. A – catalisadores La7 e La8; B - catalisadores LaSr7 e LaSr8; C - catalisadores LaCe7 e LaCe8.....54

**Figura 25** - Estrutura romboédrica de uma perovskita. O cátion A representa o La<sup>3+</sup>, o cátion B representa o Ni<sup>3+</sup> e o ânion X, o oxigênio. Fonte: SANTOS; DE SILVA; PASSOS (2015). .....58

<b>Figura 26</b> - Ce <sup>3+</sup> no sítio ativo A na estrutura da perovskita. Adaptado de Wang et al. (2018).	59
<b>Figura 27</b> - A) – F): isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> e G): distribuição de tamanho de poro para os seis catalisadores sintetizados.	63
<b>Figura 28</b> - A) poros em formato de placas, B) Representação esquemática do poro em formato de placa, onde H é o tamanho do poro. Adaptado de XIONG et al. (2016).	64
<b>Figura 29</b> - MEV dos catalisadores La7 e La8 ampliados 200x e 1000x, respectivamente, da esquerda para a direita.	65
<b>Figura 30</b> - MEV dos catalisadores LaSr7 e LaSr8 ampliados 200x e 1000x, respectivamente, da esquerda para a direita.	66
<b>Figura 31</b> - MEV dos catalisadores LaSr7 e LaSr8 ampliados 200x e 1000x, respectivamente, da esquerda para a direita.	67
<b>Figura 32</b> - Composição superficial dos catalisadores sintetizados.	68
<b>Figura 33</b> - Temperatura programa de redução dos seis catalisadores sintetizados pelo método de Pechini adaptado.	69
<b>Figura 34</b> - Conversão de metano, gás carbônico e oxigênio na tri-reforma do metano.	73
<b>Figura 35</b> - Seletividade para formação de H <sub>2</sub> , CO, eteno e etano.	76

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Eficiência energética de vários combustíveis em relação ao hidrogênio de acordo com o maior (HHV) e menor (LHV) valor de combustão. Adaptado de DINCER (2011). .....	20
<b>Tabela 2</b> - Reagentes utilizados na síntese das perovskitas $La_{1-x}(Ce, Sr)_xNiO_{3-\delta}$ . ....	41
<b>Tabela 3</b> - Codificação das amostras após calcinação sob dois programas de temperatura diferentes .....	53
<b>Tabela 4</b> - Composição química dos catalisadores calcinados a 700 e 800 °C. ....	53
<b>Tabela 5</b> - Propriedades de superfície obtidos por fisissorção de $N_2$ a 77 K.....	60
<b>Tabela 6</b> - Rota de redução para a perovskita $LaNiO_3$ .....	70
<b>Tabela 7</b> - Temperaturas de redução observados através da análise de TPR.....	70
<b>Tabela 8</b> - Especificações mássicas de catalisador e carvão de silício durante a TRM. ....	72
<b>Tabela 9</b> - Razões $H_2/CO$ obtidas após reações de tri-reforma do metano catalisadas pelos catalisadores calcinados a 800 °C. ....	77

## LISTA DE SIGLAS

AC	Ácido Cítrico
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DRX	Difratometria de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
EG	Etilenoglicol
FRX	Fluorescência de Raios X
HHV	Maior valor de combustão
ICDD	Centro Internacional de Dados de Difração
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LHV	Menor valor de combustão
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica De Varredura Acoplada À Espectrometria Por Energia Dispersiva De Raios X
OPM	Oxidação Parcial do Metano
PID	Detector de fotoionização
RAM	Reforma Autotérmica
RSM	Reforma à Seca do Metano
RVM	Reforma à Vapor do Metano
TCD	Detector de Condutividade Térmica
TGA	Análise Termogravimétrica
TPR	Temperatura Programada de Redução
TRM	Tri-Reforma do Metano
WSHV	Velocidade Espacial Mássica Horária

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
2.1 GERAL.....	18
2.2 ESPECÍFICOS.....	18
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>19</b>
3.1. FONTES ENERGÉTICAS.....	19
3.2. HIDROGÊNIO.....	20
3.3 REFORMA A VAPOR DO METANO .....	21
3.4. REFORMA A SECO DO METANO.....	22
3.5. OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO.....	24
3.6. REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO .....	28
3.7. TRI-REFORMA DO METANO .....	28
3.8. CATALISADORES PARA REAÇÃO DE TRI-REFORMA .....	31
3.9. PEROVSKITAS.....	32
3.10. PEROVSKITAS $\text{LaNiO}_3$ .....	37
3.11. PEROVSKITAS $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$ .....	39
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>41</b>
4.1. SÍNTESE DAS PEROVSKITAS $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$ .....	41
4.2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	43
4.2.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG).....	43
4.2.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	43
4.2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (MEV-EDS) .....	45
4.2.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	46
4.2.6. REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) .....	46
4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA .....	46
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL .....	49
5.1.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG).....	49
5.1.2. FLUORÊSCENCIA DE RAIOS X (FRX).....	53
5.2.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	54
5.2. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL .....	60
5.2.1. FISSORÇÃO DE $\text{N}_2$ .....	60
5.2.1. MORFOLOGIA.....	65
5.3. TEMPERATURA PROGRAMADA DE REDUÇÃO (TPR) .....	69
5.4. AVALIAÇÃO CATALÍTICA .....	72

<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>78</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>79</b>



## 1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o futuro fim dos combustíveis fósseis não renováveis associada à preocupação ambiental vem desencadeando novas formas de produzir energia que sejam mais eficientes e com menor potencial poluidor.

Neste contexto, o hidrogênio ( $H_2$ ) vem sendo investigado como combustível por possuir maior capacidade energética do que os combustíveis empregados nos dias de hoje, além de possuir a vantagem de poder ser convertido em energia elétrica ou térmica por meio de células a combustível e obter, como produto de sua combustão, apenas a formação de água (LI; FU; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 2000; NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017; PINO et al., 2011).

Atualmente, a principal fonte de geração de hidrogênio é o metano, constituinte primário do gás natural, em função de sua elevada disponibilidade e por ser prontamente convertido a gás hidrogênio (NIETO; SOLSONA, 2018).

O hidrogênio pode ser obtido por intermédio das reações de reforma do metano, que geram, como produto, o gás de síntese, composto de monóxido de carbono e hidrogênio. Em determinadas razões  $H_2/CO$ , o gás de síntese pode ser empregado na síntese de uma vasta gama de produtos químicos, como por exemplo metanol, dimetil éter, formaldeído e amônia, além de possibilitar a obtenção de combustíveis sintéticos e a separação desses gases para obtenção de fases puras (NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017; ROSTRUP-NIELSEN, 2000).

Entretanto, o metano apresenta a ligação mais forte e estável entre C-H, fazendo com que seja necessário sua ativação catalisada por meio do emprego de catalisadores inseridos no leito catalítico das reações de reforma (CHEN et al., 2016; NIETO; SOLSONA, 2018), que compreendem a reforma a vapor, reforma a seco, oxidação parcial, reforma autotérmica e tri-reforma do metano.

Dentre as reações de reforma do metano, a tri-reforma se destaca por ser resistente à deposição de carbono sólido na superfície do catalisador gerado pela quebra da ligação C-H, o que pode levar à desativação e perda da atividade catalítica e, conseqüentemente, menor conversão dos reagentes em produtos; destaca-se também por possibilitar o emprego de gases provenientes de exaustão, economia energética e maior conversão dos insumos gasosos em hidrogênio e monóxido de carbono (HALMANN; STEINFELD, 2006; MINH et al., 2018; SCHMAL; TONIOLO; KOZONOE, 2018).

As reações de reforma do metano ocorrem na presença de catalisadores; em geral, metais de transição suportados em uma variedade de óxidos metálicos (VALDERRAMA et al., 2005). Metais nobres e metais não nobres são investigados nestas reações por possuírem os melhores desempenhos catalíticos, na ordem  $Ru > Ir > Ni, Pt, Pd > Co > Fe, Cu$ , entretanto metais não nobres, como o níquel, têm apresentado especial interesse por apresentar atividade catalítica similar à de metais nobres, interessantes propriedades redox e baixo custo (DU et al., 2012; VALDERRAMA et al., 2005).

Todavia, o níquel apresenta-se propício à sinterização e deposição de carbono a altas temperaturas, prejudicando as reações que catalisa (GALLEGO et al., 2009a). Um método para superar esses problemas é a incorporação de níquel em uma estrutura do tipo perovskita  $ABO_3$ , sendo A um metal alcalino, alcalino terroso ou lantanídeo e B, um metal de transição. Este tipo de estrutura reduz-se a  $B^0/AO_x$  quando submetido à atmosfera redutora, formando fases ativas altamente dispersas com propriedades catalíticas interessantes (GALLEGO et al., 2009a; SARACCO, 1999).

Em especial, perovskitas de lantânio,  $LaNiO_3$ , como precursores catalíticos, formam fases  $Ni^0$  suportadas em  $La_2O_3$  altamente dispersas e de pequeno tamanho, o que desfavorece termodinamicamente a formação de carbono sólido, ao passo que o suporte  $La_2O_3$  fornece maior estabilidade para as partículas de níquel, dificultando sua sinterização e desativação por coqueificação, além de promover um melhor desempenho catalítico (GALLEGO et al., 2006; FATSIKOSTAS; KONDARIDES; VERYKIOS, 2002; TSIPOURIARI; VERYKIOS, 1999, 2001; VALDERRAMA et al., 2018; VERYKIOS, 2003).

Com o intuito de melhorar o desempenho catalítico, podem ser realizadas substituições parciais  $La_{1-x}A_xNiO_3$  com metais de diferentes valências, tais como  $Ce^{4+}$  e  $Sr^{2+}$ , gerando materiais  $La_{1-x}(Ce, Sr)_xNiO_{3-\delta}$  capazes de propiciar maior mobilidade de oxigênio, fazendo com que haja um aumento da atividade catalítica. Além disso, essas substituições melhoram a estabilidade e dispersão das partículas ativas sobre o suporte (KIRCHNEROVA; ALIFANTI; DELMON, 2002; LIMA et al., 2006; VALDERRAMA et al., 2005).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

O objetivo deste trabalho é a síntese de catalisadores do tipo perovskitas  $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$  ( $x= 0$  e  $0,05$ ) para geração de gás de síntese ( $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ ) a partir da tri-reforma de metano.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Síntese dos precursores poliméricos das perovskitas ( $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$ ) por meio do método de Pechini adaptado;
- Obtenção das perovskitas por calcinação do material precursor;
- Caracterização das perovskitas obtidas por: DRX, MEV-EDS, TGA, BET, TPR, FRX;
- Avaliação do desempenho catalítico das perovskitas na tri-reforma do metano;
- Compreensão da influência da substituição parcial de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  nas propriedades físico-químicas das perovskitas e no seu desempenho catalítico.

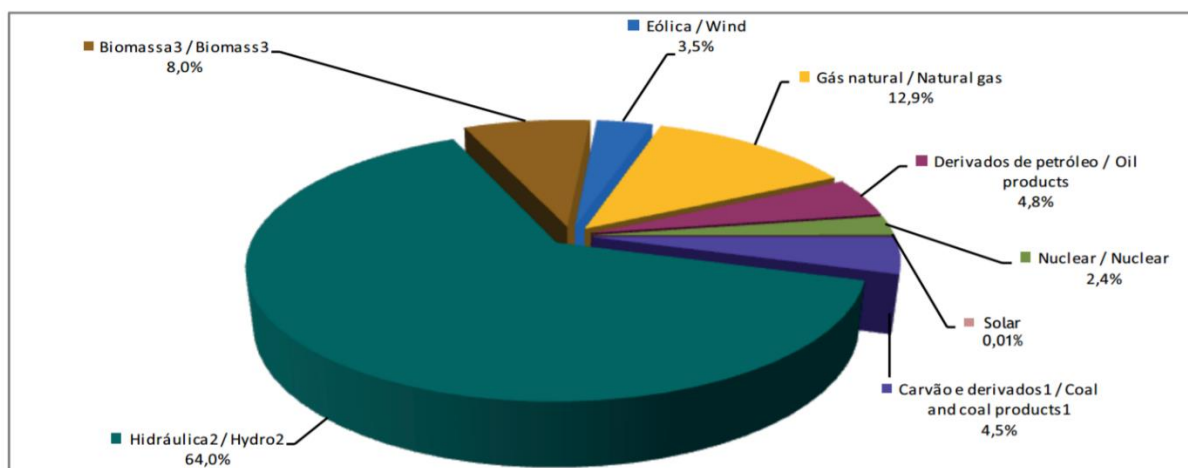
### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. FONTES ENERGÉTICAS

Com o aumento da demanda mundial por energia, a preocupação em relação ao esgotamento de combustíveis provenientes de fontes não renováveis e as crescentes mudanças climáticas, inúmeros debates estão sendo evidenciados no que tange à utilização de fontes de energias poluentes.

A principal fonte de energia elétrica no Brasil são as hidrelétricas, cerca de 68% Figura 1, que, apesar de concretizarem uma energia “limpa”, provocam, durante a construção das usinas, alagamentos e destruição de grandes áreas, muitas vezes ocupadas por floresta ou até mesmo habitações.

Em contrapartida, em épocas em que o índice pluviométrico é menor ou há indisponibilidade de geração de energia eólica e solar, faz-se necessário o emprego de termoeletricas que fazem uso da energia gerada a partir da queima de carvão, gás natural, biomassa e por meio da fissão nuclear, gerando cerca de 26% da energia no Brasil, porém emitindo gases poluentes ou grandes quantidades de resíduos radioativos (MME, 2016).



**Figura 1** - Oferta interna de energia elétrica. Fonte: MME (2016).

Neste cenário, o gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) emerge como fonte alternativa, com potencial benéfico social, econômico e ambiental, sendo vislumbrado como combustível do futuro devido a sua alta eficiência energética (BALAT, 2008; PINO et al., 2011).

### 3.2. HIDROGÊNIO

O hidrogênio ( $H_2$ ) é considerado o único combustível livre de carbono com capacidade energética maior do que os combustíveis atualmente mais empregados (Tabela 1), podendo ser utilizado como matéria-prima na indústria química e prontamente convertido em energia através de sistemas de células a combustível apropriadas, que convertem diretamente a energia química do hidrogênio em energia elétrica e térmica, sem necessidade de combustão de gases poluentes, tendo como subproduto apenas a formação de água (LI; FU; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 2000; NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017; PINO et al., 2011).

**Tabela 1** – Eficiência energética de vários combustíveis em relação ao hidrogênio de acordo com o maior (HHV) e menor (LHV) valor de combustão. Adaptado de DINCER (2011).

Combustível	Estado físico a temperatura e pressão ambiente	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)
Hidrogênio	Gás	141,9	119,9
Metano	Gás	55,5	50
Etano	Gás	51,9	47,8
Gasolina	Líquido	47,5	44,5
Diesel	Líquido	44,8	42,5
Metanol	Líquido	20	18,1

O  $H_2$  pode ser obtido por meio de métodos que empregam fontes bioquímicas, nucleares, elétricas e térmicas, que podem ser derivadas de energias renováveis, tais como energia solar, eólica, geotérmica, hidroelétricas, gás natural, biomassa, além de gases industriais e provenientes de aterros (DINCER, 2011).

Nos últimos anos, o metano ( $CH_4$ ), principal constituinte do gás natural, vem sendo estudado como fonte de geração de hidrogênio, pois é facilmente obtido e possui ampla disponibilidade (NIETO; SOLSONA, 2018). O  $H_2$  pode ser obtido por meio da geração de gás de síntese, produto da reforma do metano, composto por monóxido de carbono (CO) e  $H_2$  que, em determinadas proporções, também pode ser empregado na síntese de metanol, gasolina sintética e diesel (ROSTRUP-NIELSEN, 2000).

Apesar do metano possuir grande disponibilidade, este composto apresenta a ligação mais forte e estável entre C-H ( $434 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) dentre todos os compostos orgânicos, desta forma, para que seja possível a obtenção de  $H_2$  e CO, deve-se recorrer à sua ativação catalisada, realizada por meio da catálise heterogênea,

empregando catalisadores metálicos inseridos no leito catalítico das reações de reforma (CHEN et al., 2016; NIETO; SOLSONA, 2018).

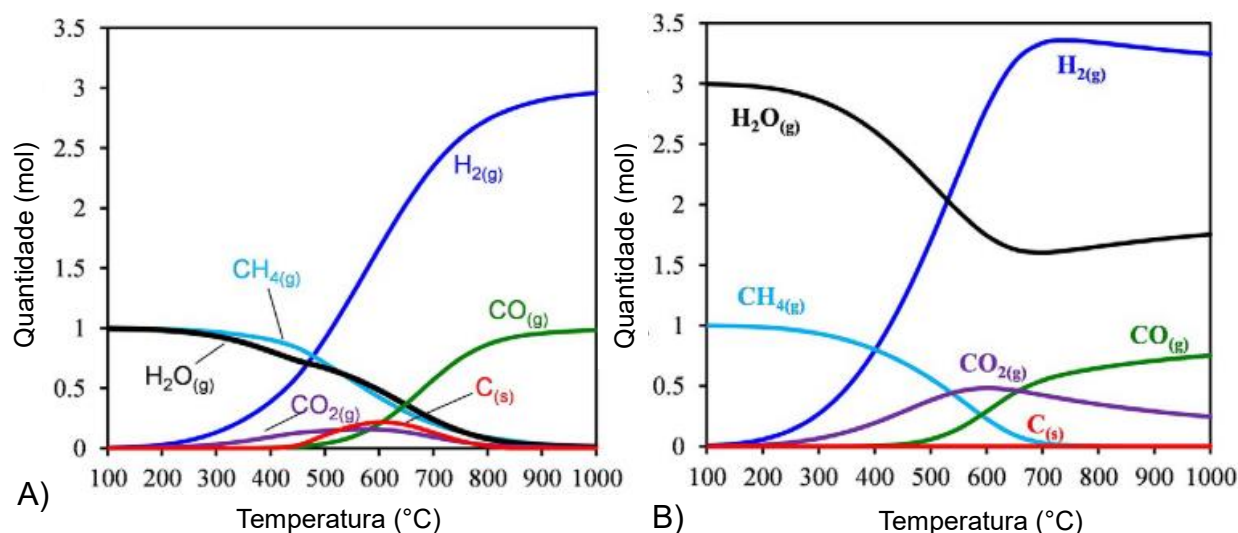
As reações catalisadas podem ser de reforma a vapor, reforma a seco, oxidação parcial, reforma autotérmica, onde há a junção da reforma a vapor e a oxidação parcial do metano, e ainda a associação das três reações de obtenção de gás de síntese para a estruturação da tri-reforma do metano.

### 3.3 REFORMA A VAPOR DO METANO

A reforma a vapor do metano (RVM) consiste em uma combinação entre vapor de água e metano (Equação 1) na presença de um catalisador adequado baseado em metais (ALI et al., 2015).



Como mostrado na Equação 1, a reforma a vapor é endotérmica, necessitando de uma quantidade significativa de energia para que a reação seja sustentada, desta forma, torna-se termodinamicamente favorável a altas temperaturas (Figura 2), com maior conversão de metano na região entre 800 - 1000 °C independentemente da razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  empregada (ANZELMO; WILCOX; LIGUORI, 2017; HUANG; GOODENOUGH, 2009; MINH et al., 2018).



**Figura 2** - Equilíbrio termodinâmico em função da temperatura da mistura contendo A) 1mol CH<sub>4</sub> e 1mol H<sub>2</sub>O e B) 1mol CH<sub>4</sub> e 3mol H<sub>2</sub>O. Adaptado de MINH et al. (2018).

Minh et al. (2018) avaliaram diferentes razões molares entre os insumos H<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub> (Figura 2). Avaliando uma razão equimolar (Figura 2 A), os autores verificaram formação de CO<sub>2</sub> e carbono sólido em temperaturas entre 250–800 °C e 450–800 °C,

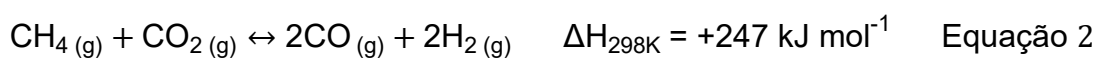
respectivamente. Esses produtos podem dificultar o processo de obtenção do gás de síntese visto que carbono sólido causa a desativação do catalisador, ao passo que dióxido de carbono é um subproduto não desejável.

Já com uma razão molar  $H_2O/CH_4 = 3$ , Figura 2 B, a deposição de carbono sólido é eliminada e o metano é completamente consumido a uma temperatura de 720 °C. Desta forma, o aumento da razão molar  $H_2O/CH_4$  leva ao aumento da conversão de  $CH_4$  a uma dada temperatura de reação, enquanto que a formação de carbono sólido pode ocorrer em baixas razões molares  $H_2O/CH_4$  de 1/1 e 1,2/1 e pode ser evitado acima de 1,5/1 (MINH et al., 2018).

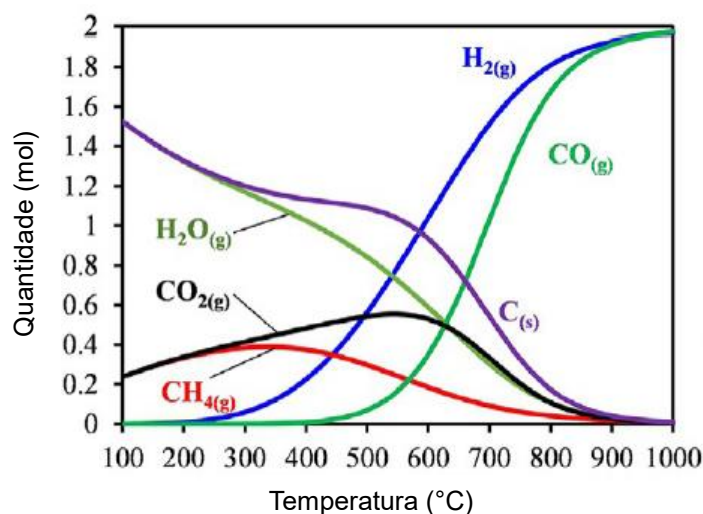
A RVM é um processo industrial amplamente conhecido, de baixo custo, e responsável por 90-95% da demanda mundial de hidrogênio, sendo utilizado na fabricação de amônia e metanol, hidro tratamentos de frações de petróleo e produção de hidrocarbonetos C5-C12 através da reação de Fischer-Tropsch (POLYCHRONOPOULOU; KALAMARAS; EFSTATHIOU, 2011).

### 3.4. REFORMA A SECO DO METANO

A reforma a seco do metano (RSM), ou reforma com  $CO_2$ , tem atraído interesse devido à possível conversão a gás de síntese dos gases metano e gás carbônico (Equação 2), considerados gases de efeito estufa, encontrados no gás natural, como também em gases de pirólise e digestão de biomassa (BENEROSO et al., 2015; LERCHER et al., 1999; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).



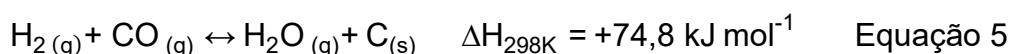
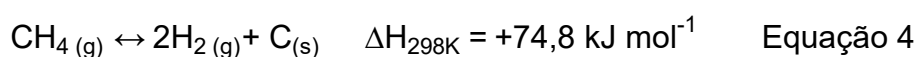
Assim como a RVM, a RSM requer altas temperaturas para manutenção da reação, entre 800 e 1000 °C, e apresenta maior formação do gás de síntese e conversão de 98% do metano em temperaturas próximas a 900 °C (Figura 3) (MINH et al., 2018).



**Figura 3** - Equilíbrio termodinâmico da mistura equimolar de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O. Adaptado de MINH et al. (2018).

A principal desvantagem da RSM é o elevado potencial termodinâmico para a formação de carbono sólido, ou seja, altas temperaturas favorecem sua formação. O carbono sólido pode estar em forma de carbono filamentosos ou nanotubos, que podem causar o envenenamento do catalisador e, conseqüentemente, a desativação por coqueificação (CATÓN et al., 2001; SCHULZ et al., 2015).

O carbono sólido pode ser formado por meio da reação de Boudouard (Eq. 3), reação de craqueamento do metano (Eq. 4) e/ou hidrogenação do CO (Eq. 5).

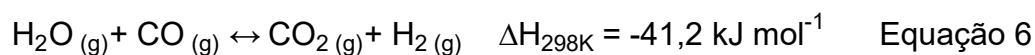


A reação de Boudouard é favorecida, em condições padrões, abaixo da temperatura de 710 °C, ocorrendo a deposição de carbono para promover a fase mais estável (CO<sub>2</sub>), de acordo com a Equação 3 (GADALLA; BOWER, 1988; SCHULZ et al., 2015).

Já o craqueamento do metano (Equação 4) é uma reação elementar de decomposição, que leva à formação de hidrogênio e carbono sólido, que, apesar de danificar o catalisador, pode promover a fácil separação do hidrogênio através de membranas de separação, produzindo um gás com 99% de volume de hidrogênio (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011; SCHULZ et al., 2015).



A hidrogenação do CO (Equação 5) é favorecida em altas razões de CO e H<sub>2</sub>, fazendo com que ocorra perda de gás de síntese para formação de carbono depositado e água, porém, devido à formação de água, pode possibilitar a ocorrência da reação de deslocamento gás-água (Eq. 6), que promove a formação de gás hidrogênio (LI; FU; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 2000; SCHULZ et al., 2015).

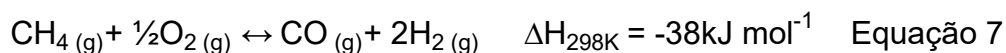


Assim como o aumento da temperatura favorece a formação de carbono, o aumento da pressão do sistema, e.g. de 1 bar para 30 bar, intensifica a deposição de carbono, ao passo que diminui drasticamente a conversão de metano, de 91% para 62%, e, conseqüentemente, a diminuição de CO e H<sub>2</sub>, ou seja, altas pressões são geralmente não favoráveis para a RSM (MINH et al., 2018).

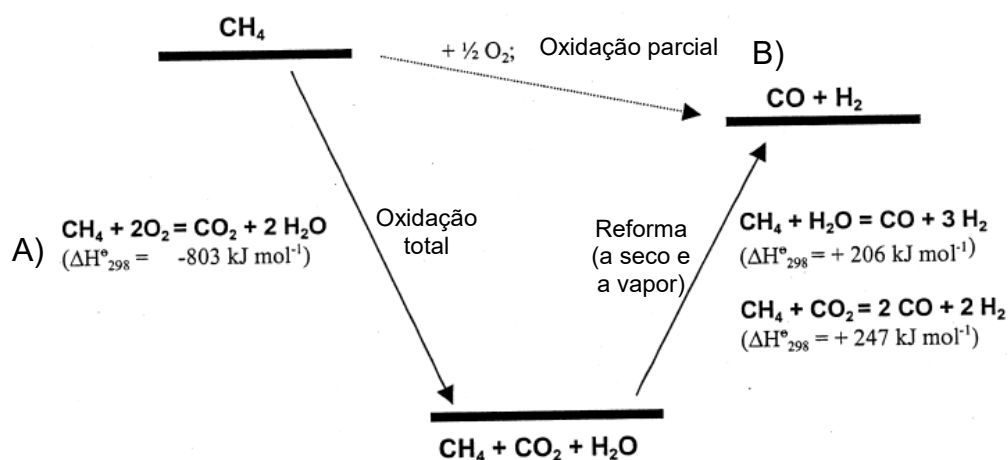
Apesar disso, a RSM se destaca por produzir razões H<sub>2</sub>/CO próximas a 1, o que pode ser utilizado na obtenção de oxo-álcoois, policarbonatos, ácido acético, dimetil éter, formaldeído e CO puro, além da possibilidade de reduzir a emissão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, gases causadores do efeito estufa (APARICIO, 1997; FAN; ABDULLAH; BHATIA, 2009; LERCHER et al., 1999; SOUZA; ARANDA; SCHMAL, 2001).

### 3.5. OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

A oxidação parcial do metano (OPM) consiste na reação entre oxigênio (O<sub>2</sub>) e metano (Equação 7) a fim de se obter H<sub>2</sub> e CO (gás de síntese).



Esta reação apresenta caráter levemente exotérmico, sendo possível a economia energética durante seu processo industrial, enquanto RVM e RSM são altamente endotérmicas (PEYMANI; ALAVI; REZAEI, 2016). Propõem-se dois caminhos para a reação catalítica de OPM, um direto e outro indireto (Figura 4).



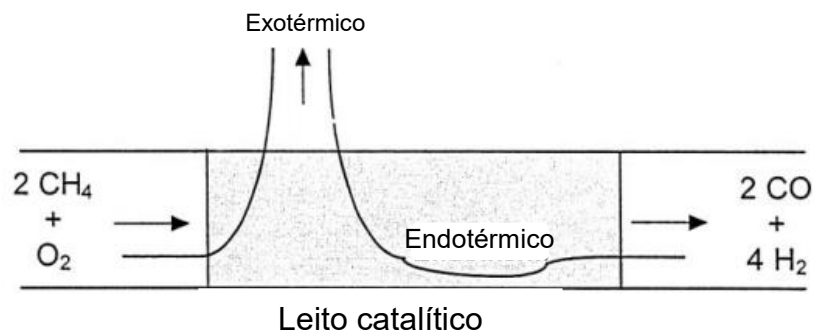
**Figura 4** - Representação termodinâmica da oxidação parcial do metano, onde: A) reação indireta; B) reação direta. Adaptado de YORK; XIAO; GREEN (2003).

O mecanismo indireto envolve a combustão completa do metano, produzindo  $\text{CO}_2$  e vapor de água, que, posteriormente, dão lugar às reações de reforma a vapor e a seco do metano, produzindo gás de síntese (Figura 4). Já no mecanismo direto, há conversão de metano e oxigênio em produtos primários (gás de síntese) (Figura 4 B).

Esses mecanismos foram evidenciados por PRETTRE et al., (1946) e, posteriormente, também por VERMEIREN et al. (1992), onde, primeiramente, foi observado que a temperatura longitudinal no leito do catalisador não era uniforme (Figura 5).

Esses estudos apontam para uma reação inicial exotérmica, associada à combustão completa do metano, e um processo pouco endotérmico no final do leito catalítico, relacionado à natureza endotérmica das reações de RVM e RSM (PRETTRE; EICHNER; PERRIN, 1946; YORK; XIAO; GREEN, 2003).

O mecanismo depende da temperatura de reação, pressão do sistema, carga do catalisador e natureza do suporte (BASINI et al., 2001; HEITNES HOFSTAD et al., 1998; SLAA; BERGER; MARIN, 1997; WANG; RUCKENSTEIN, 1999).



**Figura 5** - Representação esquemática da distribuição de calor em um leito de catalisador de oxidação parcial. Adaptado de YORK; XIAO; GREEN (2003).

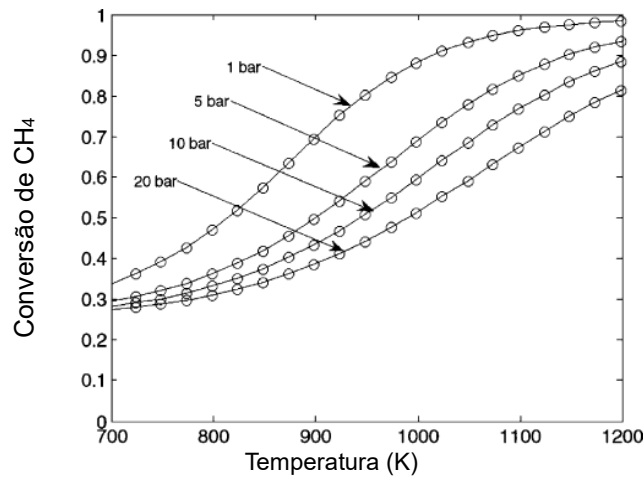
Normalmente, as temperaturas para a OPM variam na faixa de 600-1000 °C, sendo que esta reação ocorre mais rapidamente (tempo de residência de 0,01 a 1s) do que as de reforma a vapor (tempo de residência na ordem de segundos), fazendo com que sua aplicação seja possível para sistemas portáteis ou em menor escala, como células a combustível (CHAKRABARTI et al., 2014; HICKMAN; SCHMIDT, 1993).

Enger et al. (2008) simularam o comportamento da reação de OPM em função do aumento da pressão e da razão  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  do sistema reacional. Assim como a RSM, o aumento da pressão no sistema da reação de OPM não favorece o equilíbrio termodinâmico, ou seja, o aumento da pressão provoca a diminuição da conversão de metano, e temperaturas mais altas são necessárias para se obter alta conversão e seletividade (Figura 6).

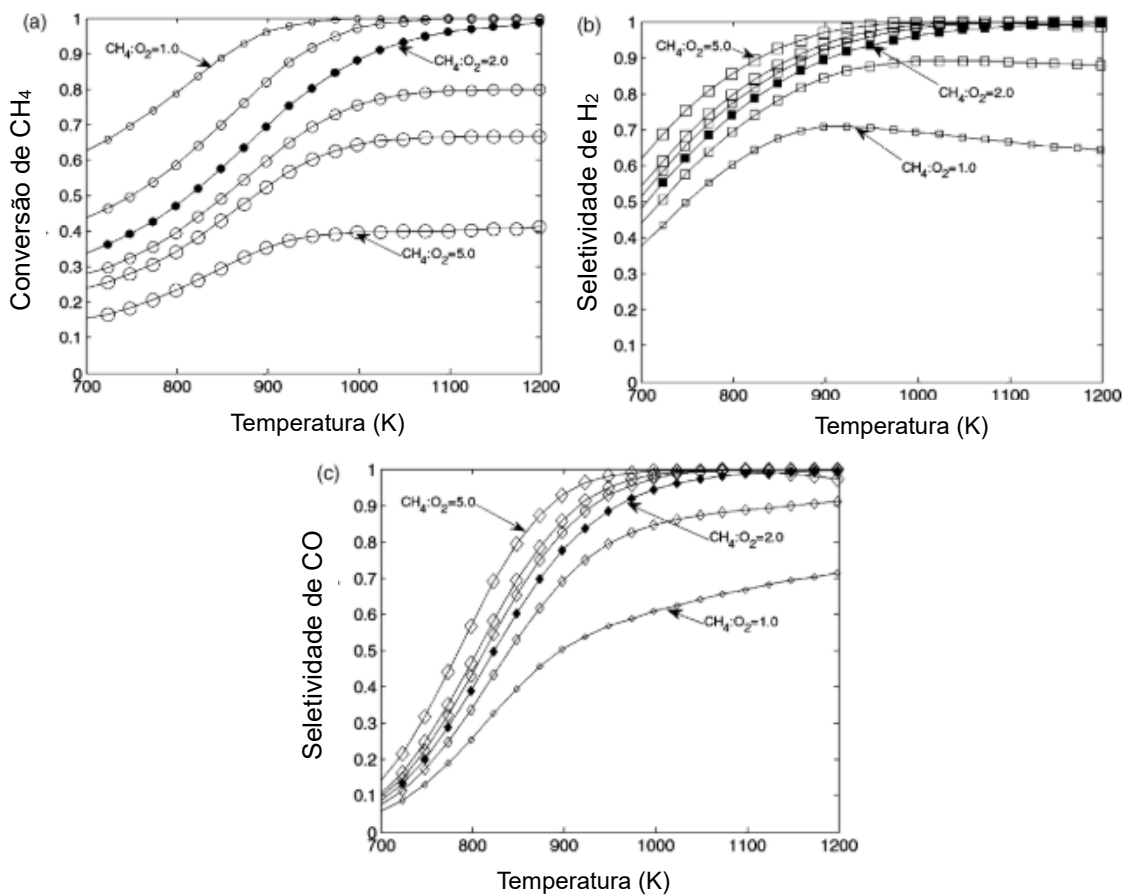
Enquanto que, para razões  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  próximas a 0,5, produz-se apenas  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , acima desse valor, tem-se aumento da seletividade, sendo os produtos formados primordialmente  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  (Figura 7) (ENGER; LØDENG; HOLMEN, 2008).

O processo da OPM produz razões  $\text{H}_2/\text{CO}$  próximas a 2, que são adequadas na síntese de metanol e nos processos de reação de Fischer-Tropsch, por exemplo (PEYMANI; ALAVI; REZAEI, 2016).

Todavia, a necessidade de uma linha de gás de oxigênio puro juntamente com a reação de oxidação do metano pode causar riscos de explosões, além da possível obtenção de produtos secundários como  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , e a alta taxa de deposição de carbono provavelmente causada pela reação de Boudouard (Eq. 3) e craqueamento do metano (Eq. 4). Estes fatores tornam essa reação desvantajosa para a indústria (YORK; XIAO; GREEN, 2003; ZHAO et al., 2014).



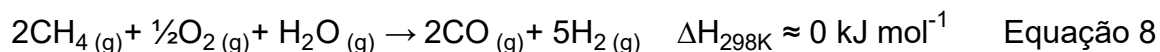
**Figura 6** - Equilíbrio termodinâmico da reação de OPM em função da temperatura para sistemas sujeitos à diferentes pressões. Adaptado de ENGER; LØDENG; HOLMEN (2008).



**Figura 7** - Equilíbrio termodinâmico como função da razão CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 1:0; 1:5; 2:0; 2:5; 3:0; 5:0 para a seletividade a conversão do metano (a), seletividade de H<sub>2</sub> (b) e seletividade de CO (c). Adaptado de ENGER; LØDENG; HOLMEN (2008).

### 3.6. REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO

A reforma autotérmica do metano (RAM) é um processo em que há associação entre a OPM (Eq. 7) e a RVM (Eq. 1), resultando em uma reação de reforma do metano com entalpia próxima a zero (VOITIC et al., 2018).



Idealmente, a entalpia da reação é autotérmica ( $\Delta H \approx 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), porém há dependência com a temperatura de reação, que variam entre 700 e 900 °C, fração de oxigênio, vapor de água no leito catalítico e pressão, que varia entre 1-80 bar (RABE; TRUONG; VOGEL, 2007; RAU et al., 2018; SANTOS; DE SILVA; PASSOS, 2015).

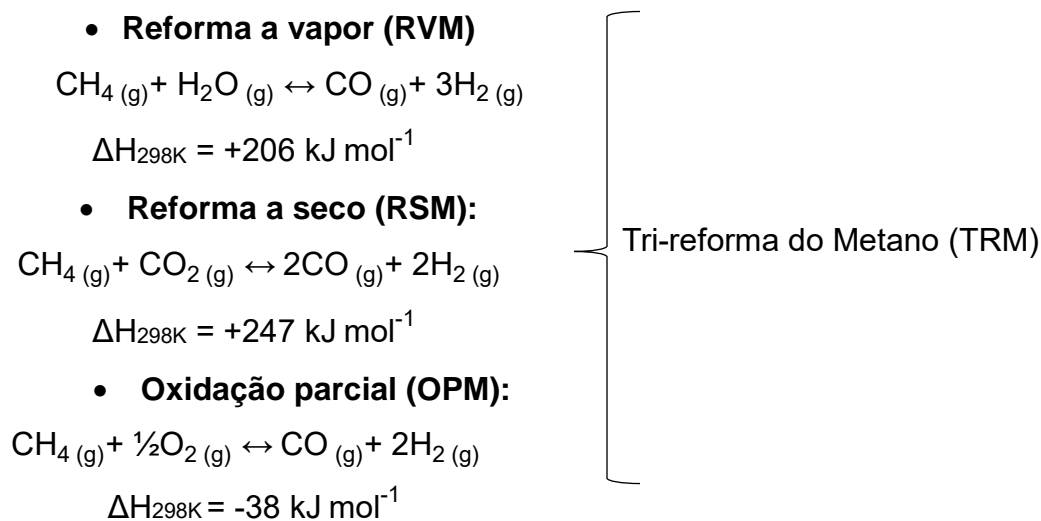
A RAM utiliza a queima do metano pela oxidação parcial seguida de reação entre o metano remanescente, o vapor e o oxigênio para produzir uma determinada razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  que pode variar de acordo com a concentração de vapor e oxigênio (ARMOR, 2005; LIU et al., 2002).

A RAM se destaca por requerer baixa energia externa devido à contribuição das reações de reforma a seco (endotérmica) e oxidação parcial (exotérmica), favorecendo um maior controle de temperatura no leito catalítico, sem pontos quentes, ao passo que a presença de vapor de água e oxigênio favorecem a estabilidade estrutural do catalisador no que diz respeito à resistência à sinterização e baixo grau de formação de carbono, além de poder fornecer a possibilidade de reação em um sistema compacto e de baixo custo (SANTOS; DE SILVA; PASSOS, 2015; SOUZA; SCHMAL, 2005; VOITIC et al., 2018).

Entretanto, a RAM necessita de linha de oxigênio pura, fazendo com que a reação de reforma a seco ou a vapor se torne economicamente mais favorável (NOELKER; JOHANNING, 2010).

### 3.7. TRI-REFORMA DO METANO

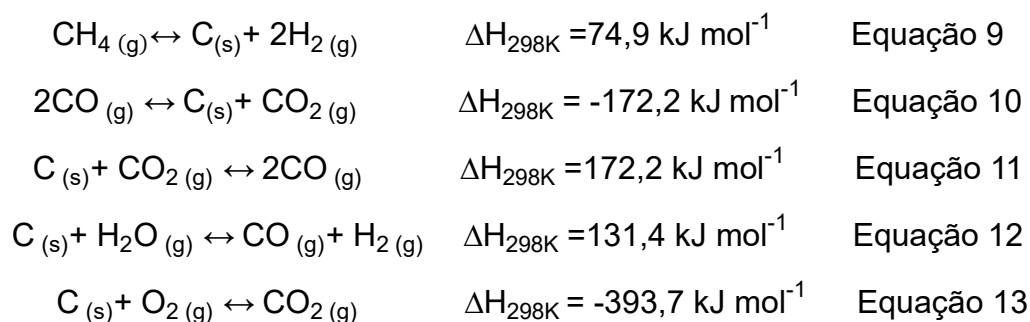
A tri-reforma do metano (TRM) é uma combinação sinérgica das três principais reações de reforma do metano: reforma a vapor, reforma a seco, e a oxidação parcial do metano; esta reação ocorre em um único reator e com um mesmo catalisador (SCHMAL; TONIOLO; KOZONOE, 2018; SOLOV'EV et al., 2012; SONG; PAN, 2004).



Geralmente, a alimentação da TRM é composta de 50-25% em metano, 25-7% de dióxido de carbono, 20-3% de água e 3-0,6% de oxigênio em temperaturas entre 700-1000 °C (DÍEZ-RAMÍREZ et al., 2016; MINH et al., 2018).

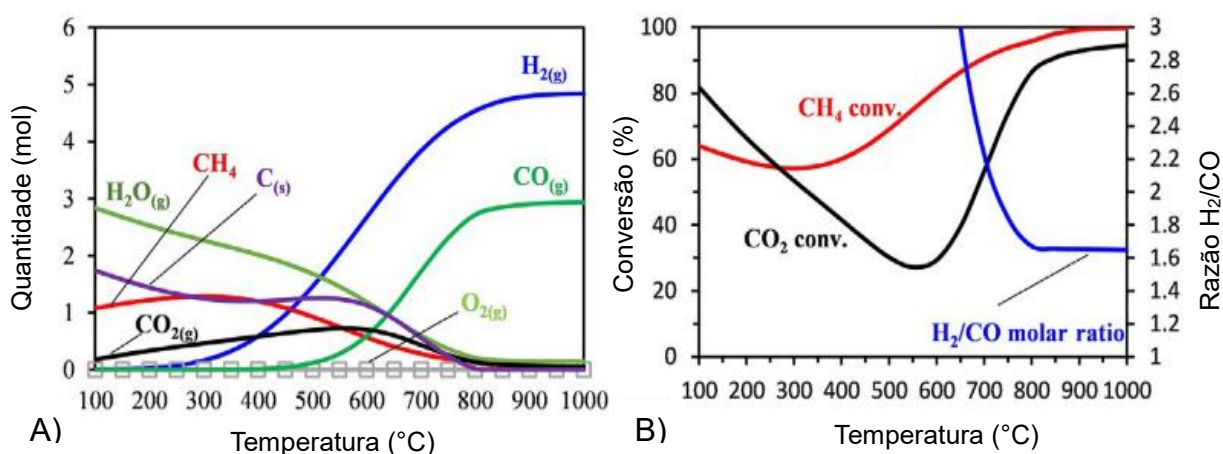
Segundo Pino et al. (2014), a presença de vapor de água e oxigênio nas reações da TRM auxiliam na diminuição da deposição de carbono sólido na superfície do catalisador.

Durante a TRM, uma série de reações de formação e destruição de carbono sólido ocorrem simultaneamente no leito do catalisador, reação (Eq. 9) e (Eq. 10) de formação do carbono, (Eq. 11), (Eq. 12) e (Eq. 13) de destruição do carbono sólido (KANG et al., 2007).



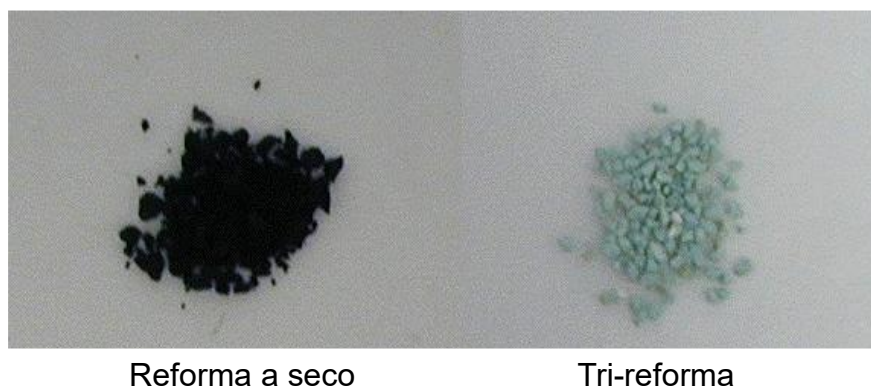
De acordo com Minh et al. (2018), o carbono sólido pode ser praticamente eliminado em temperaturas acima de 800 °C (Figura 8 A). A partir dessa temperatura, há formação de H<sub>2</sub> e CO como produtos principais com elevada seletividade e razão molar H<sub>2</sub>/CO próxima a 1,65 entre 800- 1000 °C (Figura 8 B). A 800 °C, a conversão

do metano atinge 98% com alta seletividade para H<sub>2</sub> e CO, com razão molar H<sub>2</sub>/CO próxima a 1,87.



**Figura 8** - Equilíbrio termodinâmico da mistura contendo 51.3% CH<sub>4</sub>, 25.6% CO<sub>2</sub>, 20.5% H<sub>2</sub>O e 2.6% O<sub>2</sub>. Adaptado de Minh et al. (2018).

Song e Pan (2004) compararam a RSM com a tri-reforma (Figura 9). Utilizando um catalisador comercial à base de níquel, observaram que a RSM durante 300 minutos a 850 °C e pressão atmosférica apresentou 21,8% de carbono depositado na superfície do catalisador, enquanto que o catalisador empregado na tri-reforma do metano não apresentou deposição de carbono sólido sob as mesmas condições de reação, atribuindo que a tri-reforma do metano pode ser operada sem desativação do catalisador devido à deposição de carbono sólido na superfície ativa.



**Figura 9** - Catalisador após 300 min de reforma a seco (CO<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub> = 1:1) e tri-reforma do metano (CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> = 1: 1: 0,1: 1) a 850 °C. Adaptado de SONG; PAN (2004).

As reações de reforma do metano necessitam de energia externa devido a sua natureza endotérmica, como no caso da reforma a vapor e reforma a seco (KANG et al., 2007). No entanto, o emprego da tri-reforma do metano minimiza a endotermicidade das reações por meio da incorporação de oxigênio e água, uma vez

que geram calor *in situ*, que pode ser utilizado no aumento da eficiência energética e em um equilíbrio termo-neutro nas reações da TRM (PINO et al., 2014; SONG; PAN, 2004; ŚWIRK; GRZYBEK; MOTAK, 2017).

A TRM se destaca entre as reações de reforma do metano por possibilitar o emprego de gases de exaustão provenientes da queima do gás natural e carvão, normalmente compostos por 10-8% CO<sub>2</sub>, 20-18% H<sub>2</sub>O, 3-2% O<sub>2</sub>, e 72-67% N<sub>2</sub>, sem purificação prévia, além da maleabilidade na razão dos insumos metano (ou gás natural), oxigênio e vapor de água, sendo possível a obtenção de uma razão H<sub>2</sub>/CO desejada para síntese de produtos químicos, como por exemplo amônia, metano, dimetil éter e combustíveis sintéticos (reação de Fischer-Tropsch). A TRM apresenta ainda alta conversão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> e proporciona economia energética (HALMANN; STEINFELD, 2006; MINH et al., 2018; SCHMAL; TONIOLO; KOZONOE, 2018).

Ademais, há a diminuição de emissão de gases poluentes, baixa desativação por deposição de carbono e, conseqüentemente, aumento da estabilidade e vida útil do catalisador (SONG; PAN, 2004; ŚWIRK; GRZYBEK; MOTAK, 2017).

Todavia, apesar da baixa taxa de deposição de carbono, esta ainda é considerada uma desvantagem da TRM, assim como a sinterização do catalisador, apontando que ainda há a necessidade de desenvolvimento de catalisadores resistentes em temperaturas elevadas e que resistam à deposição de carbono (SCHMAL; TONIOLO; KOZONOE, 2018).

### **3.8. CATALISADORES PARA REAÇÃO DE TRI-REFORMA**

Catalisadores à base de metais nobres (Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt) suportados detinham grande interesse em reações de conversão de metano a gás de síntese devido a sua elevada habilidade de ativar a ligação C-H, especialmente os metais nobres Pt e Pd (PRASAD; KENNEDY; RUCKENSTEIN, 1984).

Entretanto, devido ao seu alto custo, sublimação e sinterização em temperaturas elevadas atingidas no decorrer das reações, óxidos simples ou mistos de metais não nobres passaram a ser atrativos para emprego nas reações de reforma de hidrocarbonetos visto que possuem maior resistência térmica (PONCE; PEÑA; FIERRO, 2000).



Dentre os óxidos com evidenciado potencial catalítico, os óxidos do tipo perovskita têm atraído interesse devido às suas propriedades físico-químicas, como elevada estabilidade térmica e atividade catalítica (SARACCO, 1999; ZHONG et al., 1997).

### 3.9. PEROVSKITAS

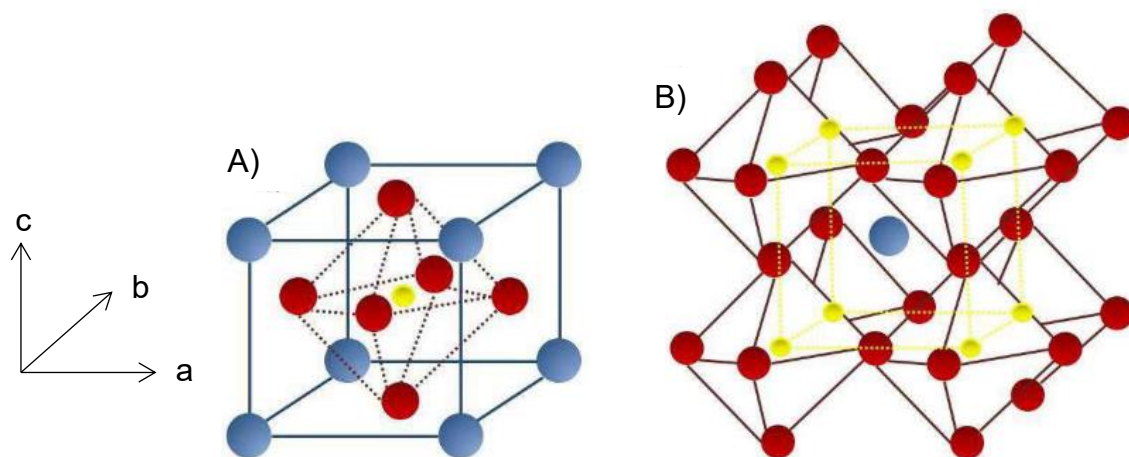
A primeira estrutura perovskita encontrada foi o titanato de cálcio,  $\text{CaTiO}_3$ , em 1839 nas Montanhas Urais, Rússia, por Gustav Rose, e nomeado em homenagem ao mineralogista russo Lev Alexeyevich Perovsky (SEBASTIAN, 2008).

As perovskitas são óxidos mistos ternários constituídos por três diferentes elementos, com fórmula química geral  $\text{ABO}_3$ , onde A é um metal alcalino, alcalino-terroso ou lantanídeo, de maior tamanho que B, que, geralmente, é um metal de transição (MISONO, 2013; SARACCO, 1999).

Estes óxidos podem apresentar propriedades de condutividade de prótons, ferroeletricidade, piezeletricidade, supercondutividade, características piroelétricas, eletrotérmicas, ópticas, magnéticas, além de apresentarem atividade catalítica (MOURE; PEÑA, 2015).

Em uma estrutura perovskita ideal, os cátions A e B se arranjam de forma com que a soma de suas cargas seja igual à carga total dos ânions  $\text{O}^{2-}$ , a fim de se manter a neutralidade da estrutura (PEÑA; FIERRO, 2001), que pode ser das formas  $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ ,  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ , ou  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ , onde o cátion B se encontra em um sítio octaédrico, rodeado por seis ânions  $\text{O}^{2-}$  organizados na face centrada de uma estrutura cúbica, ao passo que A, de maior volume, encontra-se rodeado por 12 ânions  $\text{O}^{2-}$  e ocupa um sítio dodecaédrico (Figura 10 A) (LEVY, 2005; PEÑA; FIERRO, 2001).

De maneira alternativa, a visualização da estrutura pode ser feita com o cátion A ocupando o centro de um cubo, onde B se encontra nos vértices e o oxigênio centralizado nas arestas do cubo (Figura 10 B) (MISONO, 2013; PEÑA; FIERRO, 2001).



**Figura 10** - Estrutura ideal de uma perovskita. Esferas azuis representam o cátion A, esfera amarela o metal B e as esferas vermelhas simbolizam os oxigênios. A) visualização com o cátion B posicionado no centro do cubo; B) Visualização com o cátion A orientado no centro de um cubo. Adaptado de SANTOS; DE SILVA; PASSOS (2015).

Na estrutura ideal cúbica, a distância da ligação B-O é igual a  $a/2$ , sendo  $a$  o parâmetro de célula unitária, enquanto que a distância da ligação A-O é dado por  $a/\sqrt{2}$ , sendo, portanto, a relação com o raio iônico estabelecida como na Equação 14 (PEÑA; FIERRO, 2001).

$$(R_A + R_O) = \sqrt{2(R_B + R_O)} \quad \text{Equação 14}$$

Entretanto, verifica-se que a estrutura cúbica ideal é encontrada apenas em alguns casos ou torna-se cúbica apenas em temperaturas elevadas, logo uma medida do desvio desta estrutura ideal pode ser calculada por meio do fator de tolerância (Eq. 15) estabelecido por Goldschmidt (PEÑA; FIERRO, 2001).

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2(R_B + R_O)}} \quad \text{Equação 15}$$

Na maioria dos compostos, as distorções variam de  $0,75 < t < 1$ , ao passo que um fator de tolerância igual a 1 certifica que a estrutura encontrada do material é cúbica ideal, entretanto valores que extrapolam esse intervalo se referem a materiais que deixam de apresentar a estrutura cristalina de uma perovskita e passam para outras estruturas, tais como ilmenita, calcita e aragonita (PEÑA; FIERRO, 2001; GALASSO, 1990 apud TONIOLO, 2010).

A estrutura simples de uma perovskita pode ser modificada através da substituição parcial dos cátions A e B e por vacâncias iônicas, os quais podem provocar a existência de estruturas distorcidas, tais como ortorrômbicas, romboedra, tetragonal, monoclinica e triclinica (PEÑA; FIERRO, 2001).

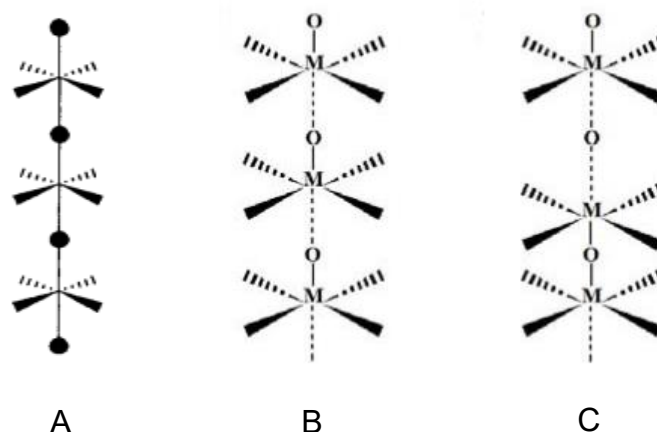
A substituição parcial dos cátions A e B pode provocar uma nova organização estrutural na perovskita  $ABO_3$ , passando a adquirir uma configuração  $A_{(1-x)}A'_xB_{(1-y)}B'_yO_3$  em que x e y correspondem ao grau de incorporação de outro cátion (PONCE; PEÑA; FIERRO, 2000).

Entretanto, essas substituições podem afetar fortemente a atividade catalítica visto que o cátion A é responsável pela estabilização de estados não usuais de oxidação do metal B, responsável pela atividade catalítica, uma vez que, em atmosfera redutora, a perovskita se decompõe e forma uma fase ativa de partícula metálica B suportada na matriz óxida  $AO_x$  (FERRI; FORNI, 1998; LIMA et al., 2006; TONIOLO, 2010).

Concomitantemente, a incorporação de outros cátions à estrutura perovskita leva à criação de defeitos estruturais (vacâncias aniônicas ou catiônicas), muitas vezes interessantes nas reações de catálise heterogênea (TONIOLO, 2010). As vacâncias aniônicas, isto é, a deficiência de oxigênio, são mais comuns em relação às vacâncias catiônicas e o excesso de oxigênio uma vez que a inserção de oxigênio na estrutura perovskita é termodinamicamente desfavorável (PEÑA; FIERRO, 2001).

Contudo, apesar do excesso de oxigênio ser termodinamicamente desfavorável, este evento pode ser possível caso existam vacâncias no sítio A, o que pode ocorrer devido ao arranjo  $BO_3$  estável, permitindo que A, coordenado a 12 oxigênios e de maior tamanho, se ausente parcialmente sem desestruturação da rede, ao passo que vacâncias no sítio B não são termodinamicamente favoráveis, pois este cátion possui grande carga e pequeno tamanho (PEÑA; FIERRO, 2001; TONIOLO, 2010).

Por outro lado, a deficiência de oxigênio em perovskitas compostas por metais 3d é descrita através de uma estrutura geral  $A_nB_nO_{3n-1}$  proposta por Anderson, Vaughey e Poeppelmeier (1993), onde as vacâncias são função do tamanho dos cátions, configuração eletrônica, número de coordenação de A e B e balanceamento de cargas na estrutura. Em conjunto, esses fatores podem provocar distorções entre as ligações  $BO_6$  (Figura 11) (ANDERSON; VAUGHEY; POEPPELMEIER, 1993; BURDETT; KULKARNI, 1988).



**Figura 11** - Representação de distorções da ligação ideal de  $BO_6$ . A) representa uma estrutura perovskita sem distorções; B) Ligações Metal-Oxigênio curtas; C) Ligações Metal-Oxigênio alongadas. M simboliza o metal. Adaptado de BURDETT; KULKARNI (1988).

Segundo BURDETT e KULKARNI (1988), muitas dessas distorções da estrutura cúbica são provocadas por estiramentos e contrações das ligações Metal-Oxigênio, tais como observadas na Figura 11.

A Figura 11 - B representa ligações Metal-Oxigênio-Metal mais curtas, ou seja, ligações contraídas, o que possibilita uma maior interação e conseqüentemente, uma ligação de maior intensidade entre os átomos, fazendo com que ocorra uma menor redutibilidade dos oxigênios, enquanto que, na Figura 11 - C, observam-se ligações M-O-M alongadas, supostamente ligações mais facilmente rompidas durante o processo de redução, produzindo materiais com vacâncias de oxigênio (BURDETT; KULKARNI, 1988).

Ligações M-O fracas são responsáveis pela ocorrência de ânions  $O_2^-$ ,  $O^-$  e  $O^{2-}$ , que possuem reatividade e alta atividade oxidativa, possibilitando a mobilidade até a superfície do óxido, podendo ocasionar a incorporação desses ânions na molécula reagente gasosa ou a exposição dos cátions responsáveis pela atividade catalítica, resultando em uma forte adsorção das moléculas reagentes (SCHMAL, 2011; SOKOLOVSKII, 1990).

Este mecanismo de oxidação envolvendo o oxigênio proveniente da rede cristalina é descrito pelo modelo de Mars-van-Krevelen, que considera a superfície como uma parte ativa na reação, podendo ocorrer por dois caminhos: 1a e 1b, descritos na Figura 12 (HERBSCHLEB, 2011; SCHMAL, 2011).

A reação 1a demonstra uma ligação entre o reagente gasoso e a superfície catalítica, formando uma camada gasosa na superfície do metal, já a reação 1b

caracteriza a reação direta do reagente gasoso com os ânions presentes na superfície (HERBSCHLEB, 2011).

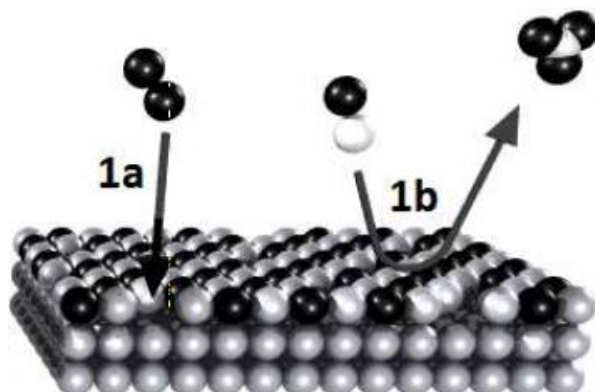


Figura 12 - Modelo de Mars-van-Krevelen. Fonte: HERBSCHLEB (2011).

A possibilidade de reação da fase gasosa com a superfície do catalisador, assim como a capacidade de estocagem e desprendimento de oxigênio podem promover a remoção do carbono sólido formado pelas reações de reforma do metano, como por exemplo a reação de reforma a seco (Figura 13) (LIMA et al., 2006; RABELO-NETO et al., 2018).

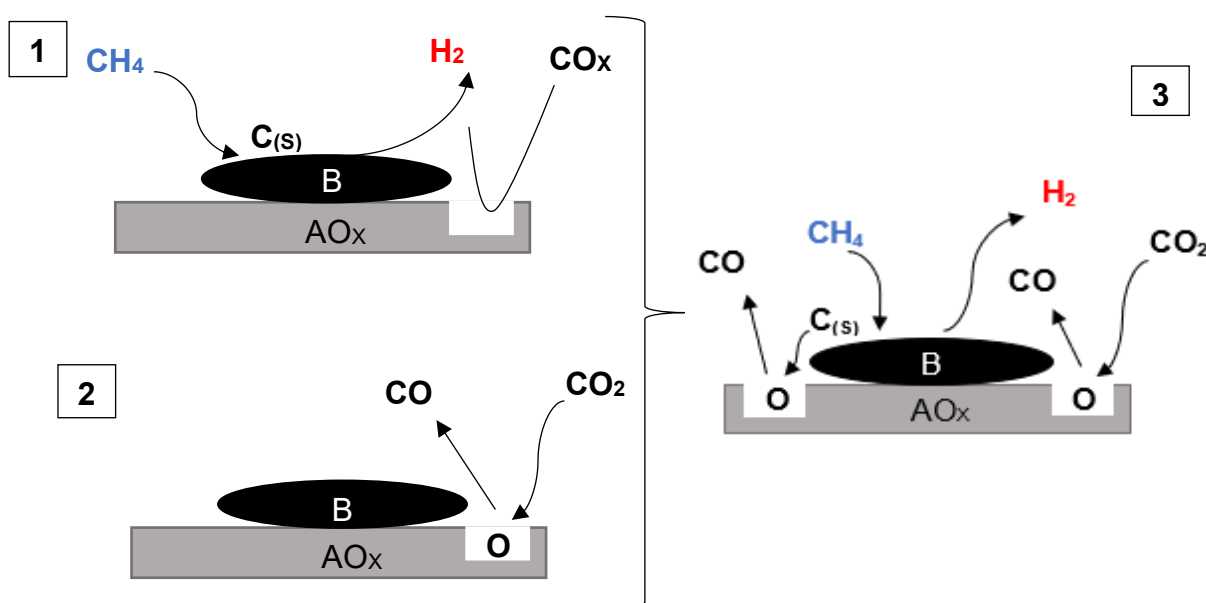


Figura 13 - Esquema de reforma a seco do metano. 1: decomposição do metano na partícula metálica gerando vacâncias de oxigênio e carbono sólido; 2: adsorção de  $\text{CO}_2$  no suporte e dissociação na interface metal-suporte; 3: desprendimento de oxigênio do suporte para reação com carbono sólido formando  $\text{CO}$ ; estocagem de oxigênio produzindo a molécula de  $\text{CO}$ . Adaptado de RABELO-NETO et al. (2018).

Outro fator que influencia a formação e remoção de carbono sólido na superfície do catalisador é o tamanho das partículas metálicas B e a sua dispersão

sobre o suporte  $AO_x$  após o processo de redução da perovskita  $ABO_3$ , ou seja, a formação de partículas pequenas na escala de nanômetros e sua alta dispersão desfavorecem termodinamicamente a formação de carbono e levam a uma maior estabilidade e atividade catalítica (BELL, 2003; ECHCHAHED; KALIAGUINE; ALAMDARI, 2006; VALDERRAMA et al., 2018).

### 3.10. PEROVSKITAS $LaNiO_3$

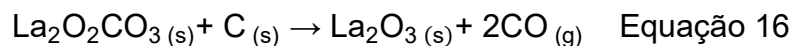
Dentre os metais não nobres, os metais de transição Mn (manganês), Co (cobalto), Fe (ferro) e Ni (níquel) se destacam na catálise heterogênea devido ao seu baixo custo e alta atividade catalítica nas reações envolvendo o metano (VALDERRAMA et al., 2018). Em especial, o níquel (Ni) vem sendo extensivamente estudado, pois, dentre os metais empregados, este apresenta maior atividade catalítica, melhores propriedades redox e baixo custo (DU et al., 2012; MCCARTY; WISE, 1990; SCHMAL, 2011).

No entanto, a formação de carbono e a sinterização nos catalisadores à base de níquel ainda são problemas encontrados nas reformas do metano, entretanto, como uma forma de superar esses problemas, diversos suportes vêm sendo empregados para aumentar a dispersão e estabilidade térmica das espécies ativas de níquel (ZHANG et al., 2018).

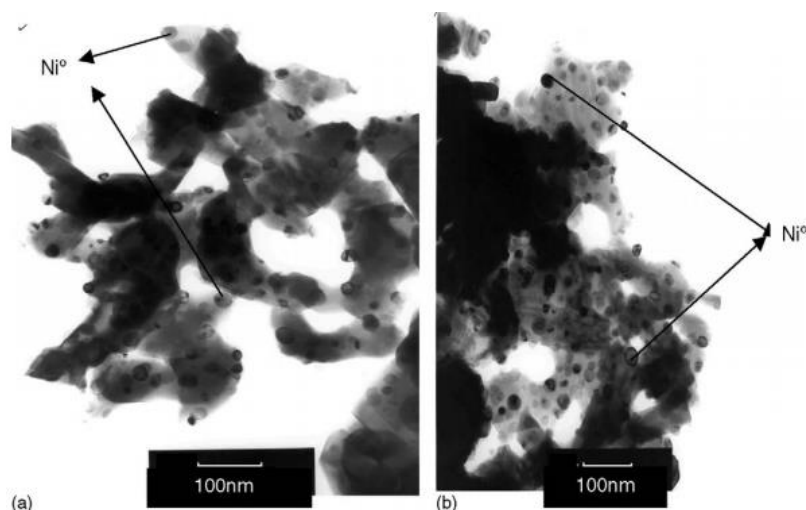
Perovskitas  $LaNiO_3$  vêm sendo amplamente estudadas nas reações de reforma do metano, tais como reforma a seco, autotérmica e reação de oxidação parcial do metano (LI et al., 2017; VELLA et al., 2011; ZHANG et al., 2018). Em atmosfera redutora, esses materiais se decompõem parcialmente em diferentes etapas de redução com sucessivas mudanças em sua estrutura (BATIOT-DUPEYRAT et al., 2003). Essas mudanças provocam a formação de partículas metálicas  $Ni^0$  suportadas em  $La_2O_3$ , formando um material  $Ni^0/La_2O_3$  (BATIOT-DUPEYRAT et al., 2003). O suporte óxido  $La_2O_3$  pode modificar as propriedades e os comportamentos catalíticos das espécies de níquel já que a atividade catalítica de uma perovskita depende das propriedades tanto da partícula metálica ativa quanto do suporte (LI et al., 2017).

Na presença de gás carbônico, suportes  $La_2O_3$  tendem a adsorver o  $CO_2$  para formar espécies  $La_2O_2CO_3$  (Eq. 16), que podem interagir com o carbono sólido depositado na partícula ativa ( $Ni^0$ ) produzindo CO e regenerando  $La_2O_3$ , estabilizando

eletronicamente as partículas de níquel, restabelecendo sua atividade catalítica, dificultando sua sinterização e inibindo a formação de carbono, além de oferecer maior desempenho catalítico nas reações de reforma do metano (FATSIKOSTAS; KONNDARIDES; VERYKIOS, 2002; GALLEGO et al., 2008; TSIPOURIARI; VERYKIOS, 1999, 2001; VALDERRAMA et al., 2018; VERYKIOS, 2003a).



Batiot-Dupeyrat et al. (2005) demonstraram que perovskitas  $\text{LaNiO}_3$ , precursoras de  $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ , promovem uma alta atividade e estabilidade catalítica, além de gerar partículas metálicas ativas na dimensão de nanômetros altamente dispersas sobre o suporte mesmo sem processo de redução inicial com  $\text{H}_2$  (Figura 14).



**Figura 14** - Imagem de microscópio eletrônico de transmissão. a)  $\text{LaNiO}_3$  reduzido antes da reação de reforma do metano; b)  $\text{LaNiO}_3$  sem redução inicial. Adaptado de BATIOT-DUPEYRAT et al. (2005).

Apesar de perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  apresentarem-se vantajosas, suas propriedades catalíticas vêm sendo aprimoradas por meio da substituição parcial dos cátions A e B nessa estrutura por outros como estrôncio (Sr) e cério (Ce) (ZHANG-STEENWINKEL; BECKERS; BLIEK, 2002).

### 3.11. PEROVSKITAS $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$

Substituições parciais em uma perovskita podem ocorrer sem grandes modificações na estrutura cristalina, produzindo uma perovskita parcialmente substituída  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$  ou  $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$  (PONCE; PEÑA; FIERRO, 2000).

Muitos estudos vêm sendo feitos em relação à substituição parcial do cátion A em perovskitas  $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{NiO}_3$  a fim de aumentar a atividade catalítica deste material empregando-se metais de diferentes valências, tais como  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  (KIRCHNEROVA; ALIFANTI; DELMON, 2002; YANG et al., 2015a).

Substituições parciais  $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$  podem promover a mobilidade de oxigênio na estrutura do catalisador durante as reações de reforma do metano visto que o oxigênio desempenha um importante papel nestas reações (KIRCHNEROVA; ALIFANTI; DELMON, 2002; VALDERRAMA et al., 2005).

A substituição parcial de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  na estrutura  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  diminui o estado de oxidação do Ni, favorecendo sua redução e facilitando a mobilidade de oxigênio para a superfície do sólido. Adicionalmente, baixos teores de Sr suprimem a deposição de carbono sólido e teores elevados favorecem maiores deposições. Além disso, perovskitas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  promovem uma melhora na estabilidade e atividade catalítica em comparação à  $\text{LaNiO}_3$ , devido à formação de fases  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e  $\text{SrCO}_3$  e de partículas de níquel metálico altamente dispersas (LIMA et al. 2006, PICHAS et al., 2010; PONCE; PEÑA; FIERRO, 2000; RIDA et al., 2006; VALDERRAMA et al., 2005).

Já as substituições parciais de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Ce}^{4+}$  se baseiam na capacidade do cério em estabilizar íons  $\text{O}^{2-}$  na superfície do catalisador, deixando-os disponíveis para as reações de reforma do metano, sendo possível a formação de vacâncias aniônicas, que podem induzir a presença de sítios ativos onde pode ocorrer a adsorção de compostos da fase gasosa, interferindo na reatividade do oxigênio da rede cristalina da perovskita (FERRI; FORNI, 1998; FORNI et al., 1996; TABATA; MATSUMOTO; MISONO, 1987).

De acordo com LIMA et al. (2006), a incorporação de cério promove a inibição de carbono na superfície do catalisador e leva a um máximo na atividade catalítica quando a substituição de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Ce}^{4+}$  é de 5%, visto que há a formação de partículas metálicas ativas altamente dispersas sobre o suporte e aumento da estabilidade térmica da perovskita.



Neste contexto, este trabalho de conclusão de curso emerge com o intuito de sintetizar, caracterizar e avaliar cataliticamente as perovskitas  $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$  ( $x=0$  e  $0,05$ ). As amostras serão sintetizadas pelo método de Pechini adaptado e seu desempenho catalítico será avaliado no que se refere à seletividade e atividade na reação de tri-reforma do metano.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. SÍNTESE DAS PEROVSKITAS $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$

A síntese dos óxidos mistos do tipo perovskita foi realizada por meio do método de Pechini adaptado, também conhecido como método dos precursores poliméricos ou rota do complexo polimerizável.

Foram preparadas soluções aquosas dos nitratos dos metais (Tabela 2), que posteriormente foram misturadas à temperatura ambiente de forma a se obter a proporção estequiométrica requerida para cada amostra, sejam elas  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$  ou  $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$ .

A Tabela 2 apresenta as principais especificações dos reagentes utilizados na síntese das perovskitas em estudo.

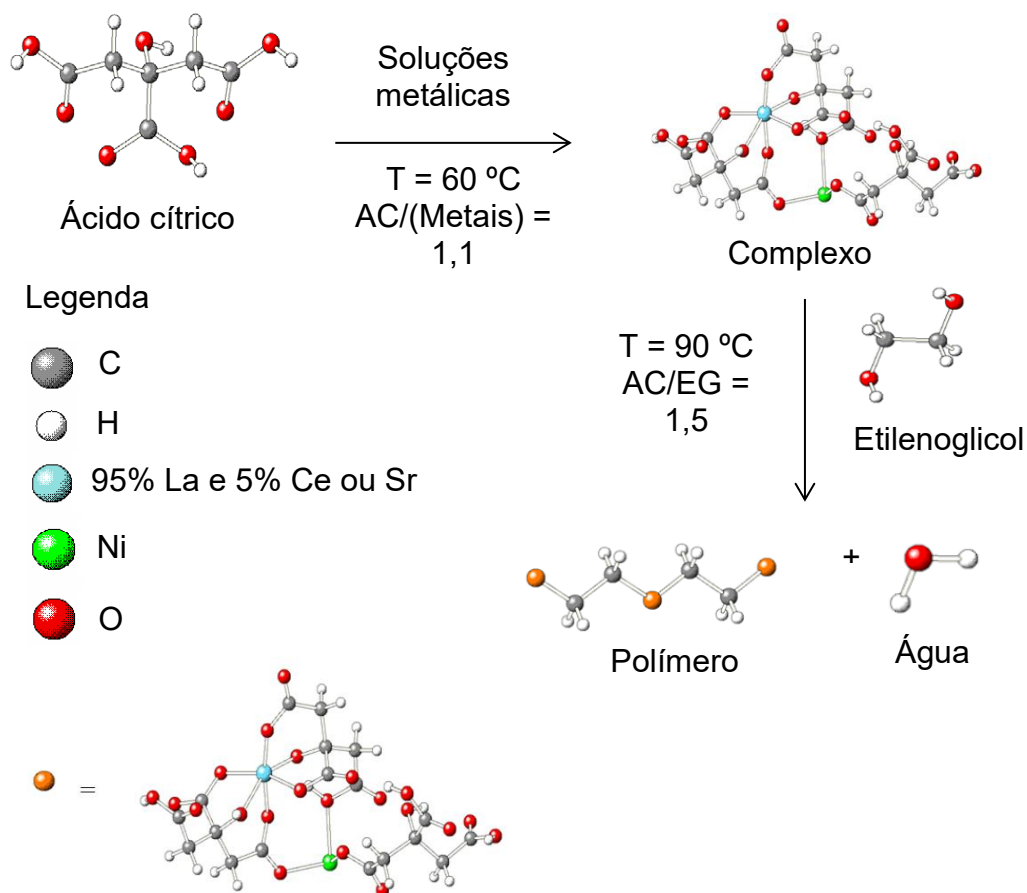
**Tabela 2** - Reagentes utilizados na síntese das perovskitas  $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$ .

Reagente	Fórmula	Origem	Pureza (%)	Massa molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ )
Nitrato de Níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	97	211,63
Nitrato de Lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Neon	96	433,02
Nitrato de Cério	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Neon	99	434,22
Nitrato de Estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Dinâmica	99	290,81
Ácido cítrico (A.C.)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dinâmica	99	210,14
Etilenoglicol (EG)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Proquímios	98	404,00

Fonte: autor.

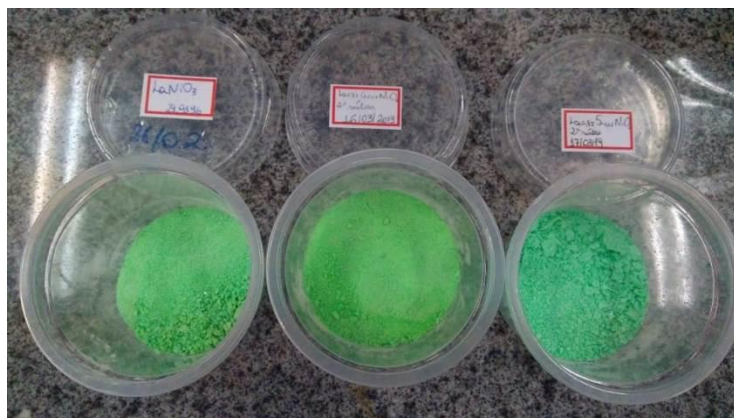
Em seguida, uma solução  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido cítrico (AC) foi adicionada à mistura, sob vigorosa agitação, de modo a se obter a razão molar AC/Metais de 1,1. Um excesso de 10% de AC foi usado a fim de que ocorresse a completa complexação dos cátions metálicos. A mistura, então, foi aquecida a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  e permaneceu, sob constante agitação, por 30 min.

Após o tempo decorrido, foi adicionado, à mistura, o etilenoglicol (EG) de maneira a se obter uma razão AC/EG de 1,5. A temperatura foi elevada a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  e mantida até que a reação de poliesterificação entre o complexo metálico e o EG ocorresse. Como produto desta reação, obteve-se a resina polimérica e água. A Figura 15 representa a reação de polimerização pelo método de Pechini adaptado.



**Figura 15** - Esquema reacional da síntese dos polímeros precursores das perovskitas  $La_{1-x}(Ce, Sr)_xNiO_{3-\delta}$ . Adaptado de MELO (2007).

Os polímeros formados foram secos em estufa a  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 16 horas para que a água proveniente da reação de poliesterificação fosse eliminada, assim como a água livre presente em sua estrutura. Posteriormente à secagem, as resinas poliméricas foram maceradas em gral e pistilo e, então, submetidas a dois processos de calcinação.



**Figura 16** - Resinas poliméricas precursoras dos óxidos do tipo perovskita  $LaNiO_3$ ,  $La_{0,95}Ce_{0,05}NiO_3$  e  $La_{0,95}Sr_{0,05}NiO_3$ , respectivamente, da esquerda para a direita.

O primeiro processo consistiu em calcinação em rampa de aquecimento de  $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  e permanência por 30 min; após o tempo decorrido, aquecimento a  $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  com permanência de 300 min. O segundo processo de calcinação é constituído de pré-calcinação do material precursor com rampa de aquecimento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e permanência de 120 min, e então resfriamento até temperatura ambiente seguida de calcinação com rampa de  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  e permanência de 300 min.

## **4.2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO**

### **4.2.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)**

O comportamento térmico dos materiais precursores (resinas poliméricas) foi analisado por meio da técnica de ATG em equipamento SDTQ600 localizado na Central de Análises, UTFPR - *Campus* Pato Branco. As análises foram conduzidas em cadinho de alumina como amostra de referência, sendo que as amostras foram submetidas a uma programação de temperatura de 30 a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  à taxa de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em vazão de ar sintético de  $100\text{ mL min}^{-1}$ .

### **4.2.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)**

A técnica de FRX foi utilizada na determinação da composição química global das perovskitas sintetizadas. Os resultados obtidos foram comparados com o grau de incorporação nominal de  $x$  de acordo com a fórmula química  $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$ . As amostras foram analisadas na forma de pastilhas em equipamento Rigaku ZSX Primus II no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

### **4.2.3. PROPRIEDADES TEXTURAS**

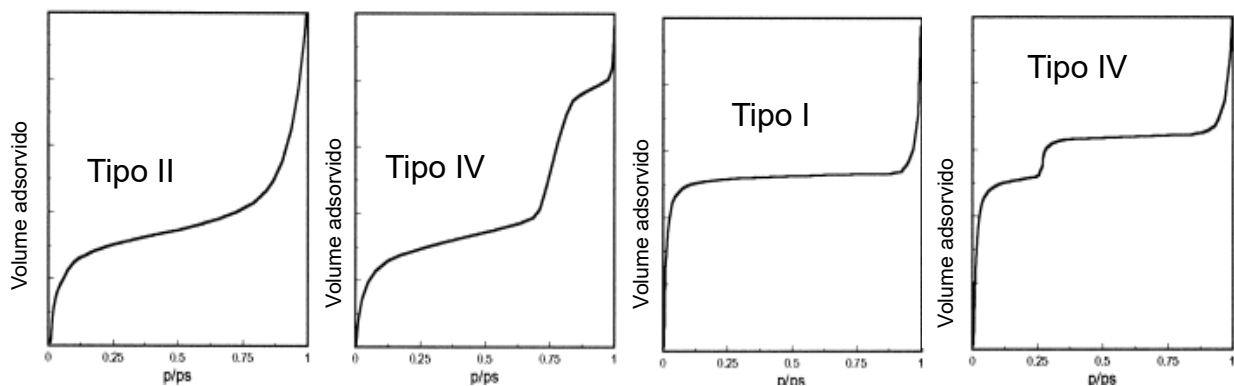
A caracterização das propriedades texturais, que consiste na determinação da área superficial específica, tamanho e volume do poro, foi realizada por meio da fisissorção de  $\text{N}_2$  a  $77\text{ K}$  na superfície do material (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

A porosidade de um material pode variar de acordo com seu tamanho:

- i. Microporos (diâmetro  $<20 \text{ \AA}$ );
- ii. Mesoporos ( $20 \text{ \AA} < \text{diâmetro} <150 \text{ \AA}$ );
- iii. Macroporos (diâmetro  $>50 \text{ \AA}$ )

onde o tamanho do poro do material molda o formato da isoterma obtida através da adsorção/dessorção do adsorvato, as quais podem ser classificadas em seis tipos de acordo com a interação entre a superfície, adsorvato e a porosidade do material (LEOFANTI et al., 1998; SING et al. (1985) *apud* RAMIREZ; ESCOTE; FONSECA, 2014). (LEOFANTI et al., 1998).

De acordo com a IUPAC, seis isotermas são atribuídas a esse método, entretanto apenas quatro delas são específicas para fisissorção de  $N_2$  (Figura 17) (RAMIREZ; ESCOTE; FONSECA, 2014).

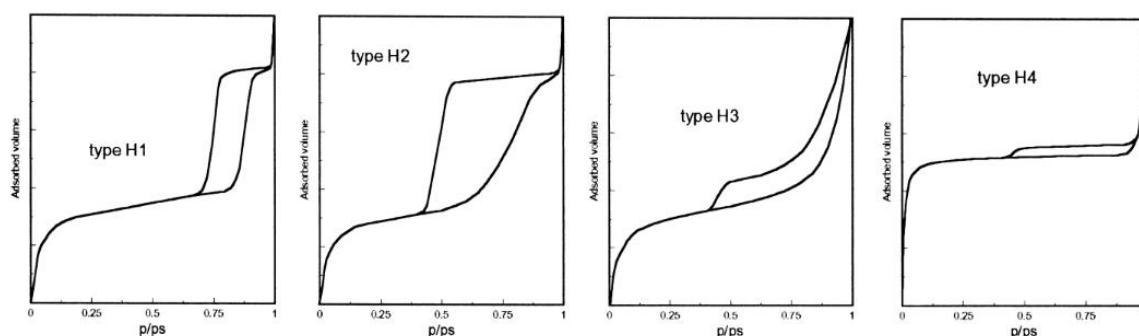


**Figura 17** - Tipos de isotermas oriundas da fisissorção de  $N_2$ . Adaptado de LEOFANTI et al. (1998).

Cada tipo de isoterma está ligado a um determinado mecanismo de fisissorção. Isotermas do Tipo II são características de macroporos ou pouco porosos, onde há formação de múltiplas camadas de moléculas do adsorvato na superfície do sólido, apresentando interação forte entre adsorvente e adsorvato. Já a isoterma do Tipo IV é característica de mesoporos, que representam a adsorção em multicamada e condensação capilar (LEOFANTI et al., 1998; SCHMAL, 2011).

A isoterma do Tipo I representa materiais microporosos, onde há forte interação entre adsorvente e adsorvato, já isotermas do Tipo VI são indicativas de um sólido não poroso com uma superfície quase uniforme (LEOFANTI et al., 1998; SCHMAL, 2011).

Ao alcançar a saturação dos poros do sólido, inicia-se o processo de evaporação no seu interior. Teoricamente, essa evaporação deveria ser exatamente o oposto da adsorção, entretanto alguns materiais apresentam a evaporação em menores pressões do que na condensação, ocasionando um comportamento histerético, o qual é função do tipo de poro do material e, segundo a IUPAC, possui 4 formatos principais (Figura 18) (LEOFANTI et al., 1998; RAMIREZ; ESCOTE; FONSECA, 2014).



**Figura 18** - Tipos de histereses. Adaptado de LEOFANTI et al. (1998).

Histereses dos tipos H1 e H2 são características de sólidos que possuem poros constituídos por partículas atravessadas por canais quase cilíndricos ou compostos por aglomerados não consolidados de partículas esféricas. No caso de H1, os poros são de tamanhos uniformes, enquanto que H2 é típico de poros de tamanho ou tipo não uniforme. Já H3 e H4 são característicos de sólidos que consistem de agregados ou aglomerados de partículas, cujos poros apresentam-se na forma de placas ou fendas de tamanho uniforme (tipo H4) ou não uniformes (tipo H3) (LEOFANTI et al., 1998).

As análises de fisissorção de N<sub>2</sub> foram efetuadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em aparelho Micromeritics® Tristar II 3020.

#### **4.2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (MEV-EDS)**

A morfologia das estruturas das perovskitas foi analisada por MEV e a distribuição espacial dos elementos La, Ce, Sr, Ni e O nas amostras foi investigada empregando-se MEV com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS). As

análises foram realizadas em equipamento *Hitachi*, modelo *TM3000* na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Ponta Grossa.

#### **4.2.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)**

As estruturas cristalinas das perovskitas sintetizadas foram identificadas por meio da técnica de DRX em aparelho Rigaku Mini Flex 600 empregando-se radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) instalado na Central de Análises, UTFPR- *Campus* Pato Branco. Os padrões de difração obtidos foram comparados com o banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) para indexação das fases.

#### **4.2.6. REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)**

A técnica de TPR permite a determinação do perfil de redução à temperatura programada dos óxidos  $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$ , ( $x = 0$  e  $0,05$ ) a fim de se verificar a redutibilidade do material precursor até a formação da fase ativa  $\text{Ni}^0$  suportado.

As análises foram conduzidas com aproximadamente 150 mg de amostra em reator de quartzo aquecido por forno com controle de temperatura. As perovskitas inicialmente foram secas a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  sob vazão de  $30 \text{ mL min}^{-1}$  de argônio (Ar) por 1 h à taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Após o resfriamento, as estruturas perovskitas foram reduzidas por meio de aquecimento da temperatura ambiente a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  à taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  sob vazão de  $30 \text{ mL min}^{-1}$  de mistura 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , permanecendo na temperatura final por 1 h. O consumo de  $\text{H}_2$  foi monitorado por meio de um detector de condutividade térmica (TCD).

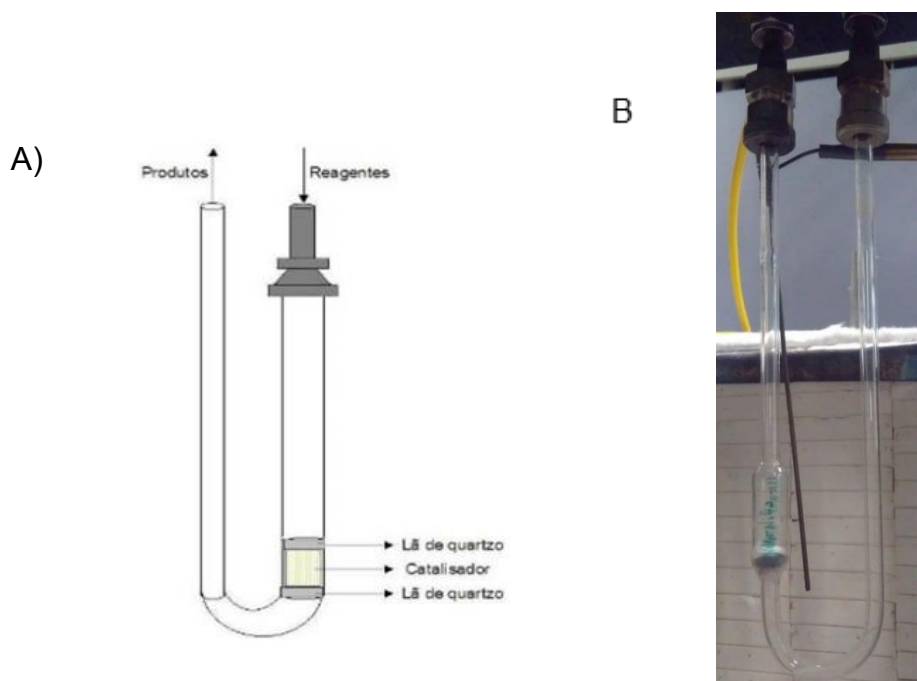
### **4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA**

A avaliação catalítica consistiu na análise do desempenho dos óxidos do tipo perovskita  $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$ , ( $x = 0$  e  $0,05$ ) na reação de tri-reforma do metano.

O reator em que a avaliação catalítica foi realizada é constituído de um tubo em formato de U de quartzo com fluxo descendente dos insumos gasosos, com diâmetro interno de 12 mm e comprimento de 250 mm (Figura 19).

O reator foi posicionado no interior de um forno resistivo, sendo que os catalisadores foram posicionados entre duas camadas de lã de quartzo. A temperatura reacional foi determinada por um termopar instalado na altura do leito catalítico e controlada por um controlador do tipo PID. Todos os testes foram realizados à pressão atmosférica, empregando-se 80 mg de amostra e 20 mg de diluente inerte (carbeto de

silício). Anteriormente aos testes catalíticos, os catalisadores foram reduzidos com vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> puro à taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. A temperatura final de redução das perovskitas foi determinada através dos perfis de TPR.



**Figura 19** – A) Esquema de reator utilizado na avaliação catalítica. Adaptado de RODRIGUES (2009) apud BRACKMANN (2012). B) Reator de quartzo utilizado nas reações de reforma de metano na unidade de testes catalíticos da USP.

Após a redução, a temperatura foi ajustada para o início da reação sob vazão dos gases reagentes. Os testes foram conduzidos a 750 °C, permanecendo nesta condição por outras 2 h. As proporções molares entre os reagentes de entrada foram CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:Ar = 1:0,5:0,5:0,25:0,75, com uma vazão total de 300 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> em pressão atmosférica e velocidade espacial mássica horária (WSHV) de 180.000 cm<sup>3</sup>(g h)<sup>-1</sup>. Os gases de exaustão foram analisados por cromatógrafo gasoso Perkin Elmer Clarus 500 equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna capilar (Carboxen 1010) com Ar como gás de arraste. Os principais produtos identificados foram H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, etano e eteno.

A Figura 20 demonstra a unidade de testes catalíticos no Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo (USP) onde foram realizadas as reações de Tri-reforma do metano.





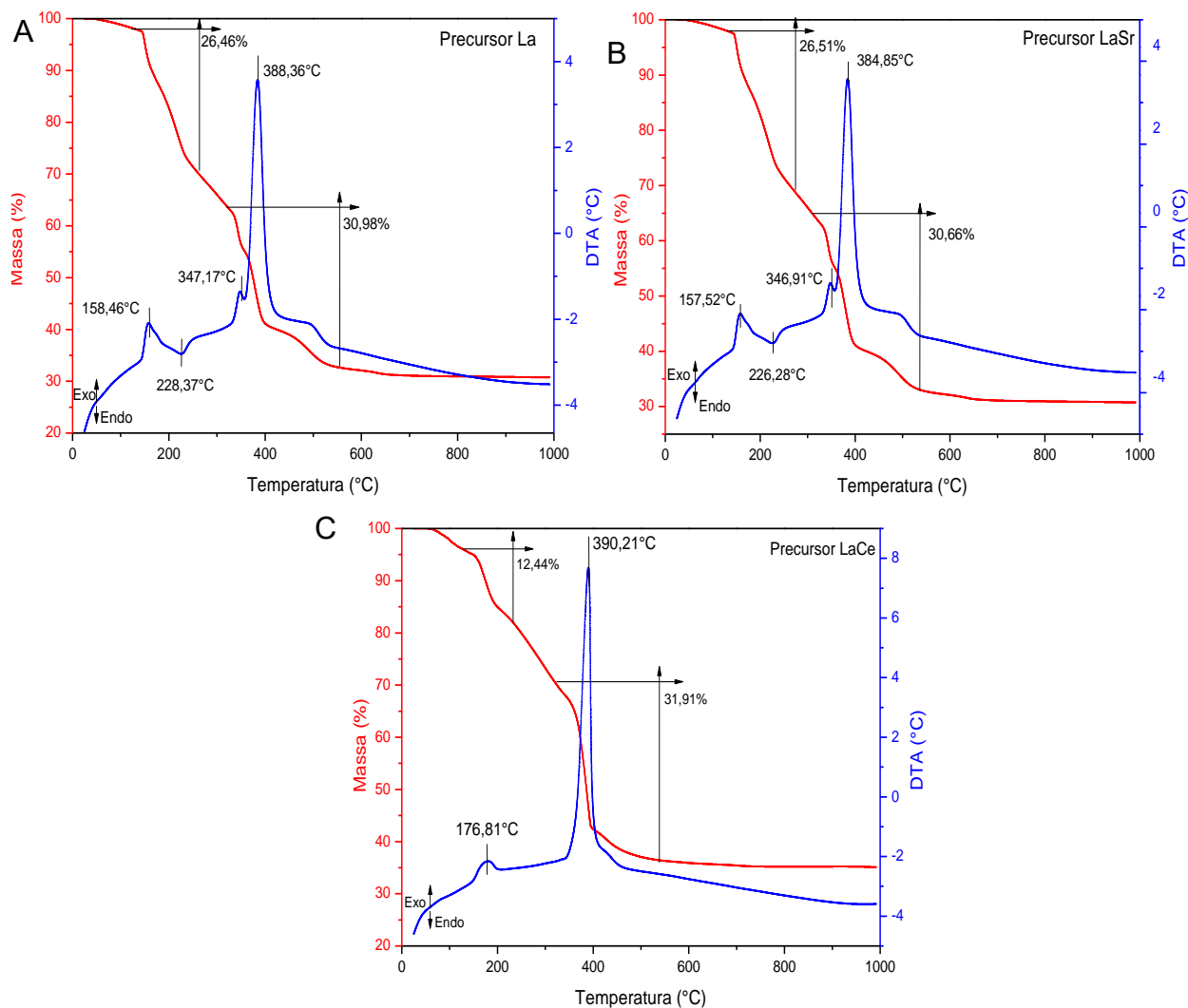
**Figura 20** - Unidade de testes catalíticos onde as reações de tri-reforma foram conduzidas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

#### 5.1.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

Os perfis de decomposição dos precursores poliméricos das amostras  $\text{LaNiO}_3$  (La),  $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$  (LaSr) e  $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$  (LaCe) obtidos através da técnica de ATG são ilustrados na Figura 21.



**Figura 21** - Análise termogravimétrica dos precursores poliméricos das amostras A -  $\text{LaNiO}_3$ , B -  $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$  e C -  $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$  sintetizadas pelo método de Pechini adaptado.

Verifica-se que o perfil de decomposição das amostras é semelhante para todos os precursores, apresentando duas principais regiões de perda de massa e, conseqüentemente, duas regiões características na curva de DTA, sendo essas regiões com perdas de massa aproximadas variando entre 12,44% a 25,61% e 30,66% a 31,91%, respectivamente.

Entretanto, observa-se que, para as amostras  $\text{LaNiO}_3$  (Figura 21– A) e  $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$  (Figura 21 – B), a primeira variação de perda de massa foi muito próxima e maior que a variação obtida para  $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$  (Figura 21– C), o que está associado aos pequenos eventos de DTA verificados nesta região.

O primeiro evento DTA de caráter levemente exotérmico, ocorrido nas três amostras em temperaturas relativamente baixas, entre 157,72 °C e 176,81 °C, está relacionado à decomposição, eliminação e oxidação de componentes voláteis orgânicos oriundos da etapa de síntese destes materiais (FJELLVÅG et al., 1995; KRUPICKA; RELLER; WEIDENKAFF, 2002; LEE; WON; SHIM, 2003; POPA, 2002).

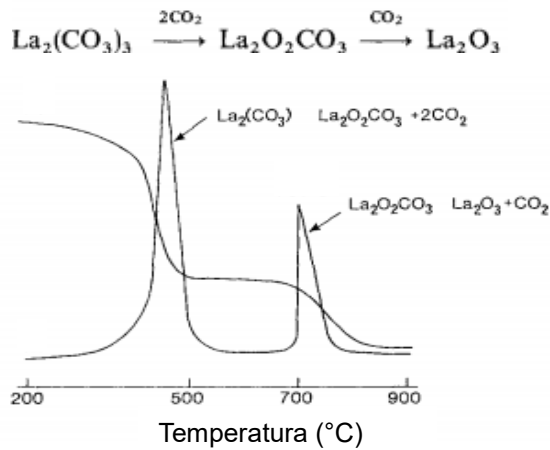
Já o evento DTA levemente endotérmico ocorrido na amostra pura e na parcialmente substituída por estrôncio na região de 220 °C, está relacionado à desidratação ocasionada pelo aumento da temperatura, levando a crer que estas amostras possuíam maior grau de hidratação, ocasionando processos de decomposição mais acentuados e conseqüentemente maiores perdas de massa durante a análise de ATG (POPA, 2002).

A segunda grande região de perda de massa apresentou-se próxima para todas as amostras obtidas (30%). Observa-se, pela curva de DTA, um evento extremamente exotérmico na região de 400 °C, que está associado ao processo de decomposição ou oxidação da parcela orgânica do polímero precursor (DURÁN et al., 2001).

Segundo o mecanismo descrito por FJELLVÅG et al. (1995) e FOGER, HOANG & TURNEY (1992), a decomposição da matéria orgânica acontece em duas etapas principais de perda de massa entre temperaturas de 400 e 700 °C, seguida da formação do óxido final através de compostos intermediários de lantânio.

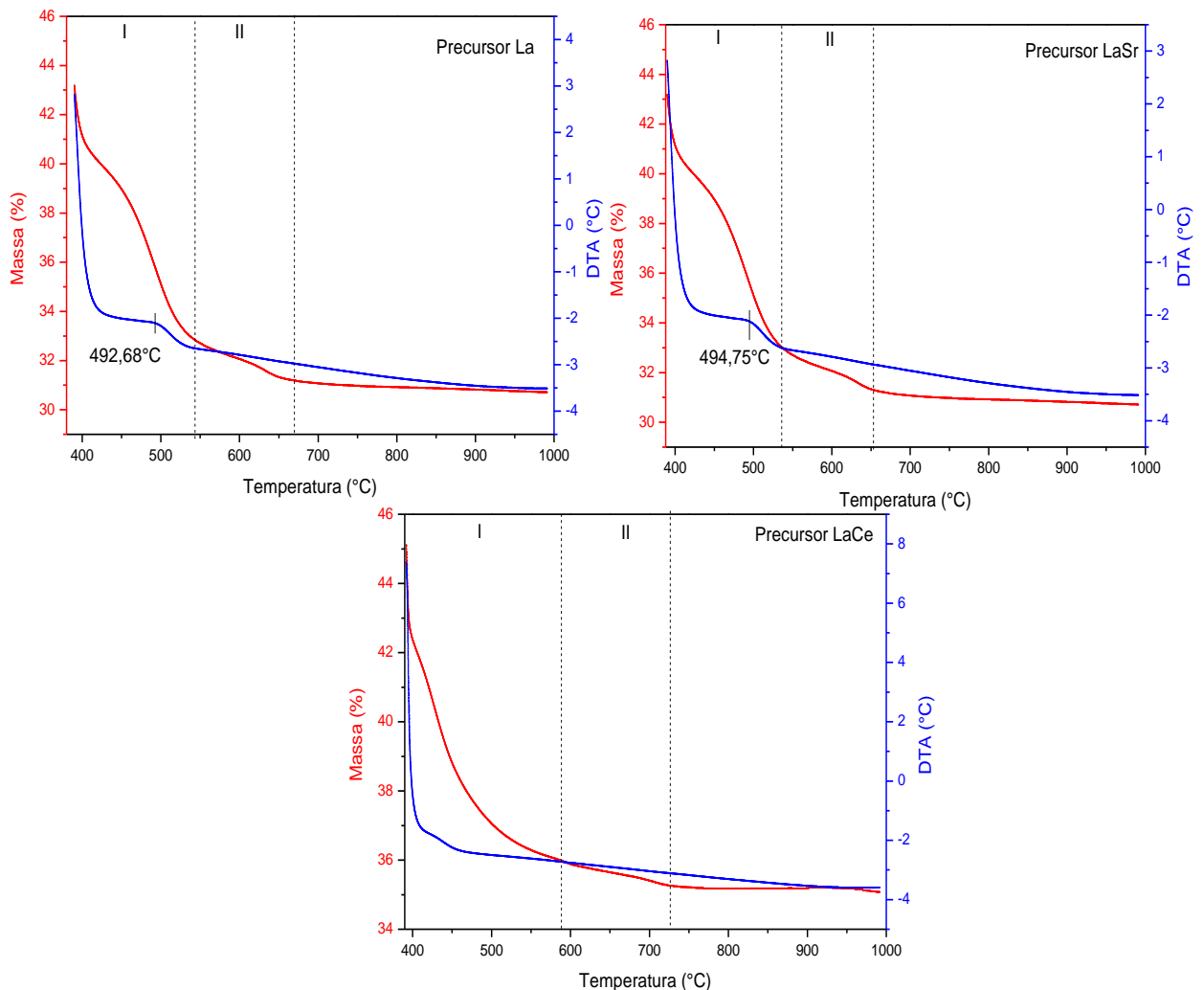
Primeiramente, o polímero precursor La-(Ce ou Sr)-Ni é convertido em fases intermediárias de baixa cristalinidade de NiO e  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ , provocando um evento extremamente exotérmico na região de 450 °C (Figura 22), seguido de sua decomposição parcial para formação de oxicarbonato de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) e  $\text{CO}_2$ .

No segundo passo da decomposição, região que pode variar entre 650 a 750 °C, o oxicarbonato formado é convertido em  $\text{CO}_2$  e óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), sendo insumo para reação com o NiO presente e a conseqüente formação de óxidos ternários (DURÁN et al., 2001; FJELLVÅG et al., 1995; KRUPICKA; RELLER; WEIDENKAFF, 2002).



**Figura 22** - Análise Termogravimétrica de  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ . Adaptado de: FOGER; HOANG; TURNEY (1992).

Comparando-se o mecanismo proposto com os perfis TG-DTA obtidos neste trabalho, na região do início da decomposição das fases intermediárias de lantânio (400 °C) até 1000 °C (Figura 23), verifica-se certa similaridade entre as regiões de perda de massa.



**Figura 23** - Ampliação de possíveis regiões de decomposição de fases intermediárias de lantânio.

Observam-se duas regiões parcialmente definidas: a primeira (Região I) próxima a 490 °C, assim como sugerido por FOGER, HOANG & TURNEY (1992), pode ser verificada nos perfis dos precursores catalíticos de La e LaSr, juntamente com um evento exotérmico, que, possivelmente estão relacionados à decomposição de carbonato de lantânio a oxicarbonato e liberação de gás carbônico (KRUPICKA; RELLER; WEIDENKAFF, 2002).

Entretanto, este evento não é evidenciado para LaCe, o que pode significar que, neste precursor, a formação de fases  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  não é tão expressiva devido à incorporação de  $\text{Ce}^{4+}$  e a sua baixa capacidade de ser carbonatado (LIMA et al., 2006), induzindo a uma conversão direta em óxido simples de lantânio e níquel (perda de massa entre 600 e 700 °C).

A Região II pode ser observada em todos os precursores catalíticos obtidos e encontra-se entre 550 e 750 °C. Esta região está correlacionada ao rearranjo do sistema cristalino entre  $\text{La}_2\text{O}_3$  e NiO gerando, como produto, óxidos ternários do tipo perovskita (FJELLVÅG et al., 1995).

Em temperaturas superiores a 800 °C, não é evidenciado nenhum evento de decomposição ou transformações de fases, caracterizando a formação de produtos inorgânicos estáveis.

Visto que as amostras foram calcinadas sob dois programas de temperaturas diferentes, essas foram codificadas de acordo com a temperatura final empregada, sendo os códigos das amostras mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Codificação das amostras após calcinação sob dois programas de temperatura diferentes

Amostra	Código da amostra
LaNiO <sub>3</sub> – 700 °C	La7
La <sub>0,95</sub> Ce <sub>0,05</sub> NiO <sub>3</sub> – 700 °C	LaCe7
La <sub>0,95</sub> Sr <sub>0,05</sub> NiO <sub>3</sub> – 700 °C	LaSr7
LaNiO <sub>3</sub> – 800 °C	La8
La <sub>0,95</sub> Ce <sub>0,05</sub> NiO <sub>3</sub> – 800 °C	LaCe8
La <sub>0,95</sub> Sr <sub>0,05</sub> NiO <sub>3</sub> – 800 °C	LaSr8

Fonte: autor.

### 5.1.2. FLUORÊSCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Os teores de lantânio, níquel, cério e estrôncio dos óxidos do tipo perovskita obtidos pelo método de Pechini adaptado foram determinados pela técnica de FRX e seus resultados são mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Composição química dos catalisadores calcinados a 700 e 800 °C.

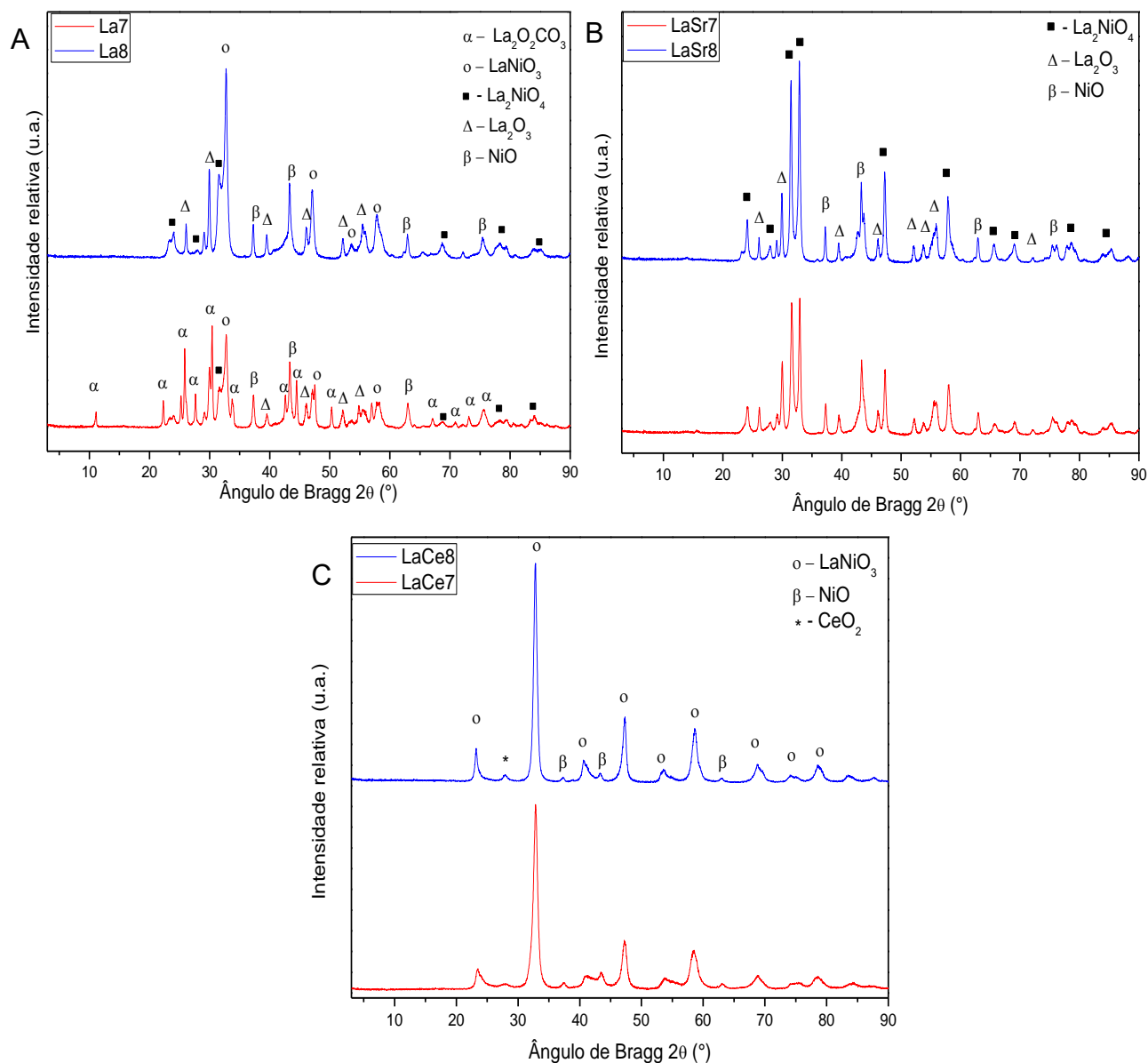
Amostras La <sub>1-x</sub> (Ce, Sr) <sub>x</sub> NiO <sub>3</sub>	Teor real dos metais (base molar)							
	La		Sr		Ce		Ni	
	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real
La7	1	0,96	-	-	-	-	1	1
La8	1	1,04	-	-	-	-	1	1
LaSr7	0,95	0,98	0,05	0,048	-	-	1	1
LaSr8	0,95	1,08	0,05	0,049	-	-	1	1
LaCe7	0,95	0,93	-	-	0,05	0,051	1	1
LaCe8	0,95	0,94	-	-	0,05	0,055	1	1

Fonte: autor.

Observando-se a Tabela 4, verifica-se que os teores encontrados para La, Ni, Ce e Sr estão muito próximos do valor teórico pretendido, indicando que o método de Pechini adaptado realmente leva à obtenção de materiais que satisfaçam a estequiometria pré-definida, como indicado por COSTA et al. (2007).

### 5.2.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas das amostras obtidas pelo método de Pechini adaptado e posteriormente calcinadas a 700 ou a 800 °C são ilustrados na Figura 24, assim como as suas respectivas fases cristalinas.



**Figura 24** - Difratogramas dos catalisadores sintetizados pelo método de Pechini adaptado e calcinados em dois programas de temperatura diferentes. A – catalisadores La7 e La8; B - catalisadores LaSr7 e LaSr8; C - catalisadores LaCe7 e LaCe8.

A Figura 24– A mostra os difratogramas dos catalisadores La7 e La8. Observa-se grande distinção entre os padrões de difração obtidos para estes materiais. Primeiramente, a 700 °C, ocorre a formação de oxicarbonato de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  – ICDD 37-0804) com tamanho de cristalito de 32,4 nm (1 0 3) e fases secundárias de

NiO (ICDD 44-1159), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICDD 05-0602), La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (ICDD 34-0984) e LaNiO<sub>3</sub> (ICDD 34-1077). Posteriormente, com a nova metodologia de calcinação a 800 °C, o oxicarbonato de lantânio não é evidenciado, verificando-se padrões cristalinos de LaNiO<sub>3</sub> (ICDD 34-1077) e La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (ICDD 34-0984) como fases principais.

A mudança nos padrões de difração obtidos deve-se, principalmente, à calcinação do polímero precursor em atmosfera estática a 700 °C, provocando o enclausuramento do CO<sub>2</sub> oriundo da decomposição da matéria orgânica, e, conseqüentemente, a saturação da câmara de calcinação por esse gás, provocando a formação de oxicarbonato de lantânio.

A saturação da câmara de calcinação acarreta em uma elevada pressão parcial de CO<sub>2</sub>, o que afeta diretamente a decomposição térmica do material precursor, assim como suas propriedades redox, levando a produtos principais oxicarbonatos (FJELLVÅG et al., 1995). Segundo a literatura, a carbonatação de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para formar La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pode ser catalisada pela presença de NiO, o que pode explicar a formação de oxicarbonatos de lantânio em maiores proporções (TSIPOURIARI; VERYKIOS, 1999; ZHANG; VERYKIOS, 1996), enquanto que, em atmosfera com fluxo de ar, as fases La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> decompõem-se em gás carbônico e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que, posteriormente, reage com NiO formando fases cristalinas de óxido do tipo perovskita, como evidenciado pela técnica de TGA nos trabalhos de FJELLVÅG et al. (1995) e FOGER; HOANG; TURNEY (1992).

Como verificado neste trabalho, a calcinação em duas etapas até 800 °C auxiliou no desprendimento de CO<sub>2</sub> do material calcinado, ou seja, resultou em maiores quantidades de óxido de lantânio disponível para reação com óxido de níquel, acarretando na formação de óxidos do tipo perovskita e fases segregadas de óxidos simples (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiO) não reagidos (FJELLVÅG et al., 1995; FOGER; HOANG; TURNEY, 1992; KRUPICKA; RELLER; WEIDENKAFF, 2002).

Segundo FJELLVÅG et al. (1995), a formação de multifases La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiO durante a obtenção de materiais do tipo LaNiO<sub>3</sub> não é surpresa visto que a síntese e obtenção de lantânio niquelados representa uma sequência complexa de reações durante a calcinação da resina polimérica.

Por outro lado, ambas as amostras parcialmente substituídas (Figura 24 - B e C), não apresentaram formação de fases cristalinas de oxicarbonato de lantânio, mas sim fases cristalinas de perovskita LaNiO<sub>3</sub> e La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>.



A Figura 24 – B apresenta os catalisadores parcialmente substituídos por estrôncio, LaSr7 e LaSr8. Ambos os difratogramas apresentaram grande similaridade nos padrões de difração obtidos, obtendo-se uma cristalinidade ligeiramente maior com o aumento da temperatura de calcinação, justificado pela maior intensidade dos picos já que há maior organização cristalina.

Observam-se reflexões em  $2\theta = 31,488^\circ$  (1 0 3),  $32,879^\circ$  (1 1 0),  $47,234^\circ$  (2 0 0) e  $57,775^\circ$  (2 1 3), características da fase espinélio  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (ICDD 11-0557 - tetragonal), a qual obteve um tamanho médio de cristalito de 22,2 nm (110).

Fases  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  são características de perovskitas do tipo Ruddlesden–Popper (RP), que possuem fórmula geral  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  e geralmente possuem estrutura ortorrômbica ou tetragonal, como observado neste trabalho (SINGH; SINGH, 2010). Este tipo de espinélio é gerado pela grande sensibilidade de  $\text{LaNiO}_3$  à estequiometria do oxigênio, onde a deficiência de oxigênio acaba gerando íons  $\text{Ni}^{2+}$  durante a obtenção dos catalisadores (QIAO; BI, 2011).

ZHAO, YANG E WU (1996) investigaram a obtenção de fases  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  em materiais do tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ , onde observaram que a substituição de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  na estrutura  $\text{LaNiO}_3$  é dificultada uma vez que óxidos com estruturas do tipo  $\text{A}_2\text{BO}_4$  são mais estáveis do que materiais  $\text{ABO}_3$ .

Segundo LIMA et al. (2006), a formação da fase RP,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , pode ocorrer por meio de dois mecanismos:

- (i) Decomposição parcial da perovskita romboédrica  $\text{LaNiO}_3$ ;
- (ii) Decomposição térmica da perovskita  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ ;

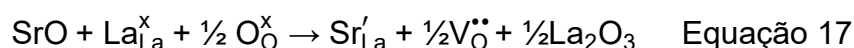
Obtendo-se, como produto de ambas as decomposições, fases cristalinas de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  e  $\text{NiO}$ , fase também detectada nos difratogramas da Figura 24 – B (LIMA et al., 2006). A presença de fases segregadas  $\text{NiO}$  (ICDD 44 – 1159) indica que uma porção do níquel não faz parte da estrutura do tipo perovskita, o que pode ser explicado pelo surgimento de fases segregadas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ICDD 05-0602), e a não reação destes óxidos para formação de fases de lantânio niquelatos (SILVA et al., 2017).

LIANG & WENG (1993) identificaram fases de  $\text{NiO}$  e  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  em estruturas do tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  onde observaram que o aumento da substituição parcial (x) é proporcional ao aumento da formação de fases de óxido de níquel e espinélio, ao mesmo passo que a presença de fases  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  podem auxiliar no rearranjo e

desproporção de produtos gasosos, dos quais, esse tipo de material pode ser empregadas como catalisadores.

Além disso, ZHAO et al. (2014) observaram que a estrutura cristalina da perovskita é modificada com o aumento da substituição parcial ( $x$ ), podendo ser alterada de ortogonal para romboédrica e para cúbica. Adicionalmente, há aumento da largura à meia altura do pico máximo de difração, resultando em um tamanho de cristalito menor, o que pode ser explicado pelo raio iônico de  $\text{Sr}^{2+}$  (0,144 nm) ser maior que o de  $\text{La}^{3+}$  (0,136 nm), ao mesmo passo que a incorporação provoca a oxidação do metal B, assim como vacâncias de oxigênio (ZHAO et al., 2014).

A dopagem de  $\text{Sr}^{2+}$  no sítio ativo do  $\text{La}^{3+}$  pode ser representada pela seguinte reação (Equação 17), descrita na notação de Kroger-Vink para defeitos:



onde  $\text{Sr}'_{\text{La}}$  significa um substituto dopante e  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ , uma vacância de oxigênio (KHAN; ISLAM; BATES, 2002). Ao mesmo passo que há criação de vacâncias aniônicas, dopagem e inserção do  $\text{Sr}^{2+}$  na rede cristalina da perovskita, há formação de fases  $\text{La}_2\text{O}_3$ , como evidenciado pelo difratograma da Figura 24 – B.

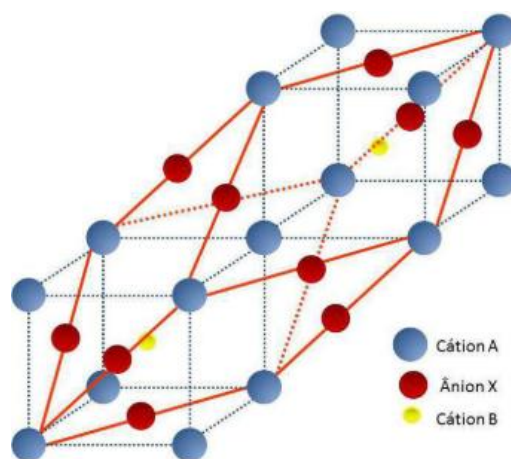
A ausência de fases secundárias de estrôncio confirma que houve substituição catiônica deste metal alcalino terroso no sítio ativo do  $\text{La}^{3+}$ , o que pode ser explicado pelo fato de que, dentre os metais alcalinos e alcalinos terrosos, o estrôncio é previsto como tendo as menores energias de solução como substituinte para o lantânio na estrutura perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  (ISLAM; DAVIES, 2004; KHAN; ISLAM; BATES, 2002; READ et al., 2002).

Assim como os catalisadores parcialmente substituídos por estrôncio, os catalisadores LaCe7 e LaCe8 apresentaram diferenças poucos expressivas em relação às fases identificadas entre os dois programas de temperatura empregados.

Observam-se, na Figura 24 – C, picos de difração para as reflexões em  $2\theta = 32,797^\circ$  (1 1 0),  $47,303^\circ$  (2 0 2) e  $58,768^\circ$  (1 2 2), que podem ser perfeitamente sobrepostos aos padrões de difração da perovskita romboédrica  $\text{LaNiO}_3$  (ICDD 33-0711) de tamanho médio de cristalito de 13,5 nm, resultado que comprova a obtenção desta fase cristalina como majoritária após calcinação tanto a 700 quanto a 800 °C.

A obtenção da perovskita romboédrica (Figura 25) comprova que, durante a etapa de síntese, ocorre a distorção ou deformação da estrutura deste óxido,

desviando de sua estrutura ideal cúbica. Esta estrutura cristalina também é observada em outros trabalhos como fase cristalina principal, podendo apresentar fases segregadas que variam de acordo com o grau de substituição ou a ausência de oxigênio durante a calcinação do material precursor (FRANCHINI et al., 2014; GALLEGO et al., 2006; GUO et al., 2003)



**Figura 25** - Estrutura romboédrica de uma perovskita. O cátion A representa o  $\text{La}^{3+}$ , o cátion B representa o  $\text{Ni}^{3+}$  e o ânion X, o oxigênio. Fonte: SANTOS; DE SILVA; PASSOS (2015).

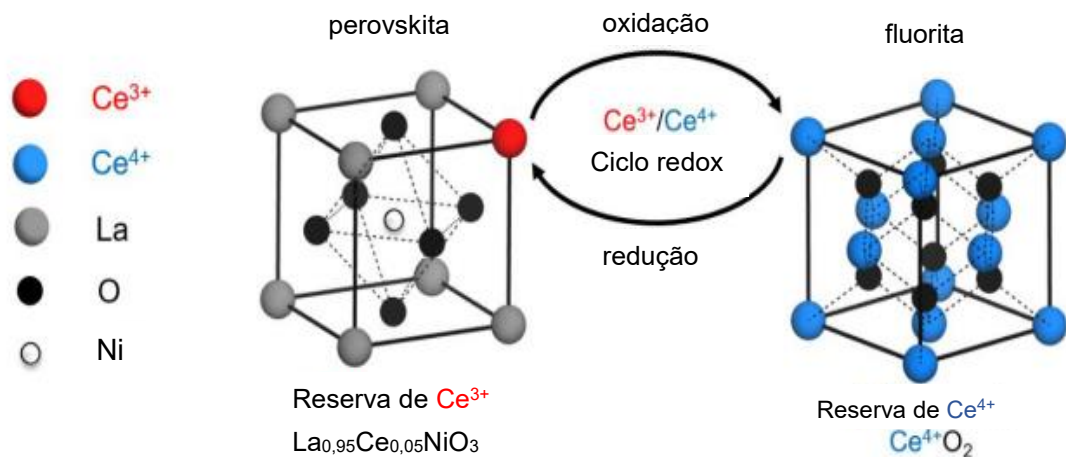
FRANCHINI et al. (2014) e ESCALONA et al. (2014) estudaram a incorporação de cério em perovskitas do tipo  $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{NiO}_3$ , onde obtiveram a mesma estrutura cristalina para a perovskita  $\text{LaNiO}_3$  (romboedral) e verificaram que, quando a substituição parcial de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Ce}^{3+}$  se dá em uma extensão reduzida, não há deslocamento na estrutura, mas sim pequeno decréscimo de sua intensidade, indicando que não há distorção da estrutura da perovskita, resultado que é esperado devido ao fato de os raios iônicos de  $\text{La}^{3+}$  (0,136 nm) e  $\text{Ce}^{3+}$  (0,134 nm) serem similares.

Entretanto, LIMA et al. (2006) constataram que inserções de cério em materiais do tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$  são restritas a  $x \leq 0,05$  devido à baixa solubilidade do cério, ao mesmo passo que ESCALONA et al. (2014) verificaram que o aumento da proporção inserida de Ce pode levar a difratogramas que demonstram:

- i) Ausência de padrões de difração atribuídos à perovskita;
- ii) Ausência de padrões de difração atribuídos a fases segregadas de óxido de lantânio;
- iii) Ocorrência de fases do tipo  $\text{CeO}_2$  e  $\text{NiO}$ ;
- iv) Deslocamento dos padrões de difração das fases  $\text{CeO}_2$ .

Como proposto por ESCALONA et al. (2014), além da fase cristalina identificada como  $\text{LaNiO}_3$ , foi possível verificar que o aumento da temperatura de calcinação do material precursor até  $800\text{ }^\circ\text{C}$  favoreceu a reorganização estrutural de tal forma a ser possível a obtenção de uma fase segregada cúbica de fluorita,  $\text{CeO}_2$ , (ICDD 43-1002), pico em  $2\theta = 27,857^\circ$  (1 1 1) com tamanho médio de cristalito de 12,5 nm, o que indica que nem todo o cério foi capaz de substituir parcialmente o lantânio (ERRI; DINKA; VARMA, 2006).

A possibilidade de estabilização do cério em dois estados de oxidação  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  faz da fluorita um material capaz de estocar e liberar oxigênio, ou seja, possui alta habilidade de sofrer vários ciclos redox rápidos e repetitivos, auxiliando na manutenção da estabilidade da perovskita  $\text{LaNiO}_3$  (Figura 26) (WANG et al., 2018).



**Figura 26** -  $\text{Ce}^{3+}$  no sítio ativo A na estrutura da perovskita. Adaptado de Wang et al. (2018).

Entretanto, observa-se no difratograma da Figura 24, que há um deslocamento do pico de difração para um menor valor de  $2\theta$  uma vez que que, segundo o padrão de difração, esperava-se reflexão em  $2\theta = 28,55^\circ$ . Este deslocamento para valores menores de ângulo de Bragg ( $0,55^\circ$ ) pode ser explicado, provavelmente, a duas hipóteses: *i*) expansão da rede do óxido de cério causada pela reação entre  $\text{La}_2\text{O}_3$  com  $\text{CeO}_2$  formando óxidos mistos  $(\text{LaCe})\text{O}_2$ ; *ii*) formação de vacâncias aniônicas (CUI et al., 2009; LAMONIER; WROBEL; BONNELLE, 1994; SADI, 2003; WANG et al., 2018).

O deslocamento do perfil de difração da fluorita causado pela incorporação de lantânio à sua estrutura, pode ter ocasionado a presença de fases de óxido de níquel (ICDD 44-1159) picos em  $2\theta = 37,160^\circ$  (1 0 1),  $43,298^\circ$  (0 1 2) e  $62,913^\circ$  (1 0 4) visto que, durante a etapa de formação da perovskita, a quantidade de lantânio presente

não é suficiente para a formação da fase  $\text{LaNiO}_3$  pura, acarretando em fases  $\text{NiO}$  segregadas (BATIOT-DUPEYRAT et al., 2003).

Constata-se que, possivelmente, a inserção de pequenas quantidades de cério e estrôncio como substituintes parciais de lantânio na estrutura de uma perovskita  $\text{La}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Sr})_x\text{NiO}_{3-\delta}$  pode auxiliar na obtenção de fases cristalinas sem a presença de oxicarbonatos, o que pode ser devido aos defeitos estruturais originados no material, tal qual a mobilidade de oxigênio do *bulk* para a superfície (KIRCHNEROVA; ALIFANTI; DELMON, 2002; VALDERRAMA et al., 2005).

Além disso, inserções de 5% de  $\text{Ce}^{4+}$  auxiliam na inibição da reação de íons  $\text{CO}_3^{2+}$  com  $\text{La}^{3+}$ , já que o cério possui baixa habilidade para ser carbonatado, ao mesmo passo que fases  $\text{CeO}_2$  são formadas na superfície do material, diminuindo a interação superficial  $\text{CO}_3^{2+} - \text{La}^{3+}$  (LIMA et al., 2006).

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

### 5.2.1. FISSORÇÃO DE $\text{N}_2$

A determinação das propriedades texturais, que abrange a inferência da área superficial específica, tamanho, volume e tipo de poro por meio da fisissorção de nitrogênio são ilustradas na Tabela 5.

**Tabela 5** - Propriedades de superfície obtidos por fisissorção de  $\text{N}_2$  a 77 K.

Amostra	Superfície específica BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volume de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Diâmetro médio de poro (Å)
La7	<10	0,041	158,78
La8	<10	0,020	139,59
LaSr7	<10	0,047	161,15
LaSr8	<10	0,017	113,96
LaCe7	<10	0,029	191,96
LaCe8	<10	0,022	126,57

Fonte: autor.

Observa-se que a baixa área superficial específica BET, verificada em todos os catalisadores, se deve ao fato de que, na obtenção de materiais do tipo perovskita, há o emprego de altas temperaturas, neste caso 700 ou 800 °C, favorecendo a sinterização do sólido e, por consequência, a diminuição da área superficial, como demonstrado em demais trabalhos (GALLEGO et al., 2008; NAM et al., 1998;

PEREÑIGUEZ et al., 2012; VALDERRAMA et al., 2005; VAZ; SALKER, 2007).

FALCÓN, CARBONIO & FIERRO (2001) estudaram a dependência entre a temperatura de calcinação para obtenção de perovskitas do tipo  $\text{LaNiO}_3$  e a área superficial específica BET, onde observaram que o aumento da temperatura de calcinação de 600 até 1100 °C proporcionou decréscimo gradativo na área superficial para adsorção de gás, partindo de  $7,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para  $1,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente.

Assim como a temperatura final de calcinação, RAMIREZ, ESCOTE & FONSECA (2014) verificaram que o tempo de tratamento térmico também influencia na área específica do material final, bem como no volume de gás adsorvido na superfície do poro visto que um maior tempo de permanência pode possibilitar maior reorganização do material e, por consequência, maior probabilidade de sinterização, provocando diminuição na área final do material obtido.

Adicionalmente, SU, PAN & CHANG (2014) e TANABE, ASSAF (2009) verificaram que a modificação da estrutura perovskita  $\text{LaNiO}_3$  com a inserção de  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  no sítio ativo A, provoca o aumento da área superficial visto que há possibilidade de formação de diferentes estruturas cristalinas assim como sua modificação devido à carga e raio iônico, influenciando no tamanho da partícula e na adsorção de gás no sólido.

Entretanto, observa-se na Tabela 5 que houve decréscimo nos valores de volume de poros em todas as amostras, assim como esperado, visto que também são consequências de ação da rigorosa temperatura de tratamento térmico a que esses materiais foram submetidos (RAMIREZ; ESCOTE; FONSECA 2014).

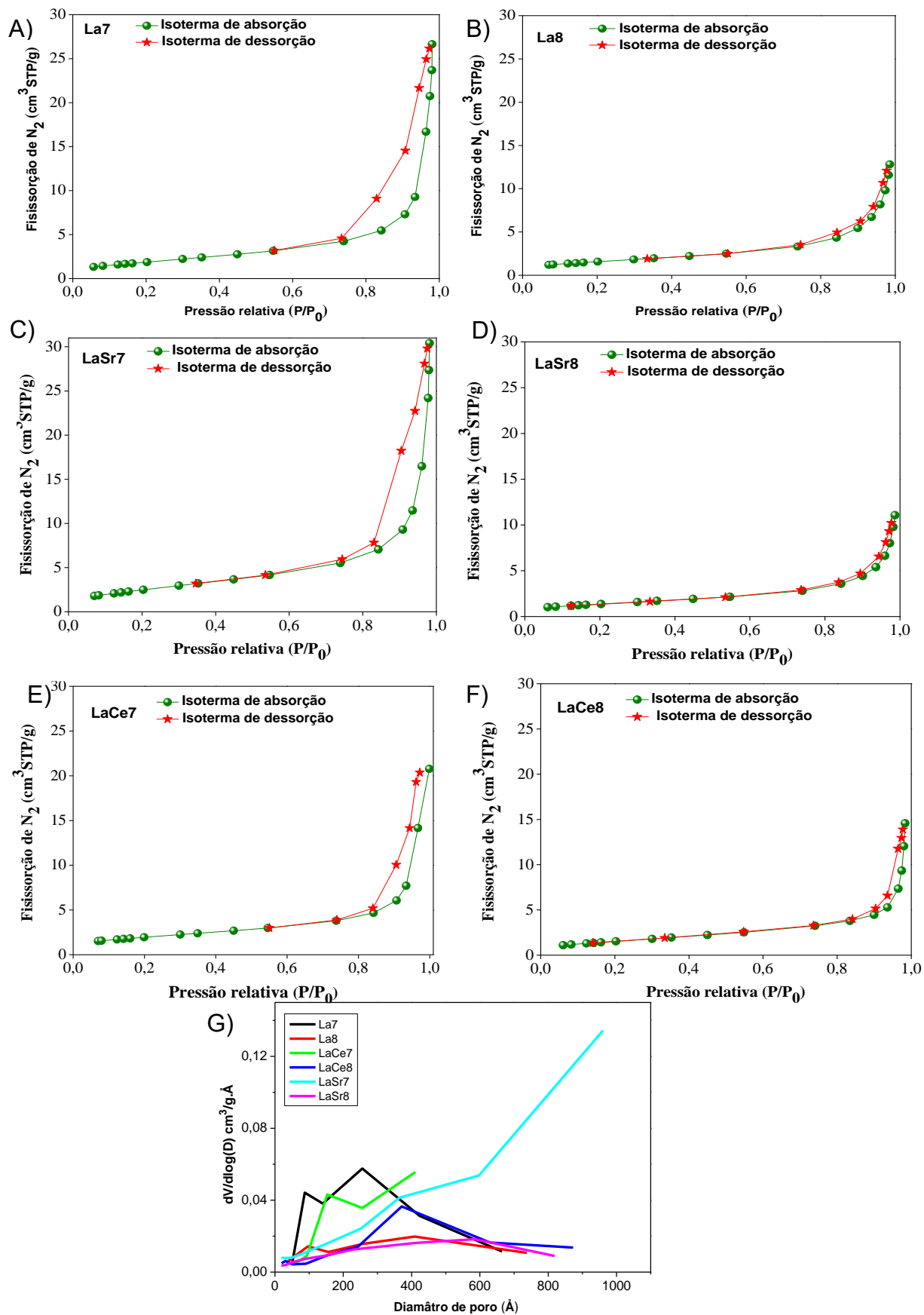
Todavia, verifica-se que a única perovskita que apresentou menor diminuição do volume de poro foi a substituída parcialmente por  $\text{Ce}^{4+}$ , que apresentou redução de aproximadamente 25% ( $\text{LaCe}_8$ ) de seu volume em relação ao valor observado quando a temperatura de calcinação foi de 700 °C ( $\text{LaCe}_7$ ). Já as perovskitas La e LaSr apresentaram diminuições superiores a 50% de seu volume de poro quando a temperatura para obtenção do óxido foi elevada de 700 para 800 °C.

Esta constatação provavelmente se deve ao fato de que a incorporação de cério na estrutura da perovskita pode proporcionar formação de fases  $\text{CeO}_2$ , como constatado, que possuem alta capacidade de formação de vacâncias no material, que podem possibilitar maior incorporação do gás na superfície do sólido, e consequentemente, menor alteração de volume de poro.

As isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , assim como a distribuição de

tamanho de poro dos catalisadores, são mostradas na Figura 27. Como discutido na seção 4.2.3. (Pág. 43), a curva de adsorção/dessorção é função do tipo de poro encontrado no material, que pode ser comparado com os padrões da IUPAC (Figura 17). Entretanto, é comum a obtenção de materiais que apresentem curvas de adsorção/dessorção mistas, que podem ser classificadas em mais de um padrão estabelecido pela IUPAC (RAMIREZ; ESCOTE; FONSECA, 2014).

Verifica-se semelhança entre as isotermas obtidas e o padrão da IUPAC para isotermas do Tipo II, características de sólidos macroporos ou não porosos, para todos os catalisadores obtidos (BORUAH et al., 2019; LEOFANTI et al., 1998), o que pode estar associado à baixa área superficial obtida para esses materiais, que se apresentam pouco porosos devido à elevada temperatura de calcinação empregada, como discutido anteriormente.

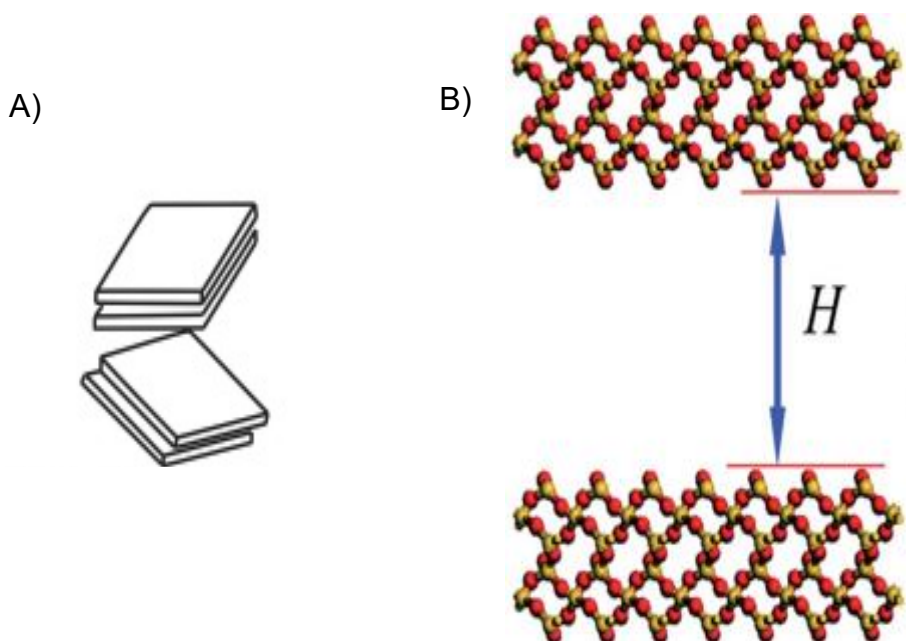


**Figura 27 - A) – F):** isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e **G):** distribuição de tamanho de poro para os seis catalisadores sintetizados.



Observa-se, através das curvas de distribuição de tamanho de poro, certa discordância com o tipo de isoterma obtida uma vez que há materiais que apresentaram picos estreitos na região de mesoporos, além de todos terem apresentado uma ampla distribuição de tamanho de poros, variando desde micro ( $<20 \text{ \AA}$ ), meso ( $20 \text{ \AA} < x < 500 \text{ \AA}$ ) até macroporos ( $> 500 \text{ \AA}$ ), o que sugere que os catalisadores obtidos possuem poros de diferentes tamanhos.

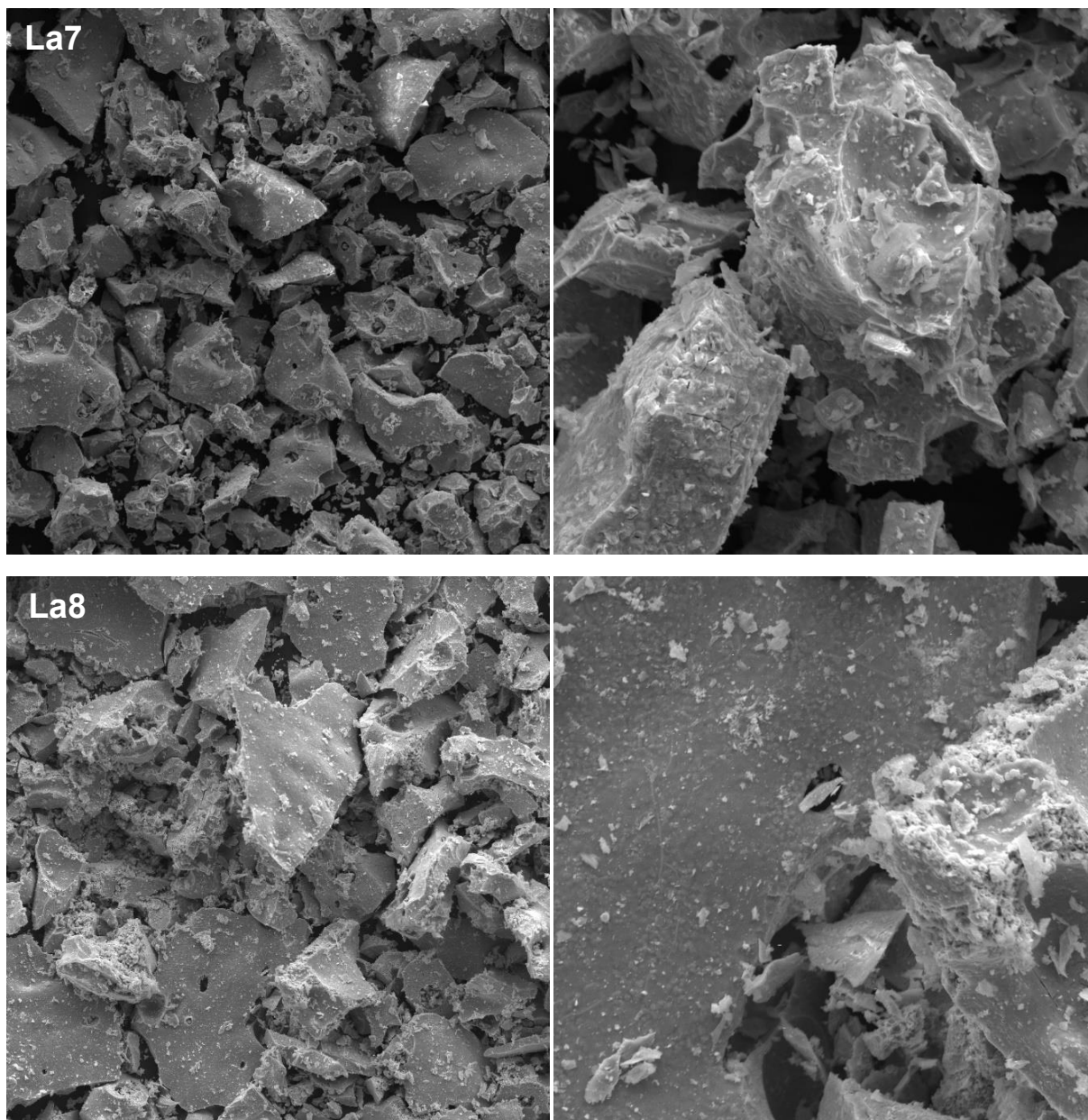
Já a histerese verificada nas curvas de adsorção/dessorção do material (Figura 27 - A a F) pode ser atribuída a histereses do tipo III que, por sua vez, são características de sólidos que contenham agregados ou aglomerados de partículas, em que seus poros não são uniformes, como visualizado pela curva de distribuição de tamanho de poro (Figura 27 - G), e que se apresentam em forma de placas, originando poros em formato de fenda (Figura 28 - A), onde a adsorção do adsorvato ocorre entre as paredes do poro (Figura 28 - B) (ALOTHMAN, 2012; LEOFANTI et al., 1998; XIONG et al., 2016).



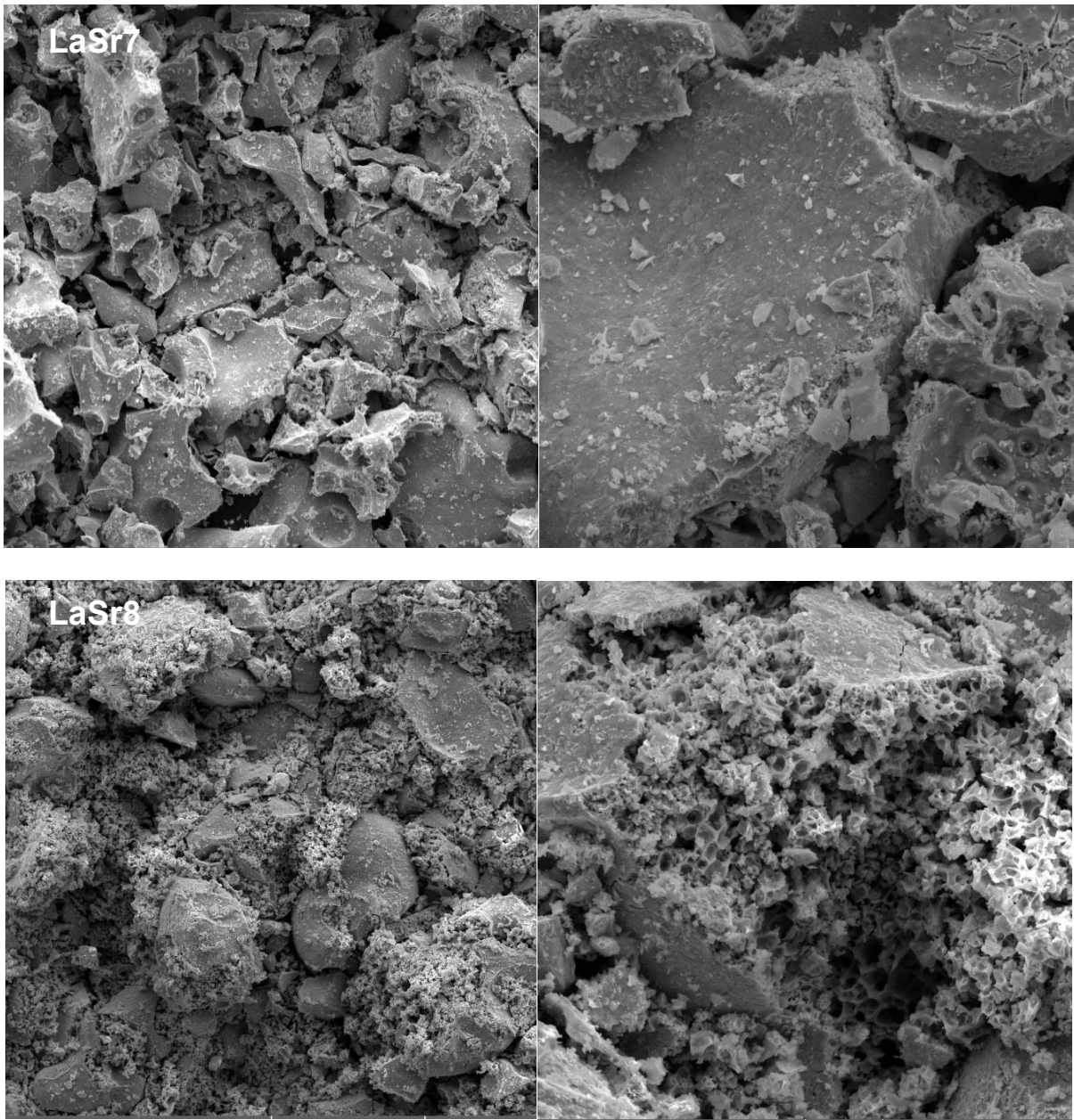
**Figura 28** - A) poros em formato de placas, B) Representação esquemática do poro em formato de placa, onde H é o tamanho do poro. Adaptado de XIONG et al. (2016).

### 5.2.1. MORFOLOGIA

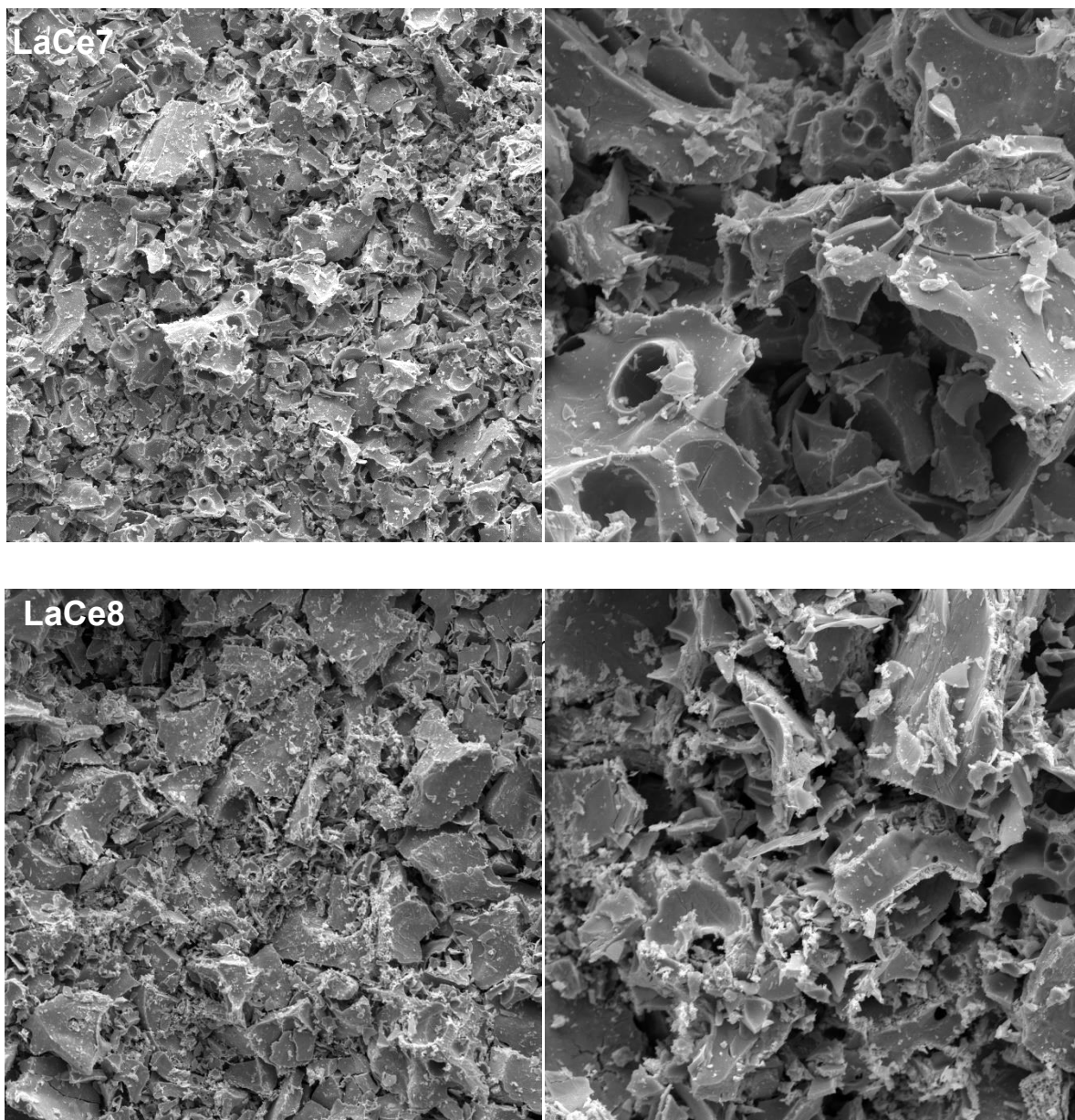
A morfologia dos catalisadores sintetizados é ilustrada nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 200x e 1000x, na sequência de Figuras 29, 30 e 31.



**Figura 29** - MEV dos catalisadores La7 e La8 ampliados 200x e 1000x, respectivamente, da esquerda para a direita.



**Figura 30** - MEV dos catalisadores LaSr7 e LaSr8 ampliados 200x e 1000x, respectivamente, da esquerda para a direita.



**Figura 31** - MEV dos catalisadores LaSr7 e LaSr8 ampliados 200x e 1000x, respectivamente, da esquerda para a direita.

Observa-se que todos os catalisadores apresentaram formação de aglomerados, entretanto, nota-se que a inserção de estrôncio e cério provocaram mudanças significativas na morfologia por meio da formação de materiais mais porosos e de menor tamanho, visto pela presença de aglomerados em granulometrias menores.

Verifica-se, através das imagens ampliadas 200x, que o aumento da temperatura de calcinação leva à formação de grânulos maiores já que há maior

sinterização das partículas, provocando, por consequência, menor volume de poro, como comprovado pelas técnicas de DRX e fisissorção de N<sub>2</sub>.

A Figura 32 mostra a composição superficial das perovskitas sintetizadas. Verifica-se que todas as amostras apresentaram grande dispersão superficial, de maneira muito aproximada, indicando que o método de Pechini leva a formação de materiais altamente dispersos, de acordo com a estequiometria estabelecida.

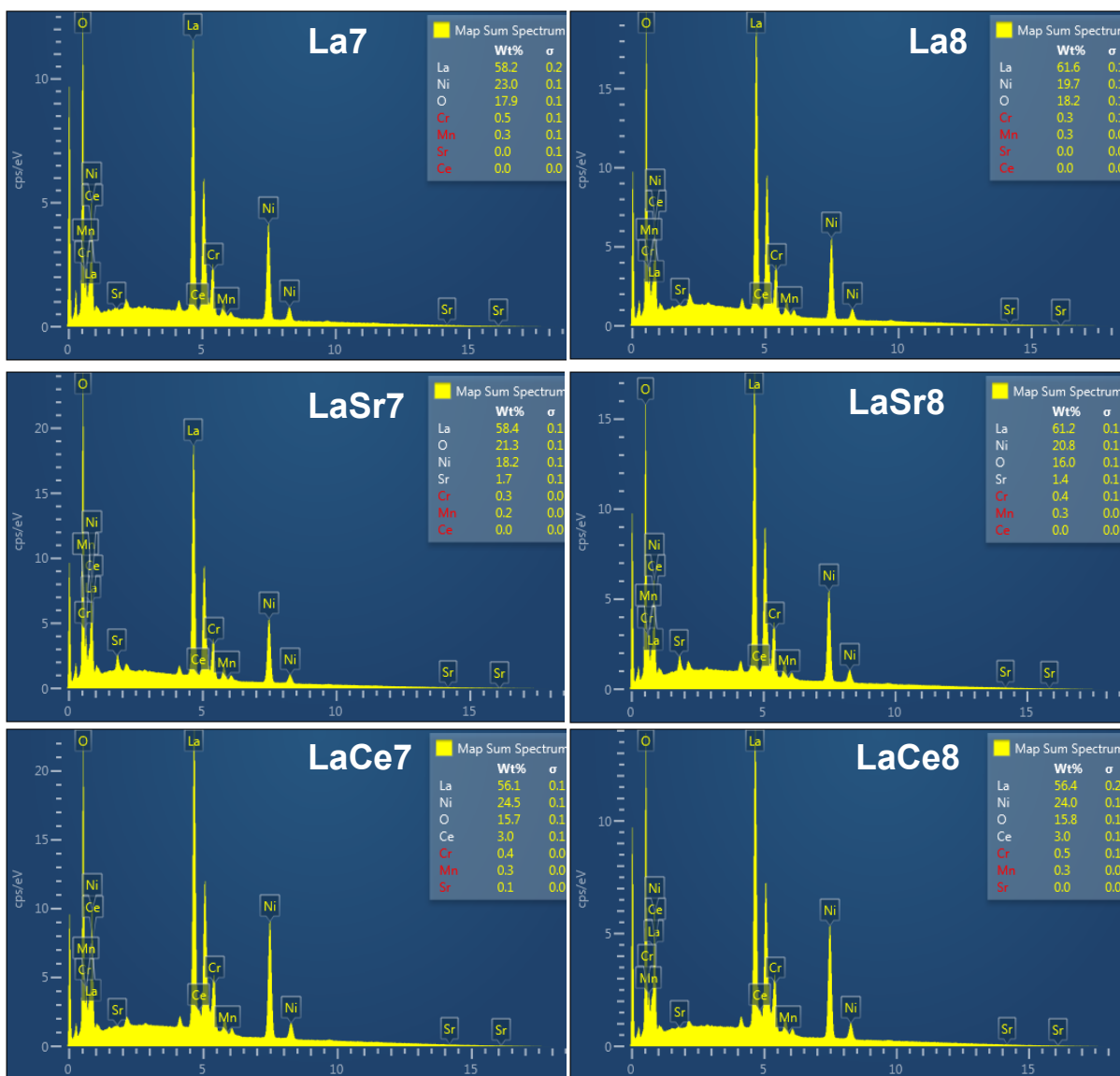
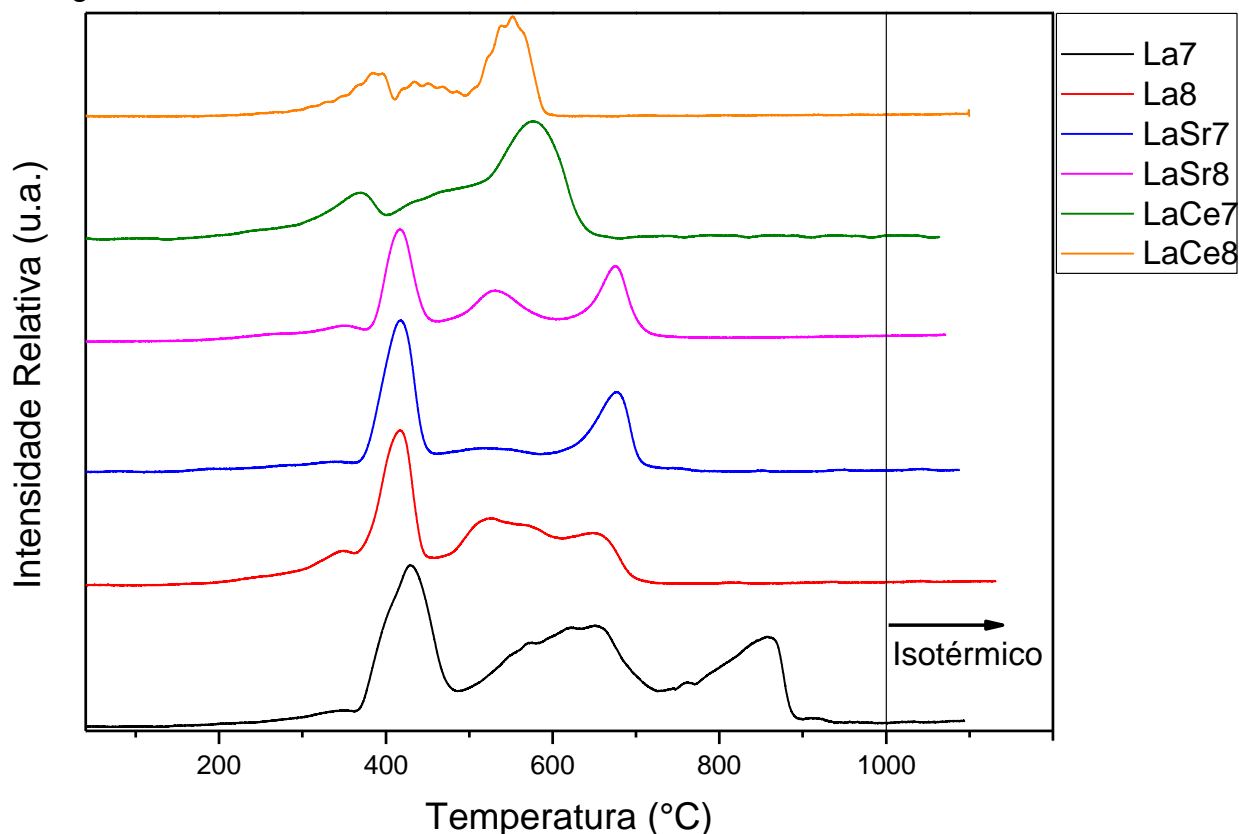


Figura 32 - Composição superficial dos catalisadores sintetizados.

### 5.3. TEMPERATURA PROGRAMADA DE REDUÇÃO (TPR)

Os perfis de redução dos óxidos do tipo perovskita, a fim da obtenção da temperatura da transformação em partícula ativa para catálise, são apresentados na Figura 33.



**Figura 33** - Temperatura programa de redução dos seis catalisadores sintetizados pelo método de Pechini adaptado.

Segundo PEREÑIGUEZ et al. (2012), a redução da perovskita pode ocorrer de acordo com duas hipóteses. A primeira delas, proposta por RUCKENSTEIN & HU (1996), sugere que o pico de redução de elevada intensidade na região de 350 – 450 °C está associado à redução de Ni<sup>2+</sup>, oriundo do óxido de níquel que não faz parte da estrutura da perovskita, em Ni<sup>0</sup>, seguido de um segundo processo de redução entre as temperatura de 520- 545 °C associado à redução de LaNiO<sub>3</sub> direta a Ni<sup>0</sup> (Eq. 18).



Já a segunda hipótese, observada na maioria dos trabalhos (GALLEGO et al., 2006; LIMA et al., 2006), considera que ocorre a redução da perovskita LaNiO<sub>3</sub> em intermediários até a destruição completa de sua estrutura. Entretanto, observa-se na

literatura, controvérsias a respeito das fases reduzidas, de tal forma a ser possível duas rotas de redução para a fase perovskita, mostradas na Tabela 6 (BATIOT-DUPEYRAT et al., 2003; DE LIMA et al., 2012; ESCALONA et al., 2014; FRANCHINI et al., 2014; GALLEG0 et al., 2009).

**Tabela 6** - Rota de redução para a perovskita LaNiO<sub>3</sub>.

Temperatura	Rota de redução 1	Rota de redução 2
350 - 450 °C	$2\text{LaNiO}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $2\text{LaNiO}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{La}_2\text{NiO}_4(\text{s}) + \text{NiO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$4\text{LaNiO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}(\text{s}) + \text{Ni}^0(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
600 - 650 °C	-	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{La}_2\text{NiO}_4(\text{s}) + 2\text{Ni}^0(\text{s}) + \text{La}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
680 - 750 °C	$\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5(\text{s}), \text{La}_2\text{NiO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ni}^0(\text{s}) + \text{La}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{La}_2\text{NiO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ni}^0(\text{s}) + \text{La}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Entretanto, SILVA et al. (2017) e DE LIMA et al. (2012) obtiveram tanto picos de redução referentes à fase perovskita e seus intermediários, quanto à redução do óxido de níquel, assim como este trabalho. A Tabela 7 retrata os principais eventos de redução obtidos através da técnica de TPR.

**Tabela 7** - Temperaturas de redução observados através da análise de TPR.

Catalisador	Temperatura (°C)				
	La7	345	430	574	659
La8	348	416	525	653	-
LaSr7	339	416	520	677	-
LaSr8	353	416	531	675	-
LaCe7	371	-	578	-	-
LaCe8	387	-	555	-	-

Fonte: autor.

Observa-se, na Figura 33 e através da Tabela 7, que todas as amostras apresentaram picos de redução na região de 339-371 °C, entretanto alguns picos são perceptíveis, como no caso de LaCe, e outros, quase imperceptíveis, como no perfil de TPR da amostra LaSr7, todavia esses eventos podem ser atribuídos à redução do LaNiO<sub>3</sub>, partindo de Ni<sup>3+</sup> a Ni<sup>2+</sup>, na forma de La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> ou La<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como sugerido na rota 1.

Analisando-se o reduzido consumo de H<sub>2</sub> detectado e, conseqüentemente, um pico de baixa intensidade para ambos os catalisadores contendo estrôncio, pode-se

sugerir que fases  $\text{LaNiO}_3$  são minoritárias ou praticamente inexistentes nestes materiais, corroborando os resultados de DRX já que se observa predominância do espinélio  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .

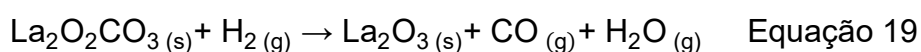
Eventos de redução observados nos perfis de TPR de todas as amostras (exceto  $\text{LaCe}$ ), na região de 416-422 °C (Tabela 7) sugerem que há redução expressiva do óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), que não faz parte da estrutura perovskita, a  $\text{Ni}^0$ , como sugerido por RUCKENSTEIN & HU (1996), evento este que acontece juntamente com a redução a intermediários da perovskita, como observado nos trabalhos de SILVA et al. (2017) e DE LIMA et al. (2012), citados anteriormente.

A não observância desse evento de forma definitiva no perfil de TPR do catalisador  $\text{LaCe}_7$  e  $\text{LaCe}_8$ , possivelmente está associado ao fato de a incorporação de cério na estrutura perovskita induzir mudanças estruturais que causam a redução em temperatura inferiores (SU; PAN; CHANG, 2014), ocasionando a sobreposição de picos, como visto na Figura 33, gerando ombros entre 400-550 °C, que podem estar associados tanto à redução de  $\text{NiO}$  quanto à mudança na estrutura perovskita  $\text{La}_2\text{N}_2\text{O}_5/\text{La}_2\text{NiO}_4$  seguida de redução a  $\text{Ni}^0$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  em 555°C - 578 °C (Rota 1 - Tabela 6) (DE LIMA et al., 2012; RESENDE et al., 2015; SILVA et al., 2017).

Nota-se que os perfis de redução das amostras  $\text{LaSr}_7$  e  $\text{LaSr}_8$  após o pico na região de 416-422 °C é bastante semelhante. O pico na região de 520 °C pode ser atribuído à remoção de oxigênio não-estequiométrico uma vez que a fase majoritária encontrada para esses materiais corresponde ao espinélio  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (CHOISNET et al., 1994). Posteriormente, o pico de redução em 675-681 °C pode ser associado à redução dessas fases intermediárias  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Já para os catalisadores puros (não dopados),  $\text{La}_7$  e  $\text{La}_8$ , registraram-se deslocamentos de seus picos, possivelmente devido à obtenção de maior quantidade de fases segregadas ocasionando a sobreposição de eventos.

Entretanto, observam-se semelhanças nos perfis de redução dos catalisadores  $\text{LaSr}_7$  e  $\text{LaSr}_8$  até a temperatura de 730 °C já que há observância de fases cristalinas de espinélio também nesses materiais. Posteriormente a essa temperatura, a amostra  $\text{La}_7$  é a única a apresentar evento de redução, podendo ser associado à redução de fases oxicarbonatadas de lantânio, evento na região de 800 °C, levando à obtenção de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{CO}$  (Eq. 19) (LIN; WANG; CHIEN, 2013; YANG et al., 2015).





Após análise de TPR, foi possível determinar as temperaturas de redução dos catalisadores de acordo com os eventos apresentados na Figura 33, que foram utilizadas para pré tratamento antecedente à reação de TRM.

#### 5.4. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Com o intuito de avaliar o desempenho catalítico dos materiais sintetizados que obtiveram melhores resultados em relação às fases cristalinas obtidas, isto é, obtenção de perovskitas, apenas os materiais nomeados final 8 foram testados, sendo eles LaCe8, LaSr8 e La8. O desempenho dos catalisadores foi avaliado na tri-reforma do metano.

Visto que os sítios ativos para as reações de reforma são as partículas ativas de níquel, os catalisadores foram previamente tratados e reduzidos sob vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> a 750 °C durante 1 hora com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

As reações de tri-reforma do metano foram conduzidas a 750 °C com proporções molares entre os reagentes de CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:Ar = 1:0,5:0,5:0,25:0,75, com uma vazão total de 300 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, pressão atmosférica e velocidade espacial mássica horária (WSHV) de 180.000 cm<sup>3</sup>(g h)<sup>-1</sup>.

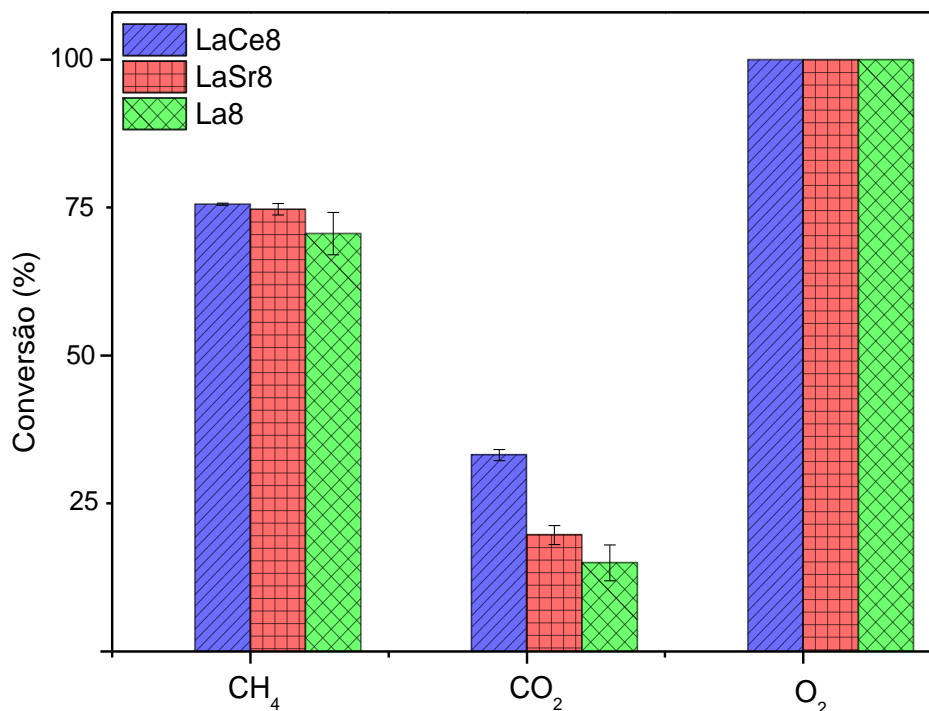
Utilizou-se, como diluente do catalisador, o carbetto de silício, que evita *hot spots* (pontos quentes) no leito catalítico devido à alta energia liberada durante as reações (SENA, 2015). Dessa forma, a massa final no leito catalítico é composta não somente pelo próprio catalisador, mas também de um diluente, conforme Tabela 8.

**Tabela 8** - Especificações mássicas de catalisador e carbetto de silício durante a TRM.

Nome	Massa (g)		Massa final (g)
	Catalisador	Carbetto de silício	
LaCe8	0,0798	0,0206	0,1004
LaSr8	0,0802	0,0196	0,0998
La8	0,0802	0,0205	0,1007

Fonte: autor.

Os resultados de conversão de metano, gás carbônico e oxigênio nas reações de TRM a 750 °C são mostrados na Figura 34. O mecanismo geral para a catálise do metano a partir da tri-reforma é mostrada na Seção 3.7, através das Equações 9, 10, 11, 12 e 13.



**Figura 34** - Conversão de metano, gás carbônico e oxigênio na tri-reforma do metano.

O emprego de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, caracterizando a tri-reforma, podem auxiliar na manutenção da vida útil do catalisador, através da eliminação de coque da superfície ativa (PINO et al., 2014).

Nota-se que, dentre os reagentes admitidos no leito catalítico, o gás oxigênio foi o único a ser totalmente consumido durante a TRM. Segundo AMIN, YAW (2007) e WALKER et al. (2012), a total conversão do oxigênio é devido à maior reatividade com metano e a sua alta afinidade por sítios ativos do catalisador, sendo, portanto, rapidamente consumido.

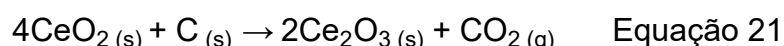
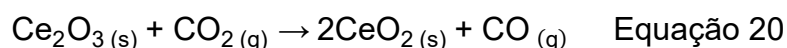
No que diz respeito aos catalisadores, a conversão final de metano segue a ordem: La<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>NiO<sub>3</sub> (LaCe8) > La<sub>0,95</sub>Sr<sub>0,05</sub>NiO<sub>3</sub> (LaSr8) > LaNiO<sub>3</sub> (La8) (Figura 34).

Observa-se que o catalisador LaCe8 obteve melhor performance na TRM em relação à conversão dos reagentes gasosos. A conversão obtida para CO<sub>2</sub> foi de 33%, enquanto que para os demais verificaram-se conversões inferiores a 20%, já para

metano, apresentou conversão de 75%, enquanto que LaSr8 e La8 obtiveram ligeira queda para 74% e 70%, respectivamente.

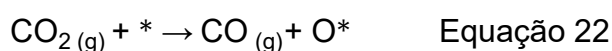
Comportamento semelhante foi observado por LIMA et al. (2006), MONTEIRO et al. (1995) e SU; PAN; CHANG (2014), onde estes autores associaram a maior conversão de CO<sub>2</sub> ao comportamento redox do óxido de cério uma vez que atmosferas redutoras, como a utilizada como pré tratamento antecedente à TRM, provocam redução parcial da pequena quantidade de CeO<sub>2</sub> presente juntamente com a estrutura perovskita, formando espécies Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LIMA et al., 2006).

As espécies Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por sua vez, podem ser reoxidadas pelo CO<sub>2</sub> durante as reações de reforma induzindo à nova formação de CeO<sub>2</sub> e CO. Posteriormente, CeO<sub>2</sub> reage com o carbono sólido depositado na superfície do catalisador gerado pela quebra da ligação CH<sub>4</sub> produzindo novamente Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, provocando um *looping*. Esse processo pode ser observado através das seguintes equações:



O papel bastante importante do cério na remoção do coque da superfície do catalisador, através da dissociação de CO<sub>2</sub> a CO e oxigênio, leva à maior formação de CO dentre todos os catalisadores (Figura 35) visto que há o aumento da mobilidade de oxigênio na superfície do catalisador, favorecendo a gaseificação do coque através de CO (Equação 21), minimizando a desativação e liberando os sítios ativos, que podem promover maiores conversões, como observado para o metano, e comprovado por LIMA et al. (2006) e SU; PAN; CHANG (2014).

PINO et al. (2011) verificaram que a dissociação de CO<sub>2</sub> através de vacâncias de oxigênio originadas pelo cério pode ocorrer através de reações com a superfície do catalisador que levam à adsorção de oxigênio na vacância ou sítio ativo existente (Equação 3).



onde \* denota um sítio ativo do níquel ou uma vacância de oxigênio e O\* corresponde a espécies de oxigênio sobre o níquel ou vacâncias de oxigênio ocupadas. Na TRM, a presença de H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> induzem a uma interação mais forte do CO<sub>2</sub> já que os sítios

ativos apresentam basicidade e CO<sub>2</sub> é mais ácido do que os demais, contribuindo com a reação com metano e, conseqüentemente, com a formação de gás de síntese.

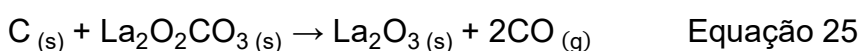
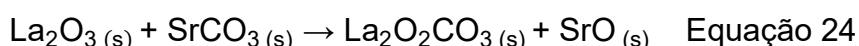
Além disso, SU, PAN, CHANG (2014) sugerem que estruturas do tipo La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> com baixos valores de x apresentam este comportamento por promoverem a dissociação sequencial do CH<sub>4</sub> a CH (CH<sub>4</sub> → CH<sub>3</sub> → CH<sub>2</sub> → CH) e hidrogênio, como também por proporcionarem maior oxigênio intersticial, que é capaz de reagir com CH para formar CH-O, que posteriormente é dissociado em gás de síntese (H<sub>2</sub> e CO) uma vez que essa reação é energeticamente favorável (SUTTHIUMPORN et al., 2012).

Já para LaSr<sub>8</sub>, observa-se conversão de metano relativamente menor, de aproximadamente 74%. Assim como o cério, a substituição parcial por estrôncio provoca o aumento na ativação da ligação C-H, e, por consequência, da sua conversão uma vez que este metal alcalino terroso é capaz de promover a transferência de elétrons do Sr<sup>2+</sup> para La<sup>3+</sup>, resultando em uma maior facilidade de mobilidade de oxigênio (O<sup>2-</sup>) na superfície do catalisador e maior atividade catalítica em comparação ao LaNiO<sub>3</sub> (RIDA et al., 2006; SUTTHIUMPORN; KAWI, 2011; YANG et al., 2018).

Ao mesmo passo, a inserção de estrôncio pode aumentar a basicidade do suporte da partícula metálica, que aumenta a habilidade de quimissorção de CO<sub>2</sub>, através de pequenas quantidades de SrCO<sub>3</sub> (Equação 23), o que pode justificar a maior conversão de CO<sub>2</sub> em comparação com o catalisador puro, La<sub>8</sub> (SUTTHIUMPORN; KAWI, 2011).



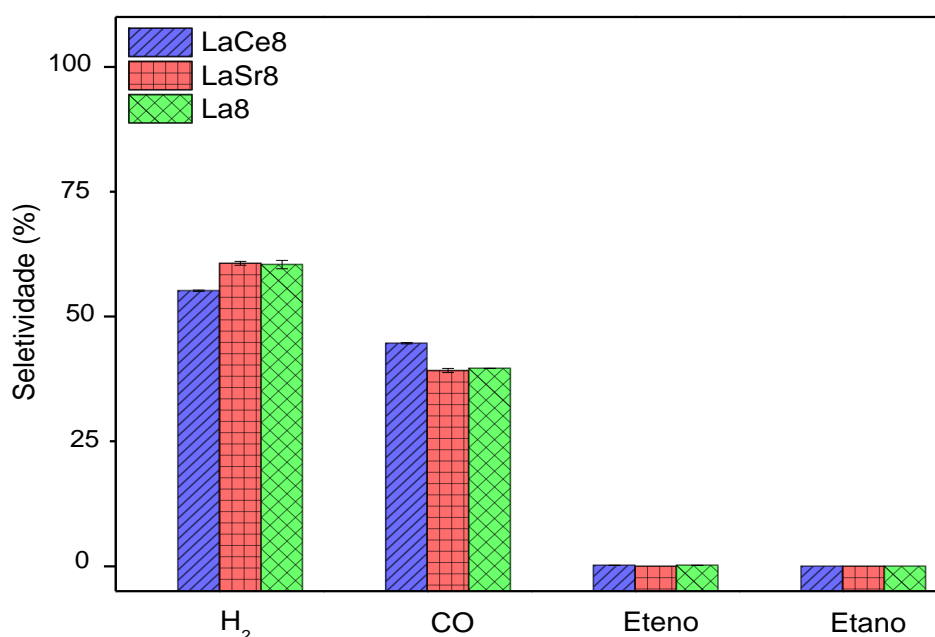
Outrossim, segundo YANG et al. (2018) e LIMA et al. (2006), espécies de carbonato de estrôncio podem reagir com La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e formar La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Equações 24 e 25), que desempenham papel importante na eliminação de coque do catalisador, resultando em baixa desativação por coqueificação, podendo regenerar o sítio ativo e promover maiores conversões através da alta dispersão de Ni<sup>0</sup>.



Para o catalisador LaNiO<sub>3</sub> (La<sub>8</sub>), observou-se decréscimo de conversões, como observado na literatura uma vez que a inserção de cátions de diferentes valências promovem o aumento da atividade catalítica em perovskitas ABO<sub>3</sub> (KIRCHNEROVA;

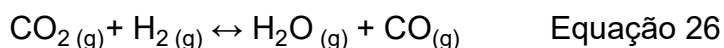
ALIFANTI; DELMON, 2002; YANG et al., 2015).

Apesar de fases cristalinas  $\text{La}_2\text{O}_3$  geradas após redução da perovskita tenderem a desenvolver fases onde há quimissorção de  $\text{CO}_2$ , as quais agem como fontes de espécies de oxigênio, promovendo a eliminação de carbono sólido (VERYKIOS, 2003), observa-se que a menor conversão de metano e  $\text{CO}_2$  verificado para este catalisador provavelmente está associado à maior desativação por deposição de coque. Entretanto, observa-se, através da Figura 35 que todos os catalisadores apresentaram elevada seletividade para gás de síntese, com formações inexpressivas de  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$ .



**Figura 35** - Seletividade para formação de H<sub>2</sub>, CO, eteno e etano.

La8 e LaSr8 apresentaram comportamento muito semelhante em relação à seletividade, mostrando-se mais seletivos para produção de H<sub>2</sub> do que LaCe8 (Figura 35), o que pode estar associado ainda à reação de deslocamento gás-água (Equação 26), onde parte do hidrogênio formado reage com  $\text{CO}_2$ .



Ademais, a maior seletividade para CO observada para LaCe8 pode estar associada à conversão de  $\text{CO}_2$  pelo mecanismo redox promovido pelo cério, a julgar pela queda de 5% na seletividade para os demais catalisadores.

A maior produção de CO para LaCe8 e o possível consumo de parte do hidrogênio formado pela reação de deslocamento gás-água, leva a menores razões H<sub>2</sub>/CO (Tabela 9), fato também observado por IZQUIERDO et al. (2013).

**Tabela 9** - Razões H<sub>2</sub>/CO obtidas após reações de tri-reforma do metano catalisadas pelos catalisadores calcinados a 800 °C.

Catalisador	Razão H <sub>2</sub> /CO
LaCe8	1,20
LaSr8	1,52
La8	1,54

Fonte: autor.

De acordo com as razões de gás de síntese obtidas a partir da tri-reforma (Tabela 9), verifica-se que os catalisadores sintetizados neste trabalho poderiam proporcionar razões de gás de síntese apropriadas para de produção de energia através de células a combustível de altas temperaturas, como também na síntese de produtos químicos, tais como metanol, dimetil éter e hidrocarbonetos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (JIANG et al., 2007; JIAO et al., 2016; KANG et al., 2007; LINO et al., 2019).

Muitos autores propõem que o interessante da tri-reforma do metano é a obtenção de razões de gás de síntese específicas através da mudança na proporção dos gases reagentes com baixa desativação do catalisador, como também altas taxas de conversão de CO<sub>2</sub>, tornando o emprego dessas reações ecologicamente amigáveis, além da possível fonte de obtenção de combustíveis através do emprego do gás de síntese nas reações de Fischer-Tropsch (LINO et al., 2019; PINO et al., 2011; SCHMAL; TONIOLO; KOZONOE, 2018; WALKER et al., 2012).

## 6. CONCLUSÕES

Dentre os catalisadores obtidos em diferentes processos de calcinação do material precursor (resina polimérica obtida pelo método de Pechini adaptado), o único a apresentar fase cristalina de perovskita com fases segregadas não tão expressivas foi o catalisador LaCe, demonstrando que a incorporação de cério auxiliou no arranjo da estrutura do óxido do tipo perovskita.

Já o catalisador La apresentou estrutura cristalina mais distinta dentre todas as amostras sintetizadas, sugerindo que um material sem substituições parciais pode levar a uma maior quantidade de fases segregadas, além da alta reatividade com gás carbônico e conseqüente formação de oxicarbonato de lantânio. Porém, após pré-calcinação e calcinação final a 800 °C, obteve-se a formação de perovskita LaNiO<sub>3</sub> e espinélio La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, fase também verificada no catalisador contendo estrôncio.

A julgar pela grande quantidade de fases em La7, apenas os catalisadores calcinados a 800 °C foram empregados na tri-reforma do metano, onde a conversão final de metano foi em 70% e segue a ordem: La<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>NiO<sub>3</sub> (LaCe8) > La<sub>0,95</sub>Sr<sub>0,05</sub>NiO<sub>3</sub> (LaSr8) > LaNiO<sub>3</sub> (La8).

Como embasado pela literatura, inserções de pequenas quantidades de cério e estrôncio na estrutura da perovskita LaNiO<sub>3</sub> podem promover aumento da atividade catalítica através da maior estabilidade e dispersão das partículas metálicas de níquel, dificultando sua sinterização e desativação por coqueificação.

Maiores conversões de CO<sub>2</sub> foram observadas para LaCe8 visto que o óxido de cério, identificado através da difratometria de raios X, possui propriedades redox capazes de consumir o CO<sub>2</sub> e eliminar o coque depositado na superfície ativa através do armazenamento e liberação de espécies de oxigênio, produzindo maiores quantidades de CO.

Entretanto, observou-se que as razões de gás de síntese se mostraram próximas, sendo apropriadas para produção de energia por meio de células a combustível, e também na obtenção de produto químicos, como metanol, dimetil éter e hidrocarbonetos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

## 7. REFERÊNCIAS

ALI, S. et al. Development of Nickel-based Catalysts for Methane Steam Reforming. In: **Proceedings of the 4th International Gas Processing Symposium**. [s.l.]: Elsevier, 2015. p. 111–116.

ALOTHMAN, Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, [s. l.], v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1944/5/12/2874>>. Acesso em: 8 jun. 2019.

AMIN, A. M.; CROISSET, E.; EPLING, W. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 36, n. 4, p. 2904–2935, 2011.

AMIN, N. A. S.; YAW, T. C. Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with partial oxidation of methane to syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 32, n. 12, p. 1789–1798, 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319906006124>>. Acesso em: 13 jun. 2019.

ANDERSON, M. T.; VAUGHEY, J. T.; POEPELMEIER, K. R. Structural similarities among oxygen-deficient perovskites. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 151–165, 1993. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm00026a003>>. Acesso em: 2 nov. 2018.

ANZELMO, B.; WILCOX, J.; LIGUORI, S. Natural gas steam reforming reaction at low temperature and pressure conditions for hydrogen production via Pd/PSS membrane reactor. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 522, p. 343–350, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.029>>.

APARICIO, L. M. Transient Isotopic Studies and Microkinetic Modeling of Methane Reforming over Nickel Catalysts. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 165, n. 2, p. 262–274, 1997. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951797914688>>. Acesso em: 13 out. 2018.

ARMOR, J. N. Catalysis and the hydrogen economy. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 101, n. 3–4, p. 131–135, 2005.

BALAT, M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 33, n. 15, p. 4013–4029, 2008. Disponível em:



<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319908005272>>. Acesso em: 7 out. 2018.

BASINI, L. et al. Catalytic partial oxidation of natural gas at elevated pressure and low residence time. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 64, p. 9–20, 2001. Disponível em: <[https://ac.els-cdn.com/S0920586100005046/1-s2.0-S0920586100005046-main.pdf?\\_tid=8426dfa9-3d0a-43b0-8503-ac0ea8b2db18&acdnat=1539608563\\_792ffc7455afb35d9a79e89a680d69c1](https://ac.els-cdn.com/S0920586100005046/1-s2.0-S0920586100005046-main.pdf?_tid=8426dfa9-3d0a-43b0-8503-ac0ea8b2db18&acdnat=1539608563_792ffc7455afb35d9a79e89a680d69c1)>.

BATIOT-DUPEYRAT, C. et al. Pulse study of CO<sub>2</sub> reforming of methane over LaNiO<sub>3</sub>. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 248, n. 1–2, p. 143–151, 2003. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X03001558>>. Acesso em: 2 nov. 2018.

BATIOT-DUPEYRAT, C. et al. CO<sub>2</sub> reforming of methane over LaNiO<sub>3</sub> as precursor material. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 107–108, p. 474–480, 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586105003524>>. Acesso em: 6 nov. 2018.

BELL, A. T. The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis. **Science**, [s. l.], v. 299, n. 5613, p. 1688–1691, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1083671>>.

BENEROSO, D. et al. Comparing the composition of the synthesis-gas obtained from the pyrolysis of different organic residues for a potential use in the synthesis of bioplastics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 111, p. 55–63, 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237014003611>>. Acesso em: 12 out. 2018.

BORUAH, A. et al. Specific surface area and pore size distribution in gas shales of Raniganj Basin, India. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 1041–1050, 2019. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s13202-018-0583-8>>. Acesso em: 8 jun. 2019.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>>. Acesso em: 7 jun. 2019.

BURDETT, J. K.; KULKARNI, G. V. Defect Patterns in Perovskites. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 110, n. 16, p. 5361–5368, 1988.

CATÓN, N. et al. Hydrogen Production by Catalytic Cracking of Methane Using Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. Influence of the Operating Conditions. In: [s.l: s.n.], p. 391–398.

CHAKRABARTI, R. et al. Spatial profiles in partial oxidation of methane and dimethyl ether in an autothermal reactor over rhodium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 483, p. 97–102, 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X14004232>>. Acesso em: 13 out. 2018.

CHEN, X. et al. Photocatalytic oxidation of methane over silver decorated zinc oxide nanocatalysts. **Nature Communications**, [s. l.], v. 7, p. 1–8, 2016. Disponível em: <[www.nature.com/naturecommunications](http://www.nature.com/naturecommunications)>. Acesso em: 13 out. 2018.

CHOISNET, J. et al. X-ray photoelectron spectroscopy, temperature-programmed desorption and temperature-programmed reduction study of LaNiO<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> +? catalysts for methanol oxidation. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, [s. l.], v. 90, n. 13, p. 1987, 1994. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=ft9949001987>>. Acesso em: 11 jun. 2019.

COSTA, A. C. F. et al. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [s. l.], v. 2, p. 14–19, 2007. Disponível em: <[file:///C:/Users/Juliana/AppData/Roaming/Microsoft/Windows/Network Shortcuts/45-212-1-PB.pdf](file:///C:/Users/Juliana/AppData/Roaming/Microsoft/Windows/Network%20Shortcuts/45-212-1-PB.pdf)>. Acesso em: 7 jun. 2019.

CUI, Y. et al. Steam reforming of glycerol: The experimental activity of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> catalyst in comparison to the thermodynamic reaction equilibrium. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 90, n. 1–2, p. 29–37, 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337309000630>>. Acesso em: 14 maio. 2019.

DE LIMA, S. M. et al. Hydrogen production through oxidative steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts derived from La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 121–122, p. 1–9, 2012. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337312001208>>. Acesso em: 4 jun. 2019.

DÍEZ-RAMÍREZ, J. et al. Kinetic, energetic and exergetic approach to the methane tri-reforming process. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 41, n. 42, p. 19339–19348, 2016.

DINCER, I. Green methods for hydrogen production. **International Journal of**

**Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 37, n. 2, p. 1954–1971, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>>.

DU, X. et al. Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/CeO<sub>2</sub> Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 116, n. 18, p. 10009–10016, 2012. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp300543r>>.

DURÁN, P. et al. Metal citrate polymerized complex thermal decomposition leading to the synthesis of BaTiO<sub>3</sub>: Effects of the precursor structure on the BaTiO<sub>3</sub> formation mechanism. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 1828–1836, 2001.

ECHCHAHED, B.; KALIAGUINE, S.; ALAMDARI, H. Well Dispersed Co<sub>0</sub> by Reduction of LaCoO<sub>3</sub> Perovskite. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 1, 2006. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/ijcre.2006.4.1/ijcre.2006.4.1.1332/ijcre.2006.4.1.1332.xml>>.

ENGER, B. C.; LØDENG, R.; HOLMEN, A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 346, n. 1–2, p. 1–27, 2008.

ERRI, P.; DINKA, P.; VARMA, A. Novel perovskite-based catalysts for autothermal JP-8 fuel reforming. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 61, n. 16, p. 5328–5333, 2006. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250906002284>>. Acesso em: 14 maio. 2019.

ESCALONA, N. et al. Ni nanoparticles prepared from Ce substituted LaNiO<sub>3</sub> for the guaiacol conversion. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 481, p. 1–10, 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X14002919>>. Acesso em: 26 abr. 2019.

FALCÓN, H.; CARBONIO, R. .; FIERRO, J. L. . Correlation of Oxidation States in LaFe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>3+δ</sub> Oxides with Catalytic Activity for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Decomposition. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 203, n. 2, p. 264–272, 2001. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951701933512>>. Acesso em: 28 maio. 2019.

FAN, M.-S.; ABDULLAH, A. Z.; BHATIA, S. Catalytic Technology for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 192–208, 2009. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cctc.200900025>>.

FATSIKOSTAS, A. N.; KONDARIDES, D. .; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 75, n. 1–4, p. 145–155, 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586102000573>>.

FERRI, D.; FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 119–126, 1998.

FJELLVÅG, H. et al. Thermal analysis as an aid in the synthesis of non-stoichiometric perovskite type oxides. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 256, n. 1, p. 75–89, 1995. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040603194022201>>.

FOGER, K.; HOANG, M.; TURNEY, T. W. Formation and thermal decomposition of rare-earth carbonates. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 77–82, 1992. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02403646>>.

FORNI, L. et al. **La-Ce-Co perovskites as catalysts for exhaust gas depollution** **Applied Catalysis B: Environmental**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[https://ac.els-cdn.com/0926337395000399/1-s2.0-0926337395000399-main.pdf?\\_tid=44f54985-68f4-4309-99cf-2366d3160619&acdnat=1542045633\\_432aad658ad03e3e5d51ecf911642751](https://ac.els-cdn.com/0926337395000399/1-s2.0-0926337395000399-main.pdf?_tid=44f54985-68f4-4309-99cf-2366d3160619&acdnat=1542045633_432aad658ad03e3e5d51ecf911642751)>.

FRANCHINI, C. A. et al. Ce-substituted LaNiO<sub>3</sub> mixed oxides as catalyst precursors for glycerol steam reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 147, p. 193–202, 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337313005547>>. Acesso em: 7 maio. 2019.

GADALLA, A. M.; BOWER, B. The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 43, n. 11, p. 3049–3062, 1988. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250988800587>>. Acesso em: 13 out. 2018.

GALLEGO, G. S. et al. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over La-Ni based perovskite precursors. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 311, n. 1–2, p. 164–171, 2006.

GALLEGO, G. S. et al. Carbon dioxide reforming of methane over La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> as catalyst precursor-Characterization of carbon deposition. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 133–135,

n. 1–4, p. 200–209, 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586107009066>>. Acesso em: 25 mar. 2019.

GALLEGO, G. S. et al. Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_{3-\delta}$  perovskites. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 369, n. 1–2, p. 97–103, 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X09006267>>. Acesso em: 4 jun. 2019.

GUO, J. et al. La-based perovskite precursors preparation and its catalytic activity for  $\text{CO}_2$  reforming of  $\text{CH}_4$ . **Materials Letters**, [s. l.], v. 57, n. 28, p. 4450–4455, 2003. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X03003410>>. Acesso em: 7 maio. 2019.

HALMANN, M.; STEINFELD, A. Fuel saving, carbon dioxide emission avoidance, and syngas production by tri-reforming of flue gases from coal- and gas-fired power stations, and by the carbothermic reduction of iron oxide. **Energy**, [s. l.], v. 31, n. 15, p. 3171–3185, 2006.

HEITNES HOFSTAD, K. et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas over rhodium catalysts. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 40, n. 2–3, p. 157–170, 1998. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586198000042>>. Acesso em: 15 out. 2018.

HERBSCHLEB, C. . **Reactor STM : imaging catalysts under realistic conditions**. 2011. Leiden University, [s. l.], 2011. Disponível em: <<https://openaccess.leidenuniv.nl/handle/1887/17620>>

HICKMAN, D. A.; SCHMIDT, L. D. Production of Syngas by Direct Catalytic Oxidation of Methane. **Science**, [s. l.], v. 259, n. 5093, p. 343–346, 1993. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.259.5093.343>>. Acesso em: 14 out. 2018.

HUANG, K.; GOODENOUGH, J. B. 10 - Steam methane reforming and carbon formation in solid oxide fuel cells (SOFCs). **Woodhead Publishing Series in Energy**, [s. l.], p. 183–196, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696283500100>>.

ISLAM, M. S.; DAVIES, R. A. Atomistic study of dopant site-selectivity and defect association in the lanthanum gallate perovskite. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 86–93, 2004. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org>>. Acesso em: 30

abr. 2019.

IZQUIERDO, U. et al. Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 38, n. 18, p. 7623–7631, 2013. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319912021738>>. Acesso em: 15 jun. 2019.

JIANG, H. et al. Preparation of Ni/MgxTi1-xO catalysts and investigation on their stability in tri-reforming of methane. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 88, n. 10, p. 988–995, 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382007001142>>. Acesso em: 15 jun. 2019.

JIAO, F. et al. Selective conversion of syngas to light olefins. **Science**, [s. l.], v. 351, n. 6277, p. 1065–1068, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.aaf1835>>. Acesso em: 12 jun. 2019.

KANG, J. S. et al. Nickel-based tri-reforming catalyst for the production of synthesis gas. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 332, n. 1, p. 153–158, 2007.

KHAN, M. S.; ISLAM, M. S.; BATES, D. R. Dopant Substitution and Ion Migration in the LaGaO<sub>3</sub>-Based Oxygen Ion Conductor. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 102, n. 17, p. 3099–3104, 2002. Disponível em: <<https://people.bath.ac.uk/msi20/publications/pdfs/LaGaO3.pdf>>. Acesso em: 30 abr. 2019.

KIRCHNEROVA, J.; ALIFANTI, M.; DELMON, B. Evidence of phase cooperation in the LaCoO<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalytic system in relation to activity in methane combustion. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 231, n. 1–2, p. 65–80, 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X01009036>>.

KRUPICKA, E.; RELLER, A.; WEIDENKAFF, A. Morphology of nanoscaled LaMO<sub>3</sub>-particles (M=Mn, Fe, Co, Ni) derived by citrate precursors in aqueous and alcoholic solvents. **Crystal Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 3–4, p. 195–202, 2002. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1463018402000291>>.

LAMONIER, C.; WROBEL, G.; BONNELLE, J. P. Behaviour of ceria under hydrogen treatment: thermogravimetry and in situ X-ray diffraction study. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 4, n. 12, p. 1927, 1994. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=jm9940401927>>. Acesso em: 11 maio. 2019.

LEE, D. W.; WON, J. H.; SHIM, K. B. Low temperature synthesis of BaCeO<sub>3</sub> nano powders by the citrate process. **Materials Letters**, [s. l.], v. 57, n. 22–23, p. 3346–3351, 2003. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X03000727>>.

LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998. Acesso em: 7 jun. 2019.

LERCHER, J. A. et al. **Chapter 6- METHANE UTILISATION VIA SYNTHESIS GAS GENERATION - CATALYTIC CHEMISTRY AND TECHNOLOGY** J.A. LERCHER, J.H. BITTER, A.G. STEGHUIS, J.G. VAN OMMEN AND K. SESHAN. [s.l.] : CATALYTIC CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, 1999.

LEVY, M. R. Chapter 3: Perovskite Perfect Lattice. **Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials.**, [s. l.], p. 79–114, 2005.

LI, X. et al. Dry reforming of methane over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 202, p. 683–694, 2017.

LI, Y.; FU, Q.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 27, n. 3, p. 179–191, 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337300001478>>. Acesso em: 13 out. 2018.

LIANG, J. J.; WENG, H. S. Rearrangement and disproportionation of toluene over La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 140, n. 2, p. 302–310, 1993. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951783710857>>. Acesso em: 28 abr. 2019.

LIMA, S. M. et al. Structural features of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>mixed oxides and performance for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 311, n. 1–2, p. 94–104, 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X06004546>>. Acesso em: 3 nov. 2018.

LIN, K.-H.; WANG, C.-B.; CHIEN, S.-H. Catalytic performance of steam reforming of ethanol at low temperature over LaNiO<sub>3</sub> perovskite. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 38, n. 8, p. 3226–3232, 2013. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319913000578>>. Acesso em: 5 jun. 2019.

LINO, A. V. P. et al. Syngas for Fischer-Tropsch synthesis by methane tri-reforming using nickel supported on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> promoted with Zr, Ce and Ce-Zr. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 481, p. 747–760, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433219307603?via%3Dihub>>. Acesso em: 15 jun. 2019.

LIU, Z.-W. et al. Hydrogen production for fuel cells through methane reforming at low temperatures. **Jounal Of Power Sources**, [s. l.], v. 111, n. 23, p. 283–287, 2002. Disponível em: <[https://ac.els-cdn.com/S0378775302003178/1-s2.0-S0378775302003178-main.pdf?\\_tid=707e003c-616a-4c72-8e5f-e0d562a63f0f&acdnat=1542207291\\_be3021f47d3124f872d870f0f03d6b7e](https://ac.els-cdn.com/S0378775302003178/1-s2.0-S0378775302003178-main.pdf?_tid=707e003c-616a-4c72-8e5f-e0d562a63f0f&acdnat=1542207291_be3021f47d3124f872d870f0f03d6b7e)>.

MCCARTY, J. G.; WISE, H. Perovskite catalysts for methane combustion. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 231–248, 1990. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0920586190870204>>. Acesso em: 6 nov. 2018.

MINH, D. P. et al. **Hydrogen Production From Biogas Reforming: An Overview of Steam Reforming, Dry Reforming, Dual Reforming, and Tri-Reforming of Methane**. [s.l.] : Elsevier Ltd., 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012811197000004X>>.

MISONO, M. Catalysis of perovskite and related mixed oxides. **Studies in Surface Science and Catalysis**, [s. l.], v. 176, p. 67–95, 2013.

MME. **Energia Termelétrica: gás natural, biomassa, carvão, nuclear**. Rio de Janeiro: EPE, 2016. Disponível em: <[http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-173/Energia Termelétrica - Online 13maio2016.pdf](http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-173/Energia%20Termel%C3%A9trica%20-%20Online%2013maio2016.pdf)>. Acesso em: 7 out. 2018.

MONTEIRO, R. de S. et al. Characterization of PdCeO<sub>2</sub> interaction on alumina support and hydrogenation of 1,3-butadiene. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 131, n. 1, p. 89–106, 1995. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0926860X95001379>>. Acesso em: 13 jun. 2019.

MOURE, C.; PEÑA, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. **Progress in Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 43, n. 4, p. 123–148, 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079678615000230>>. Acesso em:



21 out. 2018.

NAM, J. W. et al. Methane Dry Reforming over Well-dispersed Ni Catalyst Prepared from Perovskite-type Mixed Oxides. In: [s.l: s.n.]. p. 843–848.

NIETO, J. M. L.; SOLSONA, B. Gas phase heterogeneous partial oxidation reactions. In: **Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis**. [s.l.]: Elsevier, 2018. p. 211–286.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 67, p. 597–611, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>>.

NOELKER, K.; JOHANNING, J. **Autothermal reforming: a flexible syngas route with future potential**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/media/products\\_services/fertilizer\\_plants/ammonium\\_sulphate\\_plants/autothermal\\_reforming\\_syngas\\_2010\\_paper.pdf](https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/media/products_services/fertilizer_plants/ammonium_sulphate_plants/autothermal_reforming_syngas_2010_paper.pdf)>.

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

PEREÑIGUEZ, R. et al. LaNiO<sub>3</sub> as a precursor of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>: Effect of the presence of an amorphous NiO phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 123–124, p. 324–332, 2012. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337312001919>>. Acesso em: 28 maio. 2019.

PEYMANI, M.; ALAVI, S. M.; REZAEI, M. Preparation of highly active and stable nanostructured Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for syngas production by partial oxidation of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 41, n. 15, p. 6316–6325, 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915317249>>. Acesso em: 14 out. 2018.

PICHAS, C. et al. Kinetic study of the catalytic dry reforming of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4</sub> perovskite-type oxides. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 386, n. 1–2, p. 116–123, 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X10005387>>.

PINO, L. et al. Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni-ceria catalysts: Effect of La-doping. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 104, n. 1–2, p. 64–73, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.027>>.

PINO, L. et al. Hydrogen from biogas: Catalytic tri-reforming process with Ni/LaCeO mixed oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 148–149, p. 91–105, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.043>>.

POLYCHRONOPOULOU, K.; KALAMARAS, C. M.; EFSTATHIOU, A. M. Ceria-Based Materials for Hydrogen Production Via Hydrocarbon Steam Reforming and Water-Gas Shift Reactions. **Recent Patents on Materials Science**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 122–145, 2011. Disponível em: <<http://www.benthamdirect.org/pages/content.php?MATS/2011/00000004/00000002/0004MATS.SGM>>.

PONCE, S.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 24, n. 3–4, p. 193–205, 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337399001113>>. Acesso em: 21 out. 2018.

POPA, M. Synthesis of lanthanum cobaltite (LaCoO<sub>3</sub>) by the polymerizable complex route. **Solid State Ionics**, [s. l.], v. 151, n. 1–4, p. 251–257, 2002. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273802007191>>.

PRASAD, R.; KENNEDY, L. A.; RUCKENSTEIN, E. Catalytic Combustion. **Catalysis Reviews**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 1–58, 1984. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01614948408078059>>. Acesso em: 21 out. 2018.

PRETTRE, M.; EICHNER, C.; PERRIN, M. The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen. **Transactions of the Faraday Society**, [s. l.], v. 42, n. 0, p. 335b, 1946. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=tf946420335b>>. Acesso em: 14 out. 2018.

QIAO, L.; BI, X. Direct observation of Ni<sub>3+</sub> and Ni<sub>2+</sub> in correlated LaNiO<sub>3-δ</sub> films. **EPL**, [s. l.], v. 93, n. 5, p. 57002, 2011. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0295-5075/93/i=5/a=57002?key=crossref.302eefdce962b18e2c04a5012f3834aa>>. Acesso em: 27 abr. 2019.

RABE, S.; TRUONG, T. B.; VOGEL, F. Catalytic autothermal reforming of methane: Performance of a kW scale reformer using pure oxygen as oxidant. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 318, n. January 2006, p. 54–62, 2007.

RABELO-NETO, R. C. et al. CO<sub>2</sub> reforming of methane over supported LaNiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 221, p. 349–361, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.022>>.

RAMIREZ, B. N.; ESCOTE, M. T.; FONSECA, F. C. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS LaNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**. 2014. Universidade Federal do ABC, [s. l.], 2014. Acesso em: 28 maio. 2019.

RAU, F. et al. Efficiency of a pilot-plant for the autothermal reforming of biogas. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319918311066>>. Acesso em: 30 out. 2018.

READ, M. S. D. et al. Defect Chemistry of La<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co, Cu): Relevance to Catalytic Behavior. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 103, n. 9, p. 1558–1562, 2002. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp984059s>>. Acesso em: 23 abr. 2019.

RESENDE, K. A. et al. Hydrogen production by reforming of acetic acid using La–Ni type perovskites partially substituted with Sm and Pr. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 242, p. 71–79, 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586114004945>>. Acesso em: 12 jun. 2019.

RIDA, K. et al. Surface properties and catalytic performance of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> perovskite-type oxides for CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> combustion. [s. l.], 2006. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/catcom](http://www.elsevier.com/locate/catcom)>.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. New aspects of syngas production and use. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 63, n. 2–4, p. 159–164, 2000.

RUCKENSTEIN, E.; HU, Y. H. Interactions between Ni and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared Using Different Ni Precursors. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 161, n. 1, p. 55–61, 1996. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002195179690161X>>. Acesso em: 10 jun. 2019.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 35, n. 5, p. 1633–1645, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953411001085>>. Acesso em: 12 out.

2018.

SADI, F. Hydrogen formation in the reaction of steam with Rh/CeO<sub>2</sub> catalysts: a tool for characterising reduced centres of ceria. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 213, n. 2, p. 226–234, 2003. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951702000805>>. Acesso em: 11 maio. 2019.

SANTOS, H.; DE SILVA, L. P. C.; PASSOS, F. B. Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 7, n. 4, p. 1441–1468, 2015.

SARACCO, G. Methane combustion on Mg-doped LaMnO<sub>3</sub> perovskite catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 277–288, 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337398001180>>. Acesso em: 21 out. 2018.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCHMAL, M.; TONIOLO, F. S.; KOZONOE, C. E. Perspective of Catalysts for (Tri) Reforming of Natural gas and Flue gas rich in CO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X18304782>>.

SCHULZ, L. A. et al. On the coke deposition in dry reforming of methane at elevated pressures. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 504, p. 599–607, 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X15001477>>. Acesso em: 13 out. 2018.

SEBASTIAN, M. T. ABO<sub>3</sub> TYPE PEROVSKITES. **Dielectric Materials for Wireless Communication**, [s. l.], p. 161–203, 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080453309000066>>. Acesso em: 22 out. 2018.

SENA, H. J. **Oxidação de Monóxido de Carbono Sobre Catalisadores à Base de Ferro ou Manganês Suportados ou Trocados em Zeólitas H- Mordenita ou Ce-Mordenita**. 2015. [s. l.], 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/4169/6783.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 12 jun. 2019.

SILVA, P. P. et al. Hydrogen production from steam and oxidative steam reforming of

liquefied petroleum gas over cerium and strontium doped LaNiO<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 289, p. 211–221, 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092058611630623X>>. Acesso em: 4 jun. 2019.

SINGH, D.; SINGH, R. **Synthesis and characterization of Ruddlesden-Popper (RP) type phase LaSr<sub>2</sub>MnCrO<sub>7</sub>**. **Chem. Sci.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.ias.ac.in/article/fulltext/jcsc/122/06/0807-0811>>. Acesso em: 25 mar. 2019.

SLAA, J. C.; BERGER, R. J.; MARIN, G. B. **Partial oxidation of methane to synthesis gas over Rh/  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high temperatures**. **Catalysis Letters**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FA%3A1018957631890.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2018.

SOKOLOVSKII, V. D. Principles of Oxidative Catalysis on Solid Oxides. **Catalysis Reviews**, [s. l.], v. 32, n. 1–2, p. 1–49, 1990. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01614949009349939>>. Acesso em: 2 nov. 2018.

SOLOV'EV, S. A. et al. **TRI-REFORMING OF METHANE ON STRUCTURED Ni-CONTAINING CATALYSTS**. **Theoretical and Experimental Chemistry**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs11237-012-9262-x.pdf>>. Acesso em: 17 out. 2018.

SONG, C.; PAN, W. Tri-reforming of methane: A novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H<sub>2</sub>/CO ratios. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 98, n. 4, p. 463–484, 2004.

SOUZA, M. M. V. .; ARANDA, D. A. .; SCHMAL, M. Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 204, n. 2, p. 498–511, 2001. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951701933986>>. Acesso em: 13 out. 2018.

SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 281, p. 19–24, 2005.

SU, Y.-J.; PAN, K.-L.; CHANG, M.-B. Modifying perovskite-type oxide catalyst LaNiO<sub>3</sub> with Ce for carbon dioxide reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 39, n. 10, p. 4917–4925, 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036031991400127X>>. Acesso em: 28

maio. 2019.

SUTTHIUMPORN, K. et al. CO<sub>2</sub> dry-reforming of methane over La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> perovskite (M = Bi, Co, Cr, Cu, Fe): Roles of lattice oxygen on C–H activation and carbon suppression. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 37, n. 15, p. 11195–11207, 2012. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319912009135>>. Acesso em: 14 jun. 2019.

SUTTHIUMPORN, K.; KAWI, S. Promotional effect of alkaline earth over Ni–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>: Role of surface oxygen species on H<sub>2</sub> production and carbon suppression. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 36, n. 22, p. 14435–14446, 2011. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319911019094>>. Acesso em: 14 jun. 2019.

ŚWIRK, K.; GRZYBEK, T.; MOTAK, M. Tri-reforming as a process of CO<sub>2</sub> utilization and a novel concept of energy storage in chemical products. **E3S Web of Conferences**, [s. l.], v. 14, p. 02038, 2017. Disponível em: <<http://www.e3s-conferences.org/10.1051/e3sconf/20171402038>>.

TABATA, K.; MATSUMOTO, I.; MISONO, M. Catalytic properties and surface states of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE**, [s. l.], v. 22, p. 4031–4035, 1987. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2FBF01133354.pdf>>.

TANABE, E. Y.; ASSAF, E. M. **ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITA PARA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE NO COM CO**Quim. Nova. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol32No5\\_1129\\_08-AR08182.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol32No5_1129_08-AR08182.pdf)>. Acesso em: 28 maio. 2019.

TONIOLO, F. S. **Óxidos Mistos Do Tipo Perovskita Para a Geração De Gás De Síntese**. 2010. Universidade Federal do Rio de Janeiro, [s. l.], 2010.

TSIPOURIARI, V. A.; VERYKIOS, X. E. Carbon and Oxygen Reaction Pathways of CO<sub>2</sub> Reforming of Methane over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Studied by Isotopic Tracing Techniques. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 187, n. 1, p. 85–94, 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951799925654>>.

TSIPOURIARI, V. A.; VERYKIOS, X. E. Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 64, n. 1–2, p. 83–90, 2001. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586100005113>>.

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

VALDERRAMA, G. et al. LaNi<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskite-type oxides as catalysts precursors for dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 565, p. 26–33, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X18303764>>. Acesso em: 3 nov. 2018.

VAZ, T.; SALKER, A. V. Preparation, characterization and catalytic CO oxidation studies on LaNi<sub>1-x</sub>CoxO<sub>3</sub> system. **Materials Science and Engineering: B**, [s. l.], v. 143, n. 1–3, p. 81–84, 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510707003017>>. Acesso em: 28 maio. 2019.

VELLA, L. D. et al. Catalytic partial oxidation of CH<sub>4</sub> with nickel–lanthanum-based catalysts. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 171, n. 1, p. 84–96, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586111003919>>. Acesso em: 5 nov. 2018.

VERMEIREN, W. J. M.; BLOMSMA, E.; JACOBS, P. A. Catalytic and thermodynamic approach of the oxyreforming reaction of methane. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 13, n. 2–3, p. 427–436, 1992. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092058619280168M>>. Acesso em: 14 out. 2018.

VERYKIOS, X. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], 2003. a. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036031990200215X>>.

VERYKIOS, X. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], 2003. b. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036031990200215X>>. Acesso em: 15 jun. 2019.

VOITIC, G. et al. **Chapter 10 - Hydrogen Production**. [s. l.], 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811459-9.00010-4>>. Acesso em: 30 out. 2018.

WALKER, D. M. et al. Synthesis gas production to desired hydrogen to carbon monoxide ratios by tri-reforming of methane using Ni–MgO–(Ce,Zr)O<sub>2</sub> catalysts.

**Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 445–446, p. 61–68, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X12005376>>. Acesso em: 17 out. 2018.

WANG, H. Y.; RUCKENSTEIN, E. CH<sub>4</sub>/CD<sub>4</sub> Isotope Effect and the Mechanism of Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 103, n. 51, p. 11327–11331, 1999. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp992348q>>.

WANG, M. et al. Effects of Ce substitution at the A-site of LaNi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> perovskite on the enhanced catalytic activity for dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 224, p. 214–221, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337317309694>>. Acesso em: 14 maio. 2019.

XIONG, J. et al. Molecular simulation of methane adsorption in slit-like quartz pores. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 112, p. 110808–110819, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA22803H>>. Acesso em: 8 jun. 2019.

YANG, E. et al. Steam CO<sub>2</sub> reforming of methane over La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 40, n. 35, p. 11831–11839, 2015. a. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915015037>>.

YANG, E. et al. Steam CO<sub>2</sub> reforming of methane over La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 40, n. 35, p. 11831–11839, 2015. b. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915015037>>. Acesso em: 5 jun. 2019.

YANG, E. et al. Combined steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane over La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite oxides. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 299, p. 242–250, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586117302043>>. Acesso em: 14 jun. 2019.

YORK, A. P. E.; XIAO, T.; GREEN, M. L. H. Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. **Topics in Catalysis**, [s. l.], v. 22, n. 3–4, 2003. Disponível em: <<https://sci-hub.tw/10.1023/A:1023552709642>>

ZHANG-STEENWINKEL, Y.; BECKERS, J.; BLIEK, A. Surface properties and catalytic performance in CO oxidation of cerium substituted lanthanum–manganese oxides. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 235, n. 1–2, p. 79–92, 2002. Disponível em:



<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X02002417>>.

ZHANG, Z. et al. Steam reforming of acetic acid over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Correlation of nickel loading with properties and catalytic behaviors of the catalysts. **Fuel**, [s. l.], v. 217, p. 389–403, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236117316964>>. Acesso em: 5 nov. 2018.

ZHANG, Z.; VERYKIOS, X. E. Mechanistic aspects of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni catalysts. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 38, n. 3–4, p. 175–179, 1996. a. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF00806565>>. Acesso em: 15 maio. 2019.

ZHANG, Z.; VERYKIOS, X. E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 138, n. 1, p. 109–133, 1996. b. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0926860X95002383>>. Acesso em: 15 maio. 2019.

ZHAO, K. et al. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> perovskites as oxygen carriers for the partial oxidation of methane to syngas. **Chinese Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 35, n. 7, p. 1196–1205, 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S187220671460084X>>. Acesso em: 15 out. 2018.

ZHAO, Z.; YANG, X.; WU, Y. Comparative study of Nickel-based perovskite-like mixed oxide catalysts for direct decomposition of NO. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 281–297, 1996. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0926337395000674>>.

ZHONG, Z. et al. Methane combustion over B-site partially substituted perovskite-type LaFeO<sub>3</sub> prepared by sol-gel method. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 156, n. 1, p. 29–41, 1997. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X97000033>>. Acesso em: 20 out. 2018.