UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CAMILA ROBERTA BUENO DA SILVA

PEROVSKITAS A BASE DE NÍQUEL PARA A OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

RIO DE JANEIRO

2010

Camila Roberta Bueno da Silva

PEROVSKITAS A BASE DE NÍQUEL PARA A OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Dissertação submetida ao corpo docente do curso de Pós Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências

Orientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Rio de Janeiro
2010

S586p Silva, Camila Roberta Bueno da.
Perovskitas a base de níquel para a oxidação parcial do metano/ Camila Roberta Bueno da Silva. – 2010.
103 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2010.

Orientadoras: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

1. Perovskita. 2. Níquel. 3. Oxidação Parcial do Metano. 4. Gás de Síntese – Teses. I. Souza, Mariana Mattos Vieira Mello. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

CDD: 661.0625

PEROVSKITAS A BASE DE NÍQUEL PARA A OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Camila Roberta Bueno da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUESITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Aprovada por:

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D. Sc.- Orientadora

Donato Alexandre Gomes Aranda, D. Sc.

Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, D. Sc.

Alexandre Carlos Camacho Rodrigues, D. Sc.

Rio de Janeiro - RJ – Brasil.

Abril, 2010.

DEDICATÓRIA

A Deus, por me guiar pelos caminhos da vida.

Em especial aos meus pais Antonio Marcio e Francisca, pelo amor incondicional e pelos inúmeros exemplos de amor e perseverança .

Aos meus irmãos, Ana Carolina e Marcinho, pelo permanente incentivo e amizade e mesmo distantes são presenças constantes em minha vida.

Ao meu Thi, pelo amor, apoio e por sempre estar ao meu lado.

As minhas queridas amigas do 407-F, que tão carinhosamente dividiram seu espaço, garantindo a tranqüilidade para a realização deste trabalho e, além disso, pelo convívio, amizade e paciência.

A minha querida amiga Ana Cristina, por toda ajuda e amizade

Aos meus amigos, pela amizade e carinho.

AGRADECIMENTOS

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

À minha orientadora Mariana não só pelas sugestões, críticas, orientação segura e tranqüila na realização deste trabalho, mas também pela confiança em mim depositada, apoio por todos os anos de convívio, e principalmente paciência.

A todos os amigos e colegas do LABTECH, Adney, Amanda, Aline, Leandro, Robinson, Octavio, Pablo, Jaqueline e Irina pela amizade, companheirismo e pela valiosa ajuda durante a realização deste trabalho.

Agradecimento em especial a Leandro, Robinson, Irina e Nielson pela significativa contribuição dada nesse trabalho, Sem elas a realização deste seria muito mais difícil.

Aos técnicos do NUCAT, Leila, Júlio, Natália, Anacleto pela realização das análises que enriqueceram este trabalho. Agradecimento especial ao Carlos Andre, pela valiosa ajuda nas análises de Rietveld.

A todos amigos do Rio de Janeiro, principalmente Andressa, que me acolheram e ajudaram para que esse trabalho se concretizasse.

RESUMO

SILVA, Camila Roberta Bueno da. **Perovskitas a base de níquel para a oxidação parcial do metano.** Rio de Janeiro, 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Perovskitas de níquel com composição $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (x= 0,0, 0,2 e 0,4) foram preparadas por dois métodos, combustão e coprecipitação, e avaliadas como catalisadores na reação de oxidação parcial do metano. Foram avaliados os efeitos da composição e da metodologia de síntese sobre as propriedades estruturais e morfológicas dos catalisadores. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X, área superficial (método de BET), redução à temperatura programada (TPR), fluorescência de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Independente da metodologia de síntese, em todas as amostras a fase perovskita foi obtida, além de uma pequena quantidade de NiO e $La(OH)_3$ nas amostras dopadas. A análise de Rietveld permitiu quantificar as fases presentes nas amostras, sendo a porcentagem de NiO menor que 5%. O comportamento em atmosfera redutora foi dependente do grau de substituição. Os difratogramas dos catalisadores após a redução revelaram o colapso da estrutura original, formando as fases La_2O_3 e Ni°, no caso das amostras não dopadas, além das fases Co° e liga Ni-Fe, nas amostras dopadas com cobalto e ferro, respectivamente. Os perfis de TPR revelaram que a adição de cobalto ou ferro aumenta a temperatura de redução do catalisador. Os catalisadores mostraram-se ativos e estáveis na oxidação parcial do metano, apresentando comportamentos similares durante 24 h de reação a 750°C. Os catalisadores avaliados apresentaram grande estabilidade com o tempo reacional, indicando resistência à formação de carbono.

Palavras-chave: Perovskitas. Níquel. Oxidação parcial do metano. Gás de síntese.

ABSTRACT

SILVA, Camila Roberta Bueno da. **Perovskitas a base de níquel para a oxidação parcial do metano.** Rio de Janeiro, 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Nickel perovskites with composition of $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (x= 0,0, 0,2 e 0,4) were prepared by two different methods, combustion and coprecipitation, and evaluated in the reaction of partial oxidation of methane. The effects of the composition and synthesis method were evaluated on the structural and morphological properties of the catalysts. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, specific surface area (BET method), temperature programmed reduction, X-ray fluorescence and scanning electron microscopy. Regardless of the synthesis method, all the samples exhibited the perovskite phase, and a small amount of NiO and $La(OH)_3$ for doped samples. Rietveld analysis allowed to quantify the phases present in the samples, with the percentage of NiO less than 5%. The reduction behavior was dependent on the substitution degree. The diffractograms of the catalysts after reduction revealed the collapse of the original structure, with formation of La_2O_3 and Ni°, in the case of undoped samples, besides Co° and Ni-Fe alloy for the samples doped with cobalt and iron, respectively. TPR profiles revealed that the addition of copper and iron increases the reduction temperature of the catalyst. The catalysts were active and stable for the partial oxidation of methane, showing similar behavior during 24 h of reaction at 750^0C. The catalysts presented great stability with the reaction time, indicating resistance to the formation of carbon.

Keywords: Perovskites. Nickel. Partial oxidation of methane. Syngas.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Características dos reagentes utilizados na síntese dos catalisadores perovskita.	34
Tabela 3.2	Tempos de retenção e fatores de calibração das áreas dos cromatogramas.	44
Tabela 4.1	Composição química global dos catalisadores.	46
Tabela 4.2	Composição química da fase perovskita dos catalisadores.	47
Tabela 4.3	Dados cristalográficos das fichas padrões utilizadas	49
Tabela 4.4	Valores das porcentagens de cada fase presente nas amostras, tamanho de cristalito e parâmetros de rede.	52
Tabela 4.5	Dados cristalográficos das fichas padrões utilizadas para identificar as amostra reduzidas	59
Tabela 4.6	Porcentagens de cada fase presente nas amostras reduzidas	60
Tabela 4.7	Tamanho médio de cristais das fases metálicas das amostras reduzidas.	61
Tabela 4.8	Área específica das amostras sintetizadas por diferentes métodos.	67
Tabela I.1	Massas de nitratos para as diferentes composições de Ni na amostra $LaNi_{1-x}Co_xO_3$.	91
Tabela I.2	Massas de nitratos para as diferentes composições de Ni na amostra $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$.	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Etapas da conversão do gás natural em combustíveis sintéticos (NIELSEN *et al.*,2002).	5
Figura 2.2	Distribuição de produtos no equilíbrio químico sob condições de pressão atmosférica e razão de alimentação CH_4:O_2 de 2:1	8
Figura 2.3	Efeito da temperatura na quantidade de carbono depositada, utilizando CH_4 puro e CO puro (Claridge *et al*, 1993)	10
Figura 2.4	Microscopia do catalisador a base de níquel após reação de oxidação parcial do metano (TSANG et al.,1995).	11
Figura 2.5	Medidas do perfil de temperatura axial durante oxidação parcial do metano em reator de leito fixo (PRETTRE *et al.*, 1946).	12
Figura 2.6	Esquema do leito catalítico durante a oxidação parcial do metano sobre 25%Ni/Al_2O_3 (DISSANAYAKE *et al.*, 1991).	15
Figura 2.7	Estrutura da perovskita do tipo ABO_3: (a) cátion A; (b) cátion B, no centro da célula unitária (TWU e GALLAGHER, 1993).	18
Figura 2.8	Perfil de TPR das amostras parcialmente substituídas de $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ (Araujo *et al.*, 2005)	21
Figura 2.9	Difratogramas da perovskita $LaNiO_3$, (a) PDF 88-0633, (b) catalisador após calcinação, (c) depois do tratamento de redução sob atmosfera de hidrogênio a 700°C, (d) após 1 hora de reação a 700°C, (e) após 15 horas de reação. (O) Ni°, (∇) La_2O_3 e (◊) $La_2O_2CO_3$. (Galleto *et al.*, 2006)).	24
Figura 2.10	Difratogramas dos catalisadores LaNiO3 nas diferentes condições de calcinação. (Lima *et al.*, 2007)	25
Figura 2.11	Conversão do metano em diferentes temperaturas reacionais (Araujo *et al.,* 2005)	26
Figura 2.12	Seletividade do H_2 e CO obtida em função de diferentes temperaturas reacionais para os catalisadores sintetizados (Araujo *et al,* .2005).	27
Figura 2.13	Curvas de redução a temperatura programada das amostras (a) $LaFeO_3$, (b) $LaNi_{0.3}Fe_{0.7}O_3$, (c) $LaNi_{0.7}Fe_{0.3}O_3$ e (d) $LaNiO_3$. (PROVEDIER *et al.*, 1999).	32
Figura 3.1	Esquema da preparação dos catalisadores $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (x= 0, 0,2 e 0,4) pelo método de combustão.	35
Figura 3.2	Imagem do processo de preparação das perovskitas pelo método de combustão.	36
Figura 3.3	Esquema da preparação dos catalisadores $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (x= 0, 0,2 e 0,4) pelo método de coprecipitação.	37
Figura 3.4	Imagem do processo de preparação das perovskitas pelo método de	38

coprecipitação.

Figura 3.5 Representação esquemática da unidade reacional. (a) gases da reação, gás de arraste, (b) compressor de ar e cilindro de hidrogênio, (c) controladores mássicos, (d) medidor de fluxo, (e) forno elétrico e reator U, (f) cromatográfo, (g) computador. 41

Figura 3.6 Representação esquemática dos detectores em série 42

Figura 3.7a Cromatograma típico obtido, através do detector de condutividade térmica (TCD) do meio reacional a 400°C. 43

Figura 3.7b Cromatograma típico obtido através do detector de condutividade térmica (TCD) dos produtos reacionais e metano não reagido a 800°C. 43

Figura 3.8 Cromatograma típico obtido, através do detector de ionização de chama (FID). 44

Figura 4.1 Difratogramas das amostras $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ (a e c) e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (c e d), sintetizadas pelos métodos de combustão (a e b) e coprecipitação (c e d). Fases: perovskita (∇), NiO ( ) e $La(OH)_3$ (O). 48

Figura 4.2 Análise de Rietveld dos catalisadores (a) $LaNiO_3$-CB, (b) $LaNiO_3$-CP, (c) $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ -CB, (d) $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ –CP, (e) $LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$ -CB, (f) $LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$ –CP, (g) $LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ –CB, (h) $LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ –CP, (i) $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ –CB e (j) $LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$ –CP. (|- Perovskita,| -$La(OH)_3$, |-NiO). 51

Figura 4.3 Difratogramas dos picos de maior intensidade das amostras $LaNi_{1-x}Co_xO_3$, sintetizadas pelos métodos de combustão (a) e coprecipitação (b). 53

Figura 4.4 Difratogramas dos picos de maior intensidade das amostras $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$, sintetizadas pelos métodos de combustão (a) e coprecipitação (b). 54

Figura 4.5 Parâmetros de rede em relação à substituição parcial de níquel por cobalto ou ferro nas amostras $LaNi_{1-x}Co_xO_3$(a e b) e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$. (c e d) sintetizados pelos métodos de combustão e coprecipitação 55

Figura 4.6 Difratogramas das amostras $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ (A e C) e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (B e D), sintetizadas pelos métodos de combustão (A e B) e coprecipitação (C e D). Fases: La_2O_3 (•), liga Ni-Fe (O), Ni°-Co° ( ) e $La(OH)_3$ (∇). 56

Figura 4.7 Ampliação da região do difratograma entre 2θ= 42 e 46° da Figura 4.4, correspondente a posição do pico Ni° para a amostra $LaNiO_3$, $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ e $LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$. 58

Figura 4.8 Análise de Rietveld dos catalisadores (a) $LaNiO_3$, (b) $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ e (c) $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$, sintetizados pelo método de combustão. Fase I-La_2O_3, Fase II-Ni^0 e Fase III-Co^0 e Fase IV – liga Fe-Ni. 59

Figura 4.9 Medidas da temperatura de chama dos catalisadores sintetizados pelo método de combustão. 62

Figura 4.10 Curvas de ATG e ATD das amostras $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ (A e B) e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (C e

D) sintetizadas pelo método de combustão, antes da calcinação. 64

Figura 4.11 Curvas de ATG e ATD das amostras $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ (A e B) e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (C e D) sintetizadas pelo método de coprecipitação, antes da calcinação. 65

Figura 4.12 Micrografias do catalisador $LaNiO_3$ sintetizado pelo método de combustão (A e B) e coprecipitação (C e D), antes (A e C) e depois (B e D) da reação de oxidação parcial do metano. 68

Figura 4.13 Perfis de TPR para as séries de catalisadores $LaNi_{1-x}Co_xO_3$(A e C) e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (B e D) sintetizados pelos métodos de combustão e coprecipitação. 69

Figura 4.14 Experimentos cíclicos realizados durante a reação de oxidação parcial do CH_4 para os catalisadores sintetizados pelos métodos de (a e b) combustão e (c e d) co-precipitação. 72

Figura 4.15 Testes de estabilidade realizado durante a reação de oxidação parcial do CH_4 para os catalisadores sintetizados pelos métodos de (a e b) combustão e (c e d) co-precipitação. 74

Figura 4.16 Razão H_2/CO obtida em função do tempo de reação para os catalisadores sintetizados pelos métodos de (a e b) combustão e (c e d) co-precipitação. 76

Figura 4.17 Seletividade/Atividade obtida em função do tempo de reação para os catalisadores $LaNiO_3$ (°), $La_{0.8}Ca_{0.2}NiO_3$ (•) e $La_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ (□) a 800° (CH_4/O_2 =1,8 e GHSV 5.10^5 $cm^{3-1}h^{-1}$. 77

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 1
INTRODUÇÃO 1
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
2.1. Reações para Obtenção do Gás de Síntese 5
2.1.1. Reforma a Vapor do Metano 5
2.1.2. Oxidação Parcial do Metano 7
2.2. Deposição do Carbono 9
2.3. Mecanismos propostos 11
2.4. Catalisadores empregados na oxidação parcial do Metano 14
2.5. Perovskitas 17
2.5.1. Atividade catalítica das perovskitas 19
2.5.2. Estabilidade da perovskita em atmosfera redutora 20
2.5.3. Metodologias de preparo de perovskitas 22
2.5.3.1. Método de combustão 23
2.5.3.2. Método de coprecipitação 24
2.6. Empregos de perovskitas na oxidação parcial do metano 26
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS 34
3.1. Preparação dos catalisadores 34
3.1.1. Matérias-primas utilizadas 34
3.2. Métodos de preparação dos catalisadores de $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$. 34
3.2.1. Método de Combustão 34
3.2.2. Método de Coprecipitação 36
3.3. Caracterização dos catalisadores 38
3.3.1. Composição Química 38
3.3.2. Estrutura cristalina 38
3.3.3. Análise Textural 39
3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 40
3.3.6. Redução à temperatura programada (TPR) 40
3.4. Testes catalíticos 41
3.4.1. Unidade Catalítica e Método Analítico 41
CAPÍTULO 4 46
RESULTADOS E DISCUSSÃO 46
4.1. Caracterização dos catalisadores 46
4.1.1. Composição Química 46
4.1.2. Difração de raios X 47
4.1.2.1. Amostras Calcinadas 47
4.1.2.2. Amostras Reduzidas 55
4.1.3. Tempo e temperatura da chama 61
4.1.4. Análise Termogravimétrica e Termo diferencial 62
4.1.4.1. Método de Combustão 63
4.1.4.2. Método de Coprecipitação 64
4.1.5. Área específica 66
4.1.6. Morfologia 67
4.1.7. Redução à temperatura programada (TPR) 68
4.2. Testes catalíticos 70
4.2.1.Testes de atividade 70
4.2.2. Testes de estabilidades 73
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES 78

5.1. Conclusões *78*
5.2. Sugestões para trabalhos futuros *80*
CAPÍTULO 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS *81*
ANEXO 1 ..... *91*

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Atualmente, existe uma grande discussão sobre a matriz energética mundial, que está baseada na utilização de combustíveis fósseis, que além de não renováveis, são poluidores, controladores de riquezas, geradores de problemas econômicos, sociais e políticos, além de serem os principais geradores dos gases do efeito estufa, provocando problemas climáticos no planeta.

A partir de 2005 entrou em vigor o Protocolo de Kyoto, que estabelece metas de redução de emissão dos gases do efeito estufa até 2012 e pretende mudar a matriz energética mundial. Diante deste cenário, em todo o mundo, existe um grande esforço e expectativa para a diversificação da matriz energética e neste contexto destaca-se o hidrogênio. O hidrogênio tem sido apontado como a maior fonte de energia do futuro devido a sua disponibilidade, flexibilidade de produção, além de ser não tóxico e não poluente.

O uso do hidrogênio em células a combustível representa uma das formas de produção de energia elétrica menos agressivas ao meio ambiente, pois têm apenas vapor de água e calor como produtos reacionais (RECHE *et al.*, 2004). O hidrogênio é também uma das matérias-primas mais importantes da indústria química, sendo aplicado na síntese do metanol, da amônia, e também nos processos de refino do petróleo, tais como hidrocraqueamento e hidrotratamento. O hidrogênio também se apresenta como uma das possíveis alternativas de combustível automotivo, já havendo projetos-piloto de carros movidos a esse combustível. O uso do hidrogênio como combustível oferece uma importante redução nas emissões de NO_X, CO e CO_2 (SEO *et al.*, 2007). Estes são alguns fatores que têm despertado um crescente interesse pela sua produção, e portanto, vem sendo alvo de inúmeras pesquisas que buscam alternativas viáveis para a implementação do hidrogênio como vetor energético.

O hidrogênio não é uma fonte primária de energia; portanto, deve ser obtido a partir de outras fontes, como combustíveis fósseis, água e derivados de biomassa. Atualmente a produção mundial de hidrogênio é fortemente dependente dos combustíveis fósseis: 48% é produzido a partir do gás natural, 30% a partir do petróleo e o carvão responde por 18% da produção mundial de H_2. Os 4% restantes são

resultantes da eletrólise da água. Assim, a utilização de combustíveis fósseis constitui um primeiro passo em direção à economia do hidrogênio, enquanto se desenvolvem tecnologias mais competitivas baseadas em recursos renováveis (SOUZA, 2009).

O gás natural é um combustível fóssil constituído basicamente de uma mistura de hidrocarbonetos leves, encontrado no subsolo por acumulação de gás que ocorre em rochas porosas, podendo estar associado ou não ao petróleo. Como fonte de hidrogênio, o gás natural oferece vantagens devido à grande abundância e seu alto valor energético. O metano, maior constituinte do gás natural, possui uma relação H/C maior do que qualquer outro hidrocarboneto.

Entretanto, as grandes reservas de gás natural estão em geral localizadas em regiões remotas, distantes dos centros consumidores. Portanto, para a viabilização comercial destas reservas é necessário seu transporte via gasoduto ou a sua liquefação, o que provoca um aumento nos custos. Uma outra forma de fazê-lo consiste na conversão do gás natural em produtos de maior valor agregado, como por exemplo a produção de combustíveis líquidos através da tecnologia *gas-to-liquid* (GTL). Através desse processo, inicialmente o gás natural é convertido a gás de síntese (mistura de H_2 e CO), que é transformado em hidrocarbonetos de maior cadeia, via síntese de Fischer Tropsch, seguido do hidrocraqueamento, para obtenção dos produtos de interesse.

Dentre as possíveis rotas de obtenção de gás de síntese destaca-se a oxidação parcial do metano, uma reação exotérmica em que a razão H_2/CO produzida é igual a 2, apropriada para a síntese de metanol e para a reação de Fischer-Tropsch (PEÑA *et al.*, 2001, ZHU *et al.*, 2004). Porém a utilização da oxidação parcial do metano em larga escala é fortemente dependente da obtenção de catalisadores mais estáveis nas condições operacionais. Os catalisadores para essa reação são, na maioria das vezes, baseados em metais de transição. Em particular os catalisadores que contém níquel têm atraído a atenção de muitos pesquisadores devido a sua alta atividade catalítica e custo mais apropriado que os metais nobres. Apesar dessas vantagens, os catalisadores de níquel desativam com o tempo, devido ao depósito de carbono, o que tem incentivado o desenvolvimento de novos catalisadores a base de níquel que sejam mais resistentes a desativação (ARAUJO *et al.*, 2005).

Neste contexto os óxidos tipo perovskitas tem se destacado; esse material têm a fórmula geral $ABO_{3\pm\delta}$, sendo A um cátion grande, tal como os metais alcalinos, os alcalinos terrosos e as terras raras, responsável pela estabilidade térmica, e B um cátion menor, tal como um metal de transição, responsável pela performance catalítica

(TEJUCA *et al*., 1989). Precursores com esta estrutura não somente satisfazem as exigências de estabilidade, mas também, através da redução dos cátions do sítio B, que estão distribuídos na estrutura, resultam na formação de catalisadores com partículas metálicas altamente dispersas (PIETRE *et al*, 2001).

As propriedades catalíticas das perovskitas são potencialmente influenciadas pelo método de síntese, condições de calcinação (temperatura, tempo e atmosfera) e substituição dos sítios A e/ou B. O efeito destas variáveis tem sido estudado com o objetivo de aperfeiçoar o desempenho catalítico do material. A atividade catalítica pode ser modificada pela substituição parcial dos cátions do sítio A. Entretanto a atividade catalítica da perovskita é principalmente determinada pelo metal que ocupa o sítio B.

Dentre as perovskitas, o sistema $LaNiO_3$ é o mais empregado para a reação de oxidação parcial do metano. Estudos sobre esta perovskita indicam que, através do tratamento de redução, o metal Ni apresenta-se altamente disperso sobre uma matriz composta do respectivo óxido metálico (LAGO *et al*., 1997). As interações criadas pela formação de ligações entre os óxidos de níquel e terras-raras permitem aumentar a temperatura de redução do óxido de níquel. No entanto, a estabilidade térmica é baixa sob atmosfera redutora e a formação de coque ainda é importante (SLAGTERN *et al*., 1994).

Com o intuito de se verificar os efeitos da substituição do Ni por Fe ou Co na perovskita $LaNiO_3$, o presente trabalho visa estudar o preparo de catalisadores tipo perovskita, por duas diferentes metodologias, avaliando suas propriedades estruturais, morfológicas e sua atividade catalítica na reação de oxidação parcial do metano. De forma mais específica, podemos destacar os seguintes objetivos deste trabalho:

- preparar compostos tipo-perovskita $LaNiO_3$, dopadas ou não com ferro ou cobalto no sítio B, pelos métodos de combustão e coprecipitação;
- avaliar as propriedades estruturais, morfológicas e texturais destes compostos, verificando a influência do método de preparo;
- avaliar a atividade e estabilidade catalítica na reação oxidação parcial do metano.

Este estudo foi divido em seis capítulos que possuem distintos objetivos.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica da literatura, com informações sobre os materiais do tipo perovskita, metodologias de preparo e o sistema catalítico na oxidação parcial do metano.

O capítulo 3 descreve a metodologia experimental utilizada no trabalho, com a preparação dos compostos tipo perovskita pelo método combustão e a pelo método de

coprecipitação, além das técnicas de caracterização físico-químicas dos catalisadores e as condições dos ensaios catalíticos.

O capítulo 4 traz os resultados e discussão dos ensaios de caracterização dos catalisadores e avaliação catalítica para a oxidação parcial do metano.

Os capítulos 5 e 6 apresentam a finalização do trabalho, sendo mostradas as conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros, assim como as referências bibliográficas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA) (ENGER *et al*., 2008) a demanda mundial por gás natural aumentará de 30-40% em 25 anos. Muito embora o mundo tenha grandes reservas de gás natural, essas estão localizadas em áreas remotas, distantes dos centros consumidores. Portanto, para viabilização comercial destas reservas, é necessário o seu transporte via gasodutos ou a sua liquefação, o que acarreta aumento nos custos. Uma outra opção para a utilização é a conversão inicial do gás natural em gás de síntese (mistura de H_2 e CO) e posteriormente sua transformação em produtos de maior valor agregado e de fácil transporte. O gás de síntese pode ser usado na produção de hidrocarbonetos líquidos, através da reação de Fischer-Tropsch, como esquematizado na Figura 2.1. A primeira etapa consiste na transformação do gás natural a gás de síntese. Esta etapa corresponde a aproximadamente 60% dos custos do processo (NIELSEN *et al*., 2002).

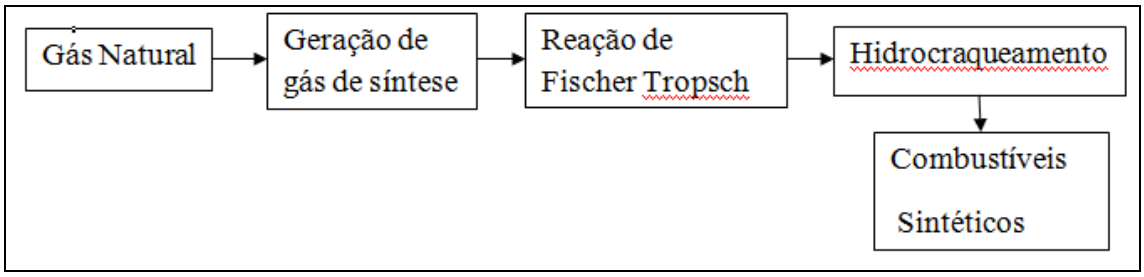


Figura 2.1.- Etapas da conversão do gás natural em combustíveis sintéticos (NIELSEN *et al*.,2002).

2.1. Reações para Obtenção do Gás de Síntese

2.1.1. Reforma a Vapor do Metano

A reforma a vapor do metano é a tecnologia mais usada para a produção de hidrogênio em larga escala em processos industriais, tais como refinaria de petróleo e síntese de amônia (URASAKI *et al.,* 2005).

O primeiro estudo detalhado da reação catalítica entre vapor d'água e metano foi publicado em 1924 (TSANG et al.,1995). Foi encontrado que muitos metais incluindo níquel, cobalto, ferro, platina e outros poderiam catalisar a reação para o equilíbrio termodinâmico (ROSTRUP-NIELSEN_*et al*., 1984). As principais reações que ocorrem no processo são: conversão do metano em monóxido de carbono e hidrogênio (reação 1) e a reação de deslocamento gás-água, "shift" (reação 2). Em alguns casos o CO_2 pode substituir a H_2O na reação e levar a uma diferente razão H_2:CO, via reforma a seco do metano (reação 3).

$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ ΔH_{298K}= +226 kJ/mol Reação 1

$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ ΔH_{298K}= -41 kJ/mol Reação 2

$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$ ΔH_{298K}= +261 kJ/mol Reação 3

A reação 1, reforma a vapor, é endotérmica, com expansão do número de mols de modo que é favorecida por temperaturas elevadas (600-700°C) e pressão reduzidas. Já a reação 2 é exotérmica e é favorecida por temperaturas mais baixas, porém as duas ocorrem simultaneamente no reator de reforma. A distribuição dos produtos é controlada pela termodinâmica, sendo a formação do hidrogênio favorecida em temperaturas da ordem de 700-800°C.

A necessidade de operar em altas temperaturas leva a sérios problemas, como a estabilidade térmica do catalisador, favorecendo o processo de sinterização. Entretanto o maior problema consiste na desativação do catalisador por formação de depósitos carbónaceos (TRIMM, 1999). A formação de depósitos carbónaceos pode ser reduzida pelo uso de excesso de vapor d'água em temperaturas acima de 800°C (TSANG *et al.*, 1995, URASAKI *et al.,* 2005).

Apesar da reforma a vapor do metano ser o mais importante processo para a produção de monóxido de carbono e hidrogênio (gás de síntese) esta apresenta algumas desvantagens, tais como: o excesso de vapor a alta temperatura, o que acarreta um aumento na quantidade de energia consumida e consequentemente no custo final do gás de síntese (URASAKI *et al.,* 2005), a reação de deslocamento gás-água produz concentrações significativas de dióxido de carbono e a razão H_2/CO é inadequada para a síntese de metanol e a reação de Fischer-Tropsch (TSANG *et al.*, 1995). Além disso, a reforma a vapor requer um tempo de residência da ordem de 1 segundo para obter o equilíbrio, sendo necessário a utilização de longos reatores tubulares, enquanto a reação de oxidação parcial, uma outra rota para a produção do gás de síntese, ocorre em

reatores significativamente menores, devido às altas taxas reacionais (SCHMIDT *et al.*, 1992).

2.1.2. Oxidação Parcial do Metano

Uma reação alternativa para a produção de gás de síntese é a oxidação parcial do metano:

$CH_4 + ½ O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \quad \Delta H_{298K} = -38$ kJ/mol Reação 4

A oxidação parcial do metano para a produção do gás de síntese foi primeiramente estudada nos anos 30 e esquecida por quase 50 anos, certamente pelo aumento do interesse pela reforma a vapor do metano (TSANG *et al.*, 1995) e pelo fato de não existir na época catalisadores resistentes a deposição de carbono. Essa deposição não podia ser evitada pelo aumento da razão O_2/C ou pelo aumento da temperatura, sem que houvesse o aumento do risco de explosões, problemas de separação e diminuição na seletividade (TSANG *et al.*, 1995). Green e colaboradores nos anos 90 publicaram que alguns metais nobres, em escala laboratorial, poderiam catalisar a oxidação parcial do metano com pouca ou nenhuma deposição de carbono. Esse fato fez ressurgir o interesse industrial e acadêmico para a oxidação parcial do metano (GREEN *et al.*, 1990).

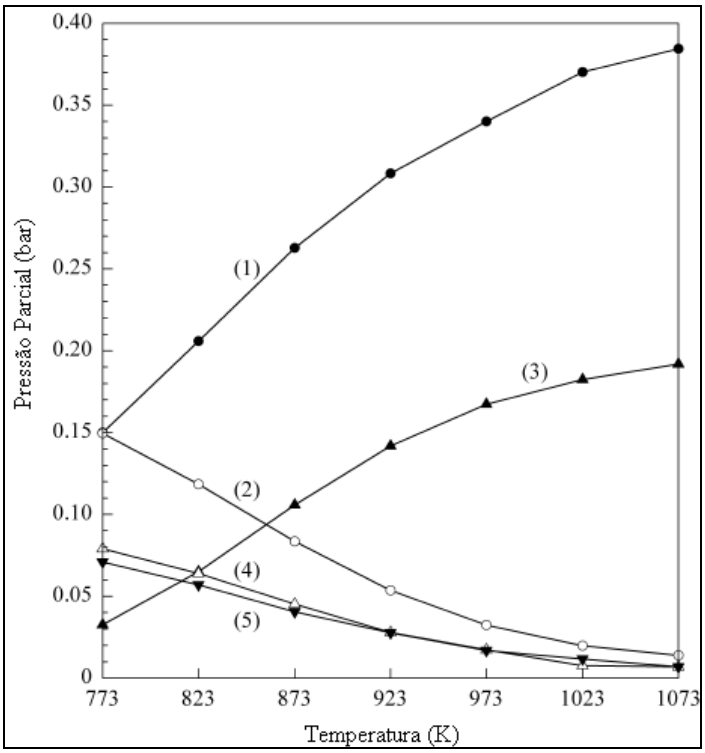
A oxidação parcial é uma rota promissora para a substituição da reforma a vapor, pois apresenta algumas vantagens em relação a essa tecnologia convencional. A oxidação parcial do metano é uma reação exotérmica, reduzindo os gastos energéticos, e a razão H_2/CO é igual a 2, que é apropriada para a síntese de metanol e para a reação de Fischer-Tropsch (PEÑA *et al.*, 2001, ZHU *et al.*, 2004).

A reação do metano com oxigênio a alta temperatura gera principalmente CO, CO_2, H_2O e H_2 (ZHU *et al.*, 2004, AGHALAYAM *et al.*, 2003). A composição dos produtos gasosos depende da temperatura, pressão, razão de alimentação CH_4/O_2, catalisador empregado e de fatores cinéticos (ZHU *et al.*, 2004). A temperatura tem um efeito significativo na seletividade do gás de síntese. A baixas temperaturas o CH_4 não é totalmente convertido, mesmo em razões O_2/CH_4 >0,5, resultando com isso em baixa produção de H_2. Contudo, a temperaturas elevadas, a reação principal é a oxidação parcial e a produção de gás de síntese aumenta. As principais reações que ocorrem na oxidação parcial do metano são as reações 1, 2, 3 e 4 citadas anteriormente, acrescidas das reação 5.

$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$ ΔH_{298K}= -803 kJ/mol Reação 5

A distribuição de produtos no equilíbrio químico em função da temperatura, sob condições de pressão atmosférica e razão de alimentação CH_4:O_2 de 2:1, está representada na Figura 2.2, independentemente de depósito de carbono (TSANG *et al.*, 1995).

A seletividade para CO e H_2 aumenta com o aumento da temperatura de reação. De fato, altas conversões de metano (90%) e seletividade (>90%) para gás de síntese podem ser obtidas com temperaturas acima de 1000 K (ZHU *et al.*, 2004). Igualmente, a distribuição de produtos no equilíbrio químico versus pressão foi estudada por Lunsford e colaboradores (DISSANAYAKE *et al.*, 1991). Seus resultados indicaram que a pressão parcial do CH_4, CO_2 e H_2O no equilíbrio aumenta com o aumento da pressão total, o que significa que altas pressões são desfavoráveis para a formação do gás de síntese. Entretanto, elevadas temperaturas podem compensar esse efeito de pressão. Por exemplo, conversão de metano maior que 80%, com mais de 90% de seletividade para o gás de síntese podem ser conseguidas a 1173 K com uma pressão total de 10 bar.



(1) p(H_2), (2)p(CH_4), (3)p(CO), (4)p(CO_2), (5)p(H_2O)

Figura 2.1 - Distribuição de produtos no equilíbrio químico sob condições de pressão atmosférica e razão de alimentação CH_4:O_2 de 2:1 (ZHU et al., 2004).

É geralmente aceito que a reação de oxidação parcial do metano pode ser catalisada, ou quase, para o equilíbrio termodinâmico por catalisadores metálicos do grupo VIII (ROSTRUP *et al.*, 1984). Entretanto, CHOUDHARY *et al.* (1992, 1993 e 1997) reportaram que altos rendimentos e seletividade para o gás de síntese poderiam ser obtidos sobre catalisadores de níquel ou cobalto suportados em óxidos, dentro da faixa de temperatura de 723-773 K, com pequeno tempo residência. Cálculos termodinâmicos para essas condições prevêem que a seletividade para o CO é menor do que aquele obtido na Figura 2.2, que foi calculado de acordo com o equilíbrio termodinâmico. Eles também investigaram as reações de reforma a vapor e reforma a seco, sob as mesmas condições, e o resultado encontrado foi maior do que o previsto pela termodinâmica. Baseados nesses resultados, os pesquisadores consideraram que a reação de oxidação parcial do metano ocorre em condições de não equilíbrio e que existiam reações complementares, diferentes daquelas do processo em equilíbrio termodinâmico.

2.2. Deposição do Carbono

Uma significativa desvantagem da oxidação parcial do metano, quando comparada com a reforma a vapor, é a maior possibilidade de formação de coque, que consiste na deposição de carbono sobre a superfície do catalisador, podendo causar bloqueio de seus poros e sítios ativos. A deposição de carbono é resultante da reação de desproporcionamento de monóxido de carbono, ou reação de Boudouard (reação 6), e da decomposição ou condensação de hidrocarbonetos (reação 7).

$2CO \leftrightarrow C + CO_2$ $\Delta H^0_{298K} = -172$ kJ / mol Reação 6

$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$ $\Delta H^0_{298K} = 74{,}85$ kJ / mol Reação 7

A reação de Boudouard é exotérmica, favorecida a baixas temperaturas e altas pressões, enquanto a decomposição do metano é endotérmica, favorecida a altas temperaturas e baixas pressões.

Uma maneira para minimizar a formação do coque catalítico consiste em se controlar o tamanho do *ensemble,* que é o número de sítios ativos contíguos, de forma a permitir a reação desejada e impedir ao mesmo tempo as reações de formação de

carbono, uma vez que estas reações necessitam de *ensembles* com maiores dimensões para que possam ser efetivas, ou seja, a formação de carbono ocorre através de reações sensíveis à estrutura. Sendo assim, é possível minimizar a formação de coque através de uma modificação das partículas da fase ativa, de maneira que os *ensembles* necessários a estas reações sejam desfeitos (FIGUEIREDO *et al.*, 1987).

CLARIDGE *et al.* (1993) investigaram as taxas de formação de carbono a partir de CH_4 e CO puros, sobre catalisador de níquel suportado, em várias temperaturas. Os resultados são apresentados na Figura 2.3. Ambas as reações são termodinamicamente favoráveis nas condições reacionais, mas em diferentes graus, dependendo da temperatura de operação. Na oxidação parcial do metano, a 1050 K, a quantidade de carbono formado a partir do CO, via reação de Boudouard, é muito menor que a quantidade formada pela decomposição do CH_4. Isso indica que a decomposição do metano é a principal rota para a formação do carbono.

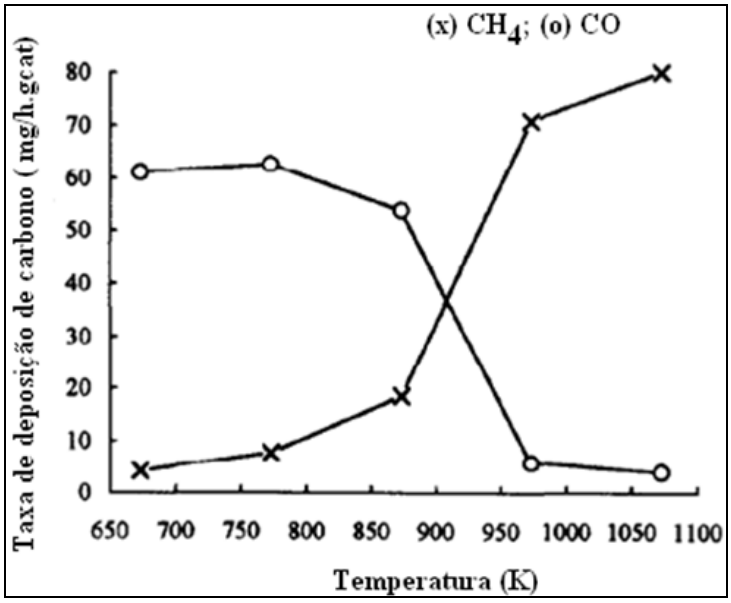


Figura 2.3 - Efeito da temperatura na quantidade de carbono depositada, utilizando CH_4 puro e CO puro (Claridge *et al*, 1993).

Dois tipos de depósito de carbono são formados nos catalisadores de níquel na reação de oxidação parcial do metano, como mostrado na Figura 2.4. O carbono encapsulado envolve a partícula resultando na desativação do catalisador (TSANG et al.,1995). Sua deposição ocorre através da formação de um polímero $-CH_2-$, o qual é lentamente transformado em depósitos poliaromáticos menos reativos, tendendo a grafite. E o carbono filamentoso, também chamado de carbono "whisker", é formado no

processo de dissociação de hidrocarbonetos. Esta dissociação ocorre de um lado do cristal do metal, enquanto sua nucleação ocorre do lado oposto, o que ocasiona o crescimento de um filamento de carbono, sem a desativação do sítio, entretanto o acúmulo de filamentos bloqueia o leito catalítico e aumenta a pressão até níveis inaceitáveis.

CLARIDGE *et al.* (1993) também investigaram o depósito de carbono sobre catalisadores metálicos durante a oxidação parcial do metano a gás de síntese. E foi relatado a seguinte ordem crescente de depósito de carbono: Ni>Pd>Rh>Ru, Pt, Ir. Uma pequena quantidade de depósito de carbono foi encontrada sobre os metais nobres, principalmente Pd e Ir, em 200 horas de reação e também não foi observada a desativação.

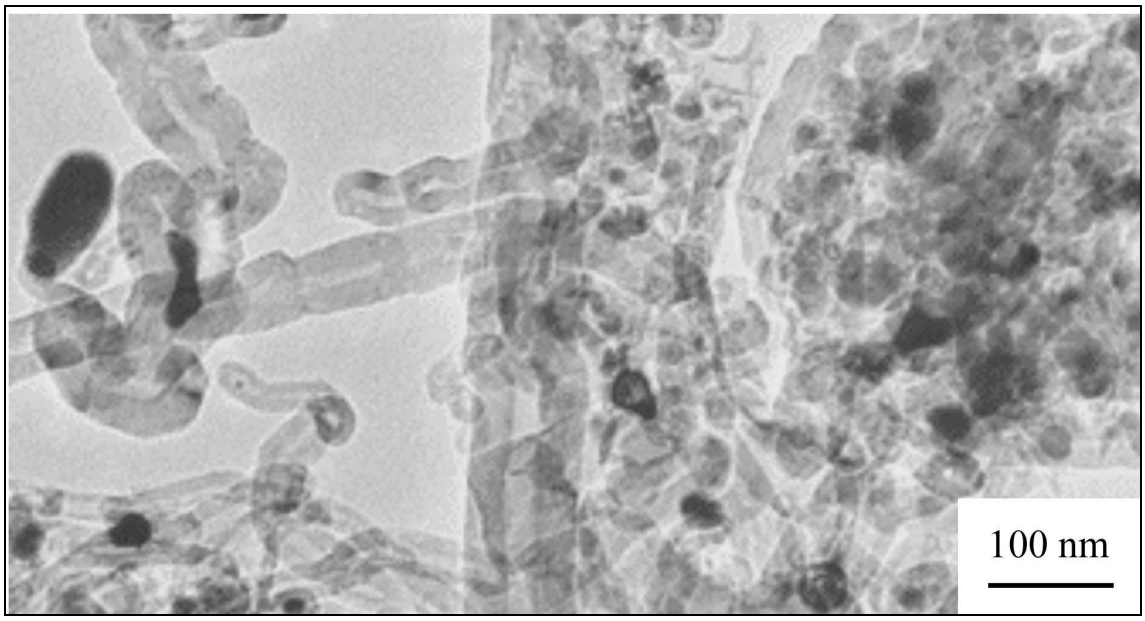


Figura 2.4 - Microscopia do catalisador a base de níquel após reação de oxidação parcial do metano (TSANG et al.,1995).

2.3. Mecanismos propostos

Dois mecanismos são propostos para relatar a conversão catalítica do metano e oxigênio em gás de síntese, dependendo do catalisador utilizado: mecanismo de reação de reforma e combustão (CRR) e mecanismo de oxidação parcial direta (DPO).

O mecanismo CRR foi primeiramente proposto por PRETTE *et al.* (1946). A reação foi investigada em um reator de leito fixo, utilizando catalisador de Ni suportado,

temperatura de 923-1323 K, razão CH_4/O_2 entre 1,7 e 2,0 e pressão atmosférica. Os autores observaram que a temperatura do leito catalítico era maior que a temperatura do forno. Esse fenômeno também foi observado por outros pesquisadores (DISSANAYAKE *et al.*, 1991, VERMEIREN *et al.*, 1992). Medidas do perfil de temperatura axial demonstraram a ocorrência de fortes reações exotérmicas seguidas por um estágio endotérmico, como mostra a Figura 2.5. Esse perfil de temperatura reflete a ocorrência de reações de combustão na entrada do reator (reações 5), que geram óxidos de carbono e água, que são seguidas pelas reações de reforma endotérmicas (reações 1 e 3) e a reação de deslocamento gás-água (reação 2), para gerar o gás de síntese. O gás de síntese é um produto secundário neste mecanismo.

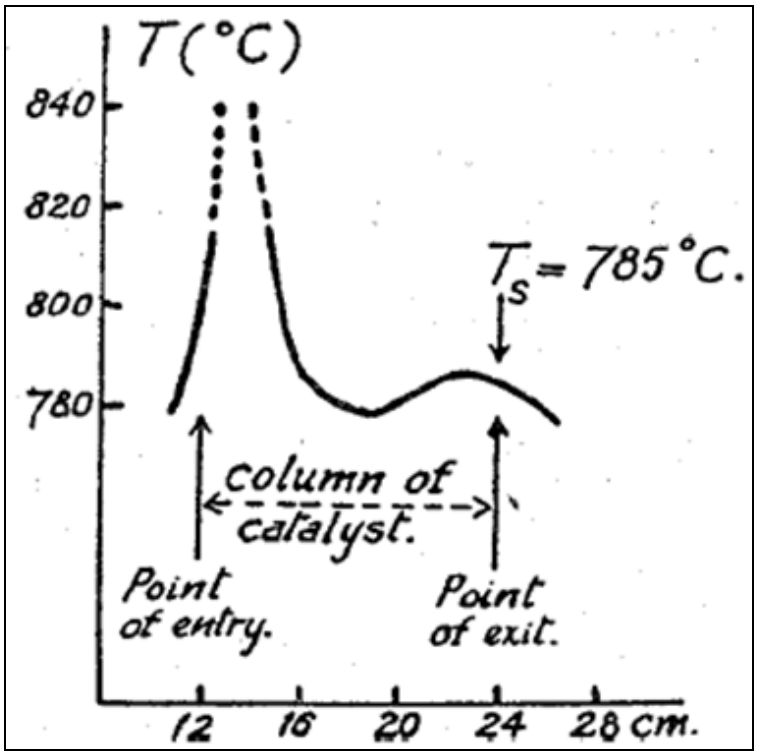


Figura 2.5 - Medidas do perfil de temperatura axial durante oxidação parcial do metano em reator de leito fixo (PRETTRE *et al.*, 1946).

RICKAMAN e SCHMIDT (1993), usando catalisadores monolíticos recobertos com Rh ou Pt, pequeno tempo de residência e condições adiabáticas, propuseram que o CO e H_2 são produtos primários da oxidação parcial direta do metano. Foi observada uma alta seletividade para o H_2 com o catalisador de Rh quando comparado com o de Pt, 86 e 60%, respectivamente, enquanto a seletividade para o CO foi similar para ambos os metais, 92 e 95%, respectivamente. A temperatura de saída do leito catalítico no caso do

Rh foi menor que a da Pt, sugerindo que a superfície do Rh é mais seletiva para a formação do gás de síntese direto que a Pt. Também não foram verificadas melhoras na seletividade e conversão quando se dobrou o tempo de residência (TSANG *et al.*, 1995).

Quando substituíram Pt-10%Rh por catalisadores monolíticos suportados a conversão do metano e a seletividade para o gás de síntese aumentaram com o aumento da velocidade dos gases de alimentação. Esse fato é conflitante com os dados reportados por GREEN *et al.* (1990), que investigaram o efeito das condições reacionais na distribuição dos produtos da oxidação parcial do metano, suportando suas explicações no mecanismo CRR. Eles reportaram uma diminuição na seletividade para o gás de síntese e alta seletividade para CO_2 e H_2O sob condições de alta velocidade dos gases de alimentação ou alta razão O_2/CH_4. Ao mesmo tempo eles salientaram que o H_2 e CO são produtos secundários da reação. As observações de RICKAMAN e SCHMIDT (1993) não podiam ser explicadas pelo mecanismo de reação de reforma e combustão. Assim se postulou um mecanismo para a oxidação parcial direta, DPO, onde o gás de síntese é o produto primário.

$CH_4 \leftrightarrow C_{(ads)} + 4H_{(ads)}$ Reação 8

$C_{(ads)} + [O]_s \leftrightarrow CO_{(ads)} \leftrightarrow CO_{(g)}$ Reação 9

$2H_{(ads)} \leftrightarrow H_{2(g)}$ Reação 10

RICKAMAN e SCHMIDT (1993) construíram um modelo incorporando etapas de adsorção elementar, dessorção e reações superficiais no mecanismo, nos quais algumas das principais etapas estão mostradas nas reações 8-10.

Embora tenham sido feitas numerosas tentativas para compreender o mecanismo da reação de formação do gás de síntese, o mecanismo de reação está sendo debatido ainda. Sabe-se que o mecanismo da reação pode depender do estado químico da superfície do catalisador, assim como o tipo e a quantidade de espécies do oxigênio disponíveis (DISSANAYAKE *et al.*, 1991), Outros fatores também influenciam, como pré-tratamento do catalisador, temperatura reacional, pressão parcial do oxigênio e fatores cinéticos (ZHU *et al.*, 2004). Relatou-se também que os suportes do catalisador podem ter um papel significativo na atividade, seletividade e na estabilidade dos catalisadores, assim como direcionar o tipo de mecanismo da reação para o gás de síntese. Certamente, em alguns casos, o efeito dos suportes poderia ser relacionado a

uma interação entre o metal e o suporte que eventualmente afetaria a redutibilidade da espécie metálica (ELMASIDES *et al.*, 1999).

YAN *et al* (2004), estudando a oxidação parcial do metano para geração de gás de síntese em catalisadores Rh/SiO_2 e Ru/SiO_2, observaram diferentes mecanismos para oxidação parcial do metano sobre esses catalisadores. Para o catalisador Rh/SiO_2 foi observado, principalmente, o mecanismo direto para a oxidação parcial do metano, enquanto que para o catalisador Ru/SiO_2 o mecanismo preferencial para a oxidação parcial do metano foi o indireto. Desse modo ambos os mecanismos, CRR e DPO, podem ser corretamente aplicados para descrever a reação de oxidação parcial do metano, dependendo do catalisador e das condições reacionais utilizadas no processo.

2.4. Catalisadores empregados na oxidação parcial do metano

Os catalisadores a base de metais nobres, Ru, Rh, Pt, Ir, Os e Pd, têm mostrado bom desempenho catalítico na oxidação parcial do metano, em termos de atividade e seletividade (ARAÚJO *et al*, 2005, ASHCROFT *et al*, 1990). No entanto, o elevado custo dos metais nobres torna o seu uso limitado e incentiva o desenvolvimento de catalisadores a base de metais não nobres, como Ni, Co e Fe (ARAÚJO *et al.*, 2005). Os catalisadores a base de níquel se destacam, devido à alta atividade e custo mais apropriado. Apesar dessas vantagens, eles desativam com o tempo, devido ao depósito de carbono, o que tem incentivado o desenvolvimento de novos catalisadores a base de níquel que sejam mais resistentes (ARAÚJO *et al.*, 2005). Os catalisadores têm sido modificados pela adição de óxidos de metais alcalinos ou de terras raras ou suportados sobre óxidos tipo perovskita.

Os primeiros trabalhos sobre oxidação parcial do metano para geração de gás de síntese foram investigados por LIANDER (1929) e PRETTRE *et al* (1946), que reportaram alto rendimento para o gás de síntese, razão molar de H_2/CO igual a 2, dentro de uma faixa de temperatura de 1000-1200 K, a pressão atmosférica. Eles propuseram uma seqüência de reações, incluindo oxidação total e reação de reforma do metano em catalisadores de níquel.

Mais recentemente DISSANAYAKE *et al.* (1991) usando as técnicas de difração de raios X e espectroscopia fotoeletrônica de raios X, estudaram o catalisador 25%

Ni/Al_2O_3 na reação de oxidação parcial do metano. Foi reportada a existência no leito catalítico de três zonas, como mostrado na Figura 2.6.

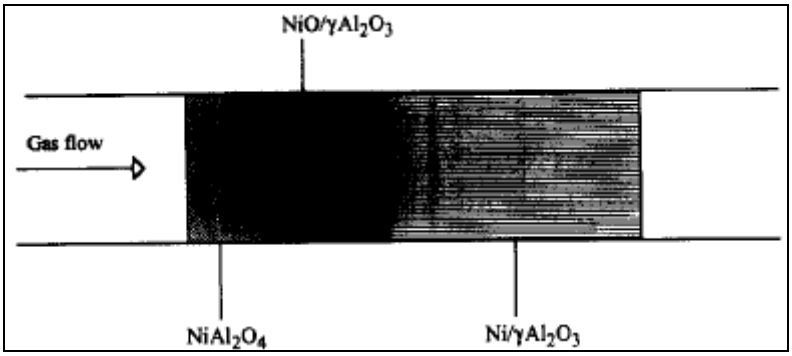


Figura 2.6 -Esquema do leito catalítico durante a oxidação parcial do metano sobre 25%Ni/Al_2O_3 (DISSANAYAKE *et al.*, 1991).

A primeira região, na entrada do reator, continha $NiAl_2O_4$, que tinha atividade catalítica moderada para a combustão completa do metano a CO_2 e H_2O. A segunda região continha NiO e Al_2O_3, onde a oxidação total do metano a CO_2 e H_2O ocorria. A terceira região do leito catalítico continha níquel metálico suportado sobre Al_2O_3, sendo que neste estágio o equilíbrio termodinâmico para o gás de síntese foi alcançado, pelas reações de reforma seca e a vapor do metano.

Estudos de espectroscopia fotoeletrônica de raios X revelaram que o carbono não é formado na superfície do catalisador a temperatura abaixo de 973 K, entretanto nessa temperatura somente CO_2 e H_2O são formados. A quantidade de carbono depositado na superfície aumenta com o aumento da temperatura para 1023 K. A quantidade de carbono depositada também é influenciada pela razão CH_4/O_2: para razão $CH_4/O_2 > 2$ a reação produz grande quantidade de carbono sobre o catalisador e razões $CH_4/O_2 < 1,25$ não formam quantidade significativas de carbono. Entretanto, nessa razão os principais produtos da reação são CO_2 e H_2O (DISSANAYAKE *et al.*, 1991).

O níquel é o componente ativo para reação de oxidação parcial do metano, mas espécies de níquel com diferentes estágios de oxidação mostram diferentes papéis nas etapas das reações superficiais, como mencionado acima. Em geral, enquanto níquel metálico é benéfico para a produção de gás de síntese, espécies de níquel com número de oxidação > 2 tendem a catalisar a reação de oxidação total do metano. A distribuição do níquel na superfície do catalisador depende das propriedades do suporte e/ou da metodologia de síntese empregada.

CHOUDHARY *et al* (1992, 1997) estudaram catalisadores de níquel suportados em Yb_2O_3, MgO, CaO, TiO_2, ZrO_2, ThO_2 e UO_2, assim como alumina dopada com óxido de terra rara. Os estudos revelaram que catalisadores contendo CaO, MgO, óxido de terra rara e alumina apresentam alta atividade sob condições de pequeno tempo de residência. Para catalisador de níquel contendo ThO_2, UO_2 e ZrO_2, a atividade catalítica segue a seguinte ordem: NiO/ThO_2 > NiO/UO_2> NiO/ZrO_2. TiO_2 ou SiO_2 como suportes não se mostraram apropriados para a reação de oxidação parcial do metano, devido a facilidade de sinterização do NiO e a inércia do óxido bimetálico em alta temperatura.

RUCKENSTEIN *et al* (1999) estudaram o sistema catalítico NiO/MgO para a reação de oxidação parcial do metano, e obtiveram alta atividade catalítica. Esse resultado foi atribuído a formação de uma solução sólida, com átomos de níquel dissolvidos igualmente no MgO. A grande vantagem da solução sólida é que ela confere estabilidade ao níquel frente aos processos de sinterização, que ocorrem durante as reações oxidativas do metano a gás de síntese, devido à forte interação entre níquel e óxido de metal alcalino; como conseqüência, evita-se a formação de aglomerados de níquel e diminuem-se as reações de depósito de carbono, auxiliando na estabilização do sistema catalítico. Embora catalisadores de níquel modificados ou suportados em óxidos de metal alcalino exibam alta atividade para a reação de oxidação parcial do metano, a desativação é inevitável, devido ao depósito de carbono e à perda de níquel em reações de alta temperatura.

Catalisador de níquel suportado em estrutura tipo perovskita, $Ni/Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, sintetizado pelo método de citrato, foi estudado na oxidação parcial do metano e exibiu uma boa capacidade para impedir a formação de depósito de carbono. Quantidades desprezíveis de carbono foram encontradas sobre a superfície do catalisador, após 150 horas de reação (HAYAKAWA *et al*., 1993; TAKAMURA *et al*., 2004). Os autores reportaram que esse tipo de suporte pode controlar o tamanho da partícula e a dispersão da fase ativa, abaixo do valor limiar necessário para formação de depósito de carbono. As espécies de oxigênio sobre a superfície do catalisador reagem com o carbono, impedindo que a partícula de níquel seja recoberta (QUANLI *et al*., 2004).

Outro suporte eficaz para o níquel são os óxidos de terras raras (ZHU *et al*., 2001; MATTOS *et al*., 2002). Esses materiais exibem longa estabilidade térmica e podem limitar a sinterização do catalisador a alta temperatura, pela forte interação com o componente ativo. Também foi reportado uma melhora na atividade, atribuída ao

aumento da redutibilidade do componente ativo depois da adição do óxido de terra rara (MATTOS *et al.*, 2002), pois é aceito que o componente metálico é altamente ativo para a oxidação parcial do metano a gás de síntese. Além disso, outros componentes ativos como Fe, Co, Pd, Rh foram utilizados para modificar catalisadores a base de níquel, visando melhorar a atividade e estabilidade catalítica. PROVENDIER *et al.* (1999) reportaram que o Fe pode estabilizar o catalisador de níquel. A partir da metodologia sol-gel, foi sintetizado o óxido misto de estrutura tipo perovskita, $LaNi_xFe_{(1-x)}O_3$, ($0<x<1$), um precursor de alta atividade catalítica para a oxidação parcial do metano a gás de síntese. Para esse catalisador, a estabilidade melhorou com o aumento da adição de Fe, devido a migração reversível do níquel do bulk para a superfície.

CHOUDHARY *et al.* (1997) ressaltaram que a adição de cobalto aos sistemas catalíticos Ni/Yb_2O_3, NiO/ZrO_2 e NiO/ThO_2 pode reduzir a taxa de formação de carbono e a temperatura de ativação do catalisador, resultando no melhoramento da redutibilidade do níquel.

2.5. Perovskitas

Os óxidos tipo perovskitas têm a fórmula geral $ABO_{3\pm\delta}$, sendo A um cátion grande, tal como os metais alcalinos, os alcalino terrosos e as terras raras, responsável pela estabilidade térmica, e B um cátion menor, tal como um metal de transição, responsável pela performance catalítica (TEJUCA *et al.*, 1989).

As perovskitas mais comuns são aquelas em que A é um cátion de um elemento terra rara com estado de oxidação +3 e B um metal de transição no mesmo estado de valência (SILVA, 2004). Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo a perovskita ideal do tipo cúbica. Entretanto, essas estruturas aparecem freqüentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas (FIERRO *et al.*, 1993). É possível realizar substituições parciais dos cátions A e B sem alterar a estrutura fundamental da perovskita (TEJUCA *et al.*, 1989). Muita atenção tem sido dada às perovskitas à base de lantânio ($LaBO_3$), com B = Co, Ni e Mn, devido à alta atividade e estabilidade térmica em reações de oxidação de hidrocarbonetos. O sistema $LaNiO_3$ é o mais conhecido. Essas perovskitas chegam a ter atividades comparáveis a dos metais nobres (TEJUCA *et al.*, 1989).

As ligações em perovskitas do tipo ABO_3 são predominantemente iônicas (Figura 2.7). Portanto, o raio iônico é um parâmetro fundamental para descrever a

estrutura geométrica. O sistema freqüentemente usado é descrito por SHANNON *et al.* (1969, 1977). O sistema foi baseado em um número considerável de parâmetros estruturais de óxidos, levando em conta vários números de coordenação.

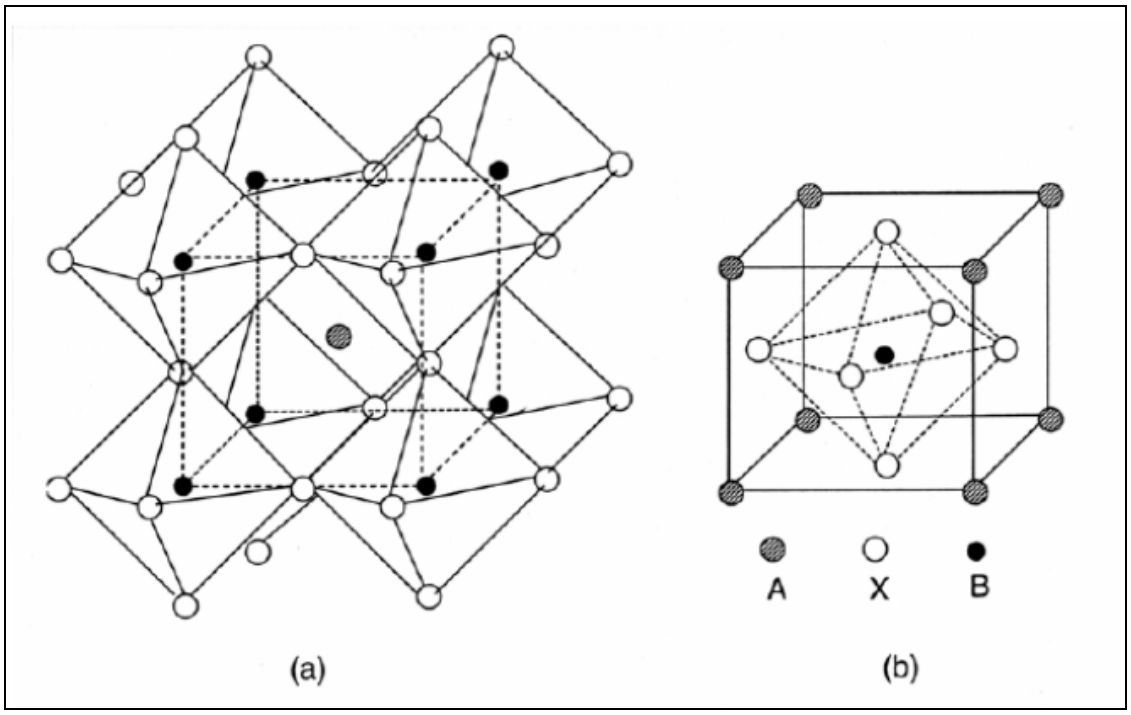


Figura 2.7 - Estrutura da perovskita do tipo ABO_3: (a) cátion A; (b) cátion B, no centro da célula unitária (TWU e GALLAGHER, 1993).

Os raios R_A e R_B dos íons A e B com número de coordenação 12 e 6, respectivamente, e o raio do oxigênio R_O, encontram-se relacionados pela expressão: $R_B = ((2)^{1/2} - 1)*R_O$ e $R_A = R_O$. Portanto, na estrutura ideal os íons B adaptam-se dentro do sítio octaédrico, ou seja, o íon B está hexacoordenado e o íon A está dodecacoordenado pelos íons oxigênio (Conceição, 2008), tal que os ânions e cátions estão tão próximos que entram em contato. Então a constante de rede α pode ser calculada como:

$$\alpha = 2.(2)^{1/2} . R_O = 2.(R_O + R_B) = (2)^{1/2} .(R_A + R_B)$$

Se o tamanho do raio iônico não permitir a construção de uma rede ideal, a perovskita sofre distorção, que pode ser medida por um fator de tolerância (CONCEIÇÃO, 2008):

$$t = (R_A + R_O)/ [(2)^{1/2}(R_B + R_O)]$$

Por definição, o fator de tolerância t é igual a 1 em uma perovskita com estrutura ideal. Com uma diminuição de t, inicia-se uma deformação da rede, a estrutura perovskita é estável se 0,8< t <1.

Além da relação entre os raios iônicos, outra condição fundamental para a formação da perovskita é a eletroneutralidade, isto é, a soma das cargas dos íons A e B deve ser igual ao total de cargas dos ânions X. Isso pode ser obtido, no caso dos óxidos, pela distribuição de cargas na forma $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ ou $A^{3+}B^{3+}O_3$. Por outro lado, a substituição parcial dos ions A e B para originar óxidos complexos é possível, desde que se mantenha a estrutura perovskita.

As distorções mais conhecidas e estudadas são as ortorrômbicas e romboédricas. No caso da simetria ortorrômbica o fator de tolerância assume os valores 0,75 < t < 0,90, produzindo uma distorção cooperativa dos octaedros. Quando não há nenhum dobramento octaédrico pode ocorrer uma pequena deformação da simetria cúbica para romboédrica, com 0,9 < t < 1.

2.5.1. Atividade catalítica das perovskitas

As propriedades catalíticas das perovskitas dependem fortemente da natureza e concentrações dos íons A e B da estrutura e do estado de valência do metal de transição B, que pode ser alterado, pelo menos em parte, através da troca parcial dos íons A ou B (MARCHETTI et al., 1998).

Nas perovskitas ABO_3, os íons A são geralmente inativos cataliticamente, enquanto os íons ativos na posição B são colocados em uma distância relativamente grande (aproximadamente 0,4 mn) um do outro, de modo que cada molécula de reagente só interaja com um único sítio (URBANO *et al.*, 2005). Todavia, para um centro único de A ou B, ambos os cátions A ou B podem ser substituídos, levando a uma grande classe de materiais com fórmula estrutural $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_{3\pm\delta}$, onde δ representa o excesso ou deficiência de oxigênio devido a não estequiometria desta espécie. A natureza e a quantidade do substituinte na posição A podem estabilizar os estados de oxidação para o cátion B (LIMA *et al.*, 2006) e/ou gerar vacâncias aniônicas no sólido (FIERRO *et al.*, 1993) com simultânea formação de defeitos na estrutura, que são não somente responsáveis pela atividade catalítica, mas também pela mobilidade do

íon oxigênio na estrutura, devido a não estequiometria criada pela substituição no sítio A (PEÑA *et al.*, 2001).

A inexistência de estequiometria nos óxidos puros e óxidos mistos permitem, habitualmente, a estabilização de íons em estados de valência não usuais e a coexistência de diferentes coordenações. O excesso de oxigênio em termos estequiométricos é definido como o conteúdo de oxigênio necessário para compensar a carga de cátions constituintes em seu estado de oxidação normal.

O desempenho catalítico das perovskitas para a reação de oxidação foi explicado em termos da facilidade relativa com que a espécie de oxigênio pode ser liberada da superfície do catalisador. Dois tipos de espécies de oxigênio com diferentes forças de ligação estão presentes na perovskita: adsorvido na superfície e oxigênio de rede. Admite-se que o oxigênio adsorvido torna-se ativo e reage com os hidrocarbonetos a temperaturas mais baixas que aqueles que reagiriam com o oxigênio de rede.

O conteúdo de oxigênio ou o grau de não estequiometria das perovskitas dependem da metodologia de preparo utilizada e da atmosfera, temperatura e tempo dos tratamentos térmicos (PEDERSEN *et al.*, 1972).

2.5.2. Estabilidade da perovskita em atmosfera redutora

Os estudos a respeito da redutibilidade das perovskitas podem ser realizados em atmosfera de monóxido de carbono, porém devido ao fato de obter resíduos carbocáneos, é recomendado conduzir os mesmo em atmosfera de hidrogênio para eliminar este efeito.

FIERRO *et al.* (1984) e TASCÓN *et al.* (1986) estudaram a redução da série de óxidos $LaMO_3$ (M = Cr, Mn, Fe, Ni e Rh). Foi reportado que a facilidade de redução aumenta da espécie Cr^{+3} a Ni^{+3} na perovskita $LaMO_3$. A mesma tendência foi observada nos óxidos simples de ferro, cobalto e níquel (ANDERSON *et al.*, 1956). Por outro lado, encontrou-se que os óxidos tipo $LaMO_3$ (M = Fe, Ni e Co) eram mais estáveis em atmosfera de H_2 que os óxidos simples do tipo NiO, Fe_2O_3, Co_3O_4, o que indica maior estabilidade dos cátions dos metais de transição na estrutura perovskita.

ARAÚJO *et al.* (2005) estudaram a redutibilidade das amostras de $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ em atmosfera redutora através de redução à temperatura programada. A análise do perfil de redução desses sólidos (Figura 2.8) indica uma dependência com x. A amostra $LaNiO_3$ exibe duas etapas de redução: a primeira entre 325-350°C, correspondente à

redução de Ni^{+3} a Ni^{+2}, e a segunda entre 455-470°C, correspondente a redução de Ni^{+2} a Ni°. Perfil similar foi obtido para a amostra $LaCoO_3$, embora o pico de alta temperatura tenha sido deslocado para maior temperatura de redução, 620°C. Em todas as amostras, a razão entre as áreas do maior e menor pico de redução foi igual a 2, indicando que o processo de redução da estrutura perovskita ocorre em duas etapas ($M^{+3} \rightarrow M^{+2} \rightarrow M°$).

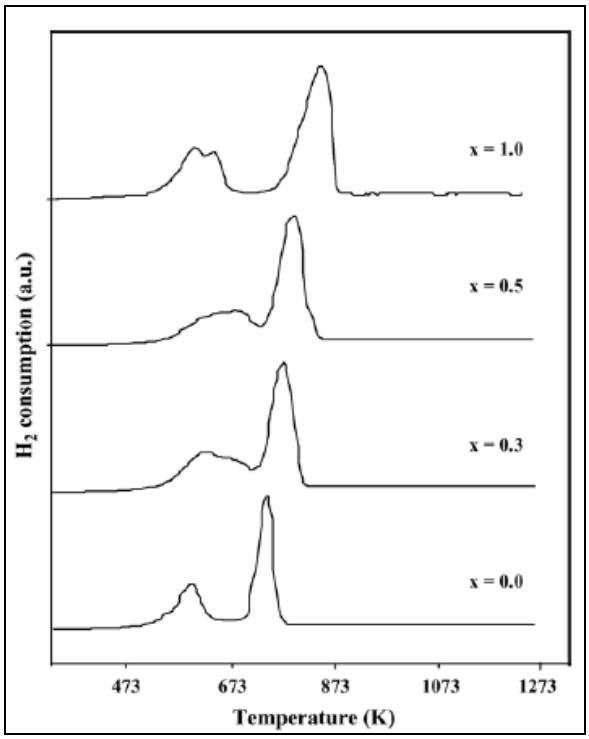


Figura 2.8 - Perfil de TPR das amostras parcialmente substituídas de $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ (Araujo *et al.*, 2005).

Os estudos de redução à temperatura programada também mostraram que a estabilidade dos óxidos tipo perovskita aumenta com o aumento no tamanho do íon A. Nota-se ainda que as diferentes etapas de redução correspondem a diferentes mecanismos de redução. Experimentos de cinética de redução podem também ser realizados em condições isotérmicas. FIERRO *et al.* (1986) reportaram o perfil de redução do sólido $LaNiO_3$: a espécie Ni^{+3} se reduz à Ni^{+2} de acordo com o modelo de contração de esfera, e a espécie Ni^{+2} se reduz á Ni° de acordo com o modelo de nucleação. A diferença entre os dois modelos é arbitrária, pois o modelo de contração de esfera se inicia com uma nucleação muito rápida e o modelo de nucleação termina de acordo com o modelo de contração de esfera.

O cátion na posição A tem um importante papel na redutibilidade da perovskita. Por exemplo, ARAKAWA *et al.* (1986) mostraram através de análise termogravimétrica que a extensão da redução do cobalto nos óxidos $LnCoO_3$, em atmosfera de hidrogênio, aumentava a partir do $LaCoO_3$ até o $EuCoO_3$, com a diminuição do raio iônico do elemento lantanídeo.

2.5.3. Metodologias de preparo de perovskitas

O conhecimento da influência das propriedades do sólido sobre a atividade do catalisador é fundamental para que as preparações destes óxidos venham atingir sua eficiência máxima. Na literatura existem vários sistemas de preparo de catalisadores tipo perovskitas que podem fornecer dados reprodutíveis, facilitando tais generalizações (FIERRO, 1993).

Métodos tradicionais de preparação de materiais tipo perovskita usualmente envolvem a mistura mecânica de constituintes óxidos, hidróxidos ou carbonatos, chamado método do estado sólido, mas a maioria dos materiais obtidos por este método tem grande tamanho de partícula. Assim, é necessário adotar repetidas etapas de misturas e aquecimentos prolongados a altas temperaturas para gerar um material homogêneo e constituído por uma única fase (CONCEIÇÃO, 2008). Para superar as desvantagens de baixa área e de controle limitado da microestrutura inerente aos processos a alta temperatura, os precursores são obtidos geralmente por processo sol-gel ou coprecipitação de íons metálicos por agentes precipitantes, tais como hidróxidos, cianetos, oxalatos, carbonatos, íons citratos, etc (TWU *et al.*, 1993). As propriedades catalíticas dos sólidos sintetizados são fortemente influenciadas pela metodologia empregada (QUANLI *et al.*, 2004).

A síntese destes catalisadores requer métodos que proporcione alta área superficial e grande homogeneidade. Na literatura existe um grande número de metodologias para a síntese de perovskitas, entretanto para escolher o melhor método é necessário saber qual a finalidade do óxido.

A escolha do método para a preparação dos óxidos deve ser reprodutível de forma que permita comparar propriedades de diferentes sistemas. Algumas técnicas se mostram bastantes promissoras no aspecto econômico, no tempo e na simplicidade de preparo de catalisadores, como os métodos de combustão e de coprecipitação.

2.5.3.1. Método de combustão

O método de combustão consiste na mistura dos sais dos metais desejados (nitratos/carbonatos), que são facilmente oxidados, e de um combustível orgânico apropriado, tais como a uréia, sacarose, ácido cítrico, alanina, carbohidrazida e glicina, que atuam como agente redutor.

O método de combustão é auto-sustentável após o inicio da reação e atinge altas temperaturas, que garantem a cristalização e formação de pós em curto período de tempo, com a liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam. Este método é muito empregado para a síntese de diversos tipos de materiais, possibilitando a obtenção de pós com tamanho de partícula nanométrica, elevada área superficial e alto grau de pureza (BANSAL e ZHONG, 2006; MIMANI et al., 2001).

O método também se destaca pela forma rápida de obtenção de materiais, pois não necessita de múltiplas etapas, e custo relativamente baixo em comparação as outras metodologias. Os resultados de materiais sintetizados por este método apontam para produtos com estruturas bem definidas e composições experimentais muito próximas às teóricas, isso se deve a boa homogeneização dos materiais no processo de queima (BANSAL e ZHONG, 2006).

GALLEGO *et al.* (2006) sintetizaram perovskita $LaNiO_3$ pelo método de combustão, utilizando a glicina como propelente na razão $NO_3/NH_2 = 1$, sendo que o pó precursor foi calcinado a 700°C por 6 horas, para a eliminação de resíduos orgânicos que não foram queimados durante a reação de combustão e para a formação da estrutura perovskita.

A Figura 2.9 mostra o difratograma de raios X da perovskita sintetizada. Nota-se a formação da fase perovskita, com simetria romboédrica, alta cristalinidade e sem a presença de fases secundárias. Após o tratamento de redução sob atmosfera de hidrogênio, a estrutura original da perovskita foi transformada em La_2O_3 e Ni°. O diâmetro de partícula do Ni° foi medido pela análise de microscopia eletrônica de transmissão, e foram encontradas partículas de níquel entre 2-50 nm, com a maior parte das partículas menores que 20 nm.

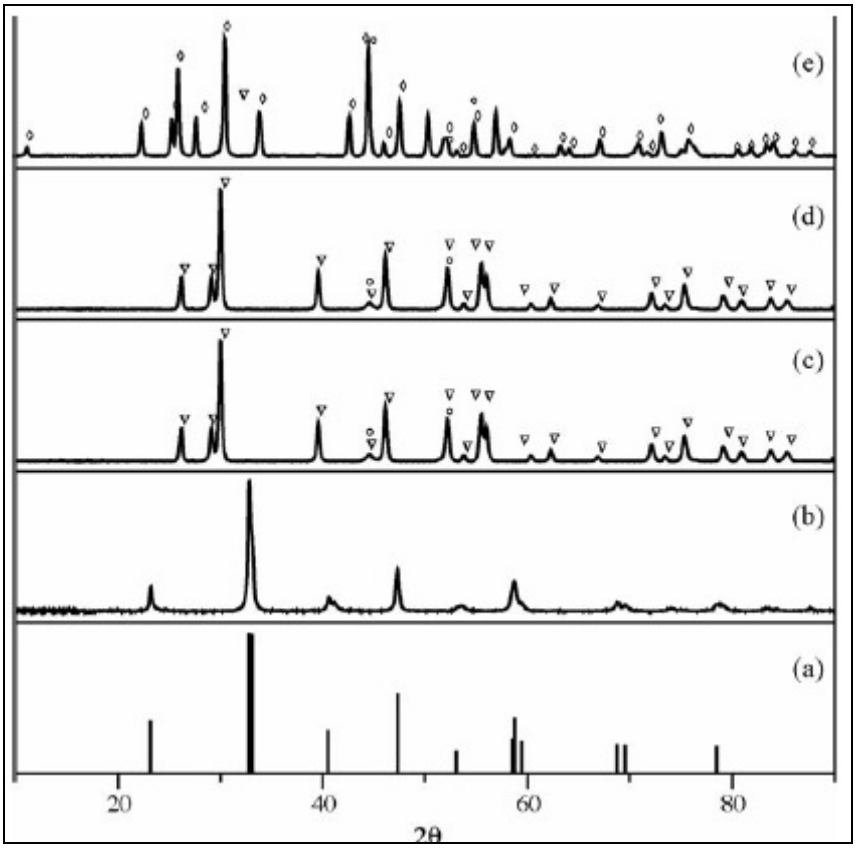


Figura 2.9 – Difratogramas da perovskita $LaNiO_3$, (a) PDF 88-0633, (b) catalisador após calcinação, (c) depois do tratamento de redução sob atmosfera de hidrogênio a 700°C, (d) após 1 hora de reação a 700°C, (e) após 15 horas de reação. (O) Ni°, (∇) La_2O_3 e (◊) $La_2O_2CO_3$. (GALLEGO *et al.*, 2006).

2.5.3.2. Método de coprecipitação

A coprecipitação é o método mais utilizado para a separação de um precursor de uma solução, sendo que os cátions que estarão presentes no óxido misto são separados da solução na forma de um único composto misto. Este método é limitado pela relação estequiométrica dos cátions no precursor e no óxido misto final. Os óxidos obtidos por esse método requerem baixa temperatura de síntese, quando comparado a métodos tradicionais, devido à melhor difusão do estado sólido, resultante da mistura. Este método apresenta vantagens adicionais, tais como melhor controle de pureza e estequiometria, maior flexibilidade para formar filmes finos e novas composições e maior facilidade para controlar o tamanho das partículas.

LIMA *et al.* (2007) prepararam perovskitas $LaNiO_3$ pelo método de coprecipitação, utilizando como agente precipitante carbonato de sódio. O catalisador

foi calcinado inicialmente a 550°C por 3 horas sendo que, na segunda etapa de calcinação, deu-se origem a quatro tipos de catalisadores, uma vez que foram variados a temperatura e o tempo de calcinação: 800 °C por 5 h e 900 °C por 5, 10 e 15 h, para obtenção da estrutura perovskita. Os difratogramas do catalisador $LaNiO_3$ em diferentes condições de calcinação revelaram a presença da estrutura perovskita como única fase (Figura 2.10).

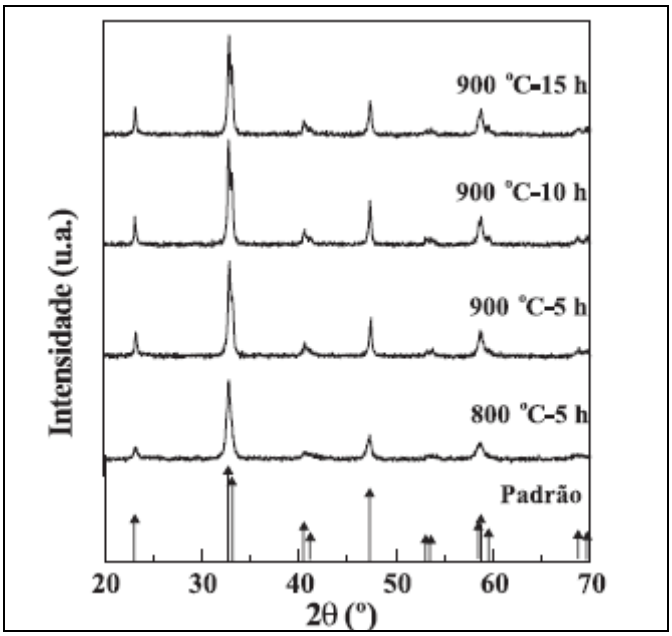


Figura 2.10 - Difratogramas dos catalisadores $LaNiO_3$ nas diferentes condições de calcinação. (Lima *et al.*, 2007)

A amostra calcinada a 800 °C apresentou estrutura do tipo cúbica. Ao se aumentar a temperatura e os tempos de calcinação, foi observado aumento de cristalinidade, definindo melhor a formação da estrutura perovskita, onde esta maior severidade nas condições de calcinação levou à conversão da estrutura perovskita da fase cúbica para hexagonal (padrão apresentado na Figura 2.10). Também foi relatado o efeito da temperatura de calcinação na área superficial do catalisador: ao aumentar a temperatura de calcinação houve uma redução significativa nos valores de área superficial. As análises de redução à temperatura programada foram realizadas com todos os óxidos preparados, observando-se que, ao variar os tempos de calcinação, o comportamento dos mesmos em atmosfera redutora não mudava significativamente.

2.6. Emprego de perovskitas na oxidação parcial do metano

Neste item serão apresentados alguns trabalhos relacionados com o uso de perovskitas como catalisador na oxidação parcial do metano, e o efeito da substituição parcial na estrutura de alguns metais.

As propriedades catalíticas da perovskita são alteradas pela substituição parcial de íons da estrutura original (CHOUDHARY *et al*., 1996). As interações criadas pela formação de ligações entre os óxidos de níquel e terras-raras permitem aumentar a temperatura de redução do óxido de níquel. No entanto, particularmente para $LaNiO_3$, a estabilidade térmica é baixa sob atmosfera redutora e a formação de coque ainda é importante (PROVENDIER *et al*., 1999). Nestas condições SLAGTERN *et al.* (1994) concluíram que a adição de um terceiro metal na estrutura perovskita pode estabilizar o sistema catalítico e limitar o crescimento da partícula metálica.

A oxidação parcial do metano foi estudada por ARAÚJO *et al.* (2005) sobre uma série de perovskitas $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ reduzidas numa faixa de temperatura de 700-800°C. Esse sistema de perovskitas foi obtido pelo método de citrato, sendo a calcinação realizada a 800°C por 4 horas, resultando em catalisadores com alta cristalinidade. Os autores reportaram uma a alta eficiência para os catalisadores $LaNiO_3$, $LaNi_{0.7}Co_{0.3}O_3$ e $LaNi_{0.5}Co_{0.5}O_3$, com conversão do metano superior ao previsto para o equilíbrio termodinâmico, calculado nas mesmas condições reacionais (Figura 2.11).

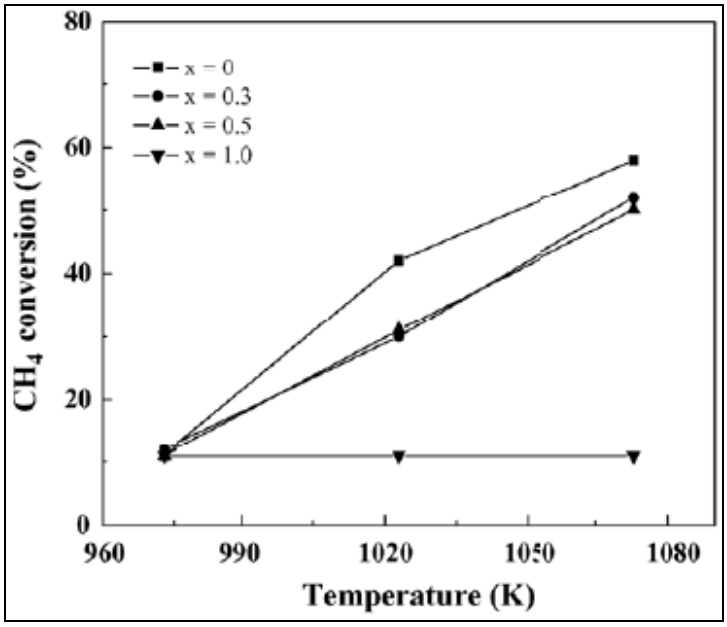


Figura 2.11 - Conversão do metano em diferentes temperaturas reacionais (ARAÚJO *et al.,* 2005)

Entretanto, o catalisador $LaCoO_3$ não foi ativo. Esse fato foi explicado através da análise de redução a temperatura programada, que mostrou que a temperatura de redução da perovskita $LaCoO_3$ é relativamente alta, quando comparada com os catalisadores parcialmente dopados e o cobalto metálico é facilmente revertido para a estrutura perovskita, nas condições reacionais, e na ausência de cobalto metálico o catalisador é inativo. Com isso os autores reportaram que a incorporação de níquel na perovskita aumenta sua redutibilidade. A seletividade para H_2 foi menor que para CO, entretanto a razão H_2/CO foi superior a 2 (Figura 2.12). Esse resultado indica que reações paralelas estão ocorrendo, assim como a reação de deslocamento gás-água.

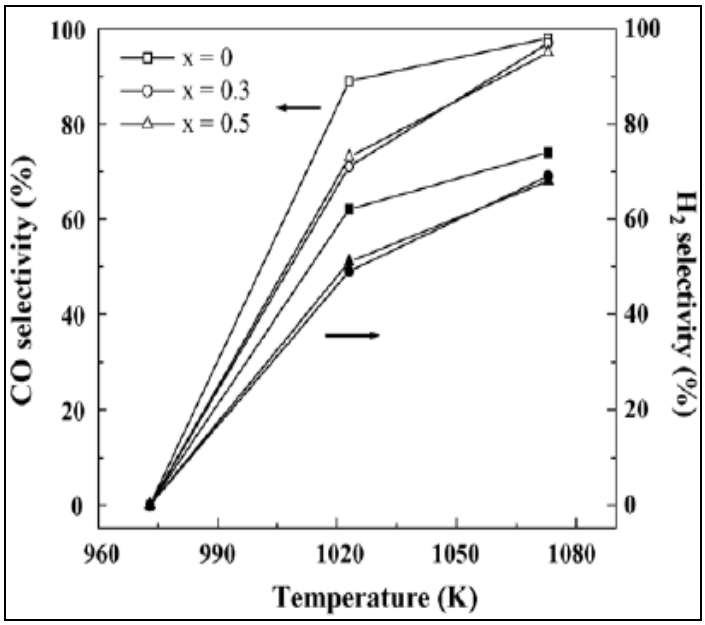


Figura 2.12 Seletividade do H_2 e CO obtida em função de diferentes temperaturas reacionais para os catalisadores sintetizados (ARAÚJO *et al,* .2005).

CHOUDHARY *et al.* (1996) estudaram a oxidação parcial do metano a gás de síntese sobre perovskitas $LaNi_{1-x}CoO_3$ (x= 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1) e $La_{0.8}Ca$(ou $Sr)_{0.2}NiO_3$, em tempo de contato baixo (0,8 ms) a 800°C. Os autores verificaram que a perovskita $LaNiO_3$ é altamente ativa e seletiva para a oxidação parcial do metano, devido a redução da estrutura original da perovskita durante o início do processo catalítico, gerando La_2O_3 e Ni°, forma ativa para a reação. Entretanto a perovskita com substituição parcial ou completa de Ni por Co apresenta desempenho catalítico inferior ao da perovskita não substituída. As perovskitas $La_{0.8}Ca$(ou $Sr)_{0.2}NiO_3$ também

mostraram baixa atividade e seletividade para a reação, desativando rapidamente durante o processo catalítico.

A influência da temperatura na atividade e seletividade catalítica também foi estudada. Foi relatado que a conversão do metano e a seletividade para H_2 e CO são aumentadas com o aumento da temperatura. O aumento da seletividade é consistente com o fato que a formação do gás de síntese é termodinamicamente favorável a altas temperaturas, pois a reação de deslocamento gás-água, que governa a razão H_2/CO, é favorecida a baixas temperaturas.

Os autores compararam a seletividade da perovskita $LaNiO_3$ com um catalisador de estrutura não perovskita, NiO- La_2O_3, e relataram que a seletividade é quase a mesma, entretanto a perovskita é mais ativa para a conversão oxidativa do metano. Isto é provavelmente devido a alta dispersão e/ou a distribuição uniforme do Ni° na matriz do óxido La_2O_3, uma vez que ocorre a redução da $LaNiO_3$ para Ni°/La_2O_3 pelo gás de síntese produzido durante o início da reação. Também foi reportado que o tamanho médio de cristalito de Ni° (31,3 nm) para a $LaNiO_3$, depois da reação, é menor que do NiO- La_2O_3 (125 nm).

Uma série de perovskitas $BaTi_{1-x}Ni_xO_3$ foram preparadas pelo método sol-gel e testadas como precursores de catalisadores na reação de oxidação parcial do metano por GUO *et al.* (2004). Os autores investigaram a influência do grau de dopagem e da temperatura de calcinação na formação da estrutura perovskita, e como esses fatores influenciam na atividade catalítica.

Os catalisadores foram calcinados em diferentes temperaturas (600 – 800ºC). Através dos difratogramas de raios X dos catalisadores calcinados a 700°C os autores observaram que para valores de $x < 0,1$ a fase perovskita é dominante, sendo observada a formação de uma pequena fase secundária tipo $BaCO_3$, indicando que o Ni foi homogeneamente incorporado na estrutura perovskita. Para $x > 0,3$ além das fases perovskita e $BaCO_3$ uma terceira fase secundária foi formada, NiO, o que indica que o Ni foi parcialmente incorporado na estrutura e uma parte do Ni adicionada foi segregado na forma de NiO. Essas fases desaparecem nas amostras calcinadas a 800°C, indicando que uma temperatura maior é necessária para obter uma perovskita com alta cristalinidade. Os resultados indicam que a temperatura de calcinação tem um efeito significativo na formação da fase perovskita.

A atividade catalítica da perovskita $BaTi_{0.8}Ni_{0.2}O_3$, calcinada em diferentes temperaturas, e da $BaTi_{1-x}Ni_xO_3$ calcinada a 600°C foi estudada. Verificaram que a

temperatura de ativação do catalisador aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, uma vez que a temperatura de calcinação afeta o tamanho de cristalito e a concentração de oxigênio na rede cristalina da perovskita. $BaTiO_3$ calcinado a 600°C exibiu uma baixa atividade catalítica, mesmo em altas temperaturas. A atividade do $BaTi_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0,1-0,3) aumenta significativamente com o aumento da quantidade de níquel na estrutura perovskita. Especialmente, quando x=0,2, a amostra $BaTi_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ exibe alta atividade catalítica, com conversão do CH_4 e seletividade para CO de 95 e 98%, respectivamente. No entanto, quando x=0,3 a atividade diminui quando comparada com x=0,1 e 0,2, pois nessa faixa de composição ocorre a segregação do Ni, na forma de NiO, o que acarreta a formação de grandes aglomerados de Ni, diminuindo a área ativa do catalisador.

A influência da temperatura reacional na atividade da série de perovskitas $BaTi_{1-x}Ni_xO_3$ na oxidação parcial do metano para gás de síntese também foi estudada. O resultado experimental indica que não somente a conversão do metano mas também a seletividade do CO aumenta com o aumento da temperatura, estando os resultados consistentes com aqueles reportados por CHOUDHARY *et al.* (2004). Os autores observaram que a temperatura do leito catalítico das perovskitas $BaTi_{1-x}Ni_xO_3$ estava maior que a temperatura do forno, no início da reação, e no decorrer da reação a temperatura se igualou a temperatura do forno. Essas mudanças de temperatura refletem a ocorrência de uma série de reações exotérmicas e endotérmicas. Então os autores propuseram um mecanismo de reação para a formação do gás de síntese consistindo de dois processos consecutivos: combustão completa do metano em CO_2 e H_2O, que é uma reação exotérmica, seguida pela reforma com CO_2 e reforma a vapor do metano remanescente, que são reações endotérmicas. O mecanismo também foi confirmado pela distribuição dos produtos. A seletividade do CO_2 diminui e a do CO aumenta com a diminuição da temperatura reacional.

Usando perovskitas duplamente substituídas, $Ca_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{1-y}Ni_yO_3$, TAKEHIRA *et al.* (1995) reportaram que o catalisador com y>0,1 exibiu atividade para a combustão do metano acima de 500°C, entre 700-750°C uma pequena quantidade de compostos C_2 foram produzidos e a conversão completa do metano para gás de síntese foi observada a 800°C. Os catalisadores com y=0,05 apresentaram atividade para produção de gás de síntese depois da redução com CH_4 e catalisadores com y=0-0,025 não foram ativos, ou seja, a seletividade para o gás de síntese aumenta com o aumento da quantidade de Ni, e se torna constante com y=0,2. Os autores reportaram que o mecanismo de reação para a

formação do gás de síntese consiste de dois processos consecutivos: combustão e reforma do metano, resultado que corrobora com GUO *et al.* (2004).

Perovskitas contento cobalto, $GdCoO_3$, $SmCoO_3$, $NdCoO_3$, $PrCoO_3$ e $LaCoO_3$ foram estudadas por LAGO *et al.* (2005) para serem aplicadas como precursores de catalisadores para a oxidação parcial do metano. O sistema $GdCoO_3$ exibiu uma excepcional performance para a formação de gás de síntese: a 730°C a conversão do metano em estado estacionário foi de 73%, com seletividade de 79 e 81% para CO e H_2, respectivamente. Os catalisadores $SmCoO_3$ e $NdCoO_3$ exibiram conversão do metano similar ao $GdCoO_3$, entretanto foram menos ativos. A seletividade para CO e H_2 foi maior para o $SmCoO_3$. O catalisador $LaCoO_3$ é ativo para a combustão do metano, porém apenas traços de CO e H_2 foram encontrados nas condições reacionais estudadas. Um fato significativo relatado pelos autores foi que a temperatura constante o rendimento de CO e H_2 em estado estacionário é inversamente proporcional a seqüência de raio iônico das terras raras, considerando o estado de oxidação +3, número de coordenação 8 e os sesquióxidos estruturais do tipo A para La_2O_3, Pr_2O_3 e Nd_2O_3 e tipo B para Sm_2O_3 e Gd_2O_3. Sendo assim, o Gd^{+3}, que tem menor raio iônico, apresenta maior rendimento para CO e H_2, enquanto o La^{+3}, maior raio iônico, apresentou apenas traços de CO e H_2.

No trabalho de BONTEMPI *et al.* (2003) foi relatado o estudo da mudança estrutural na série de perovskitas $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ devido ao tratamento térmico, utilizando difração de raios X. Os autores concluíram que a fase estável para a perovskita $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ com x=0,3 é a ortorrômbica. Esse resultado está de acordo com dados relatados por FALCON *et al.* (1997) onde a perovskita $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ é ortorrômbica para x<0,5 e romboédrica para x>0,5. Recentemente KHARTON *et al* (1999) reportaram a estrutura romboédrica para a amostra $LaNi_{0.3}Fe_{0.7}O_3$. Esse resultado contraditório é causado pela influência da estequiometria do oxigênio na formação da fase.

O estudo das diferentes temperaturas de calcinação para a amostra $LaNiO_3$ foi reportado BONTEMPI *et al.* (2003). A 600°C o difratograma revela a formação da fase perovskita $LaNiO_3$ cúbica e traços das fases $La_2O_3CO_3$ e NiO. Na faixa de temperatura de 700-900°C apenas a fase perovskita $LaNiO_3$ romboédrica foi detectada. Como reportado por PROVEDIER *et al.* (1999) a perovskita $LaNiO_3$ é estável na fase romboédrica. Entretanto BONTEMPI *et al.* (2003) observaram que após o tratamento térmico a 1000°C a perovskita $LaNiO_3$ é parcialmente decomposta em NiO e $La_4Ni_3O_{10}$, então concluíram que a $LaNiO_3$ só é monofásica na faixa de temperatura de 700-900°C.

A partir dos difratogramas para as amostras tratadas a diferentes temperaturas dois efeitos foram constatados pelos autores: diminuição da largura e deslocamento dos picos. As análises de difração de raios X revelaram que a uma dada temperatura o deslocamento para maiores ângulos ocorre com o aumento da dopagem de Ni, então o volume da célula unitária aumenta com o aumento da quantidade de Fe na estrutura $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$, pois o raio iônico do Fe^{+3} é maior que do Ni^{+3}, fato também relatado por FALCÓN *et al*. (1997).

Os dados de difração de raios X também indicaram que o tamanho médio de cristalito aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. Para as amostras calcinadas a mesma temperatura, o tamanho médio de cristalito diminui com o aumento da quantidade de Ni na estrutura $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$, resultado que corrobora com HAYAKAWA *et al*. (1997), que relatam que a presença de Ni inibe o crescimento cristalino.

FALCÓN *et al*. (1997) também realizaram um estudo com perovskita $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$, sendo que o refinamento de Rietveld foi aplicado aos difratogramas a fim de se calcular os parâmetros de rede. Os parâmetros de rede aumentaram com o aumento do grau de dopagem de Fe na estrutura. Foi observado que a introdução de 25% de Fe^{+3} no sítio B acarreta um aumento da estabilidade da perovskita $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ a altas temperaturas. Esse aumento da estabilidade pode ser atribuído a maior estabilidade do Fe^{+3} quando comparado ao Ni^{+3}, que é facilmente reduzido.

Foi constatada a alta eficiência da perovskita $LaNi_xFe_{1-x}O_3$, ($0<x<1$) na reação de oxidação parcial do metano para a produção de gás de síntese. Esse sistema de perovskitas foi obtido via método sol-gel com ácido propiônico, sendo a calcinação realizada a 740°C por 4 horas, resultando em uma solução sólida de $LaFeO_3$ e $LaNiO_3$ em toda proporção ($0<x<1$). Os autores observaram que os parâmetros de rede aumentam com o aumento de x, o que confirma a formação de uma solução sólida, resultado consistente com o trabalho de FALCÓN *et al*. (1997).

O processo de redução do sistema de perovskitas em atmosfera de H_2 foi estudado, sendo que a Figura 2.13 representa as curvas de redução a temperatura programada para x = 0, 0,3, 0,7 e 1. Nas condições utilizadas pelos autores a amostra $LaFeO_3$ é irredutível. O primeiro pico de redução é similar para todas os catalisadores contendo níquel, embora a temperatura de máximo consumo de hidrogênio diminua ligeiramente com a diminuição de x (de 420°C para 370°C). A temperatura de máximo consumo de H_2 para o segundo pico de redução diminui com a adição de níquel na

estrutura e é em torno de 800°C para x< 0.5. Durante essa etapa, o níquel e parte do ferro são reduzidos para a forma metálica e forma a liga Ni-Fe. Então catalisadores pobres de níquel são mais estáveis em atmosfera redutora, isso mostra o efeito da estabilidade causada pela adição de ferro na estrutura $LaNi_xFe_{1-x}O_3$ sob atmosfera redutora.

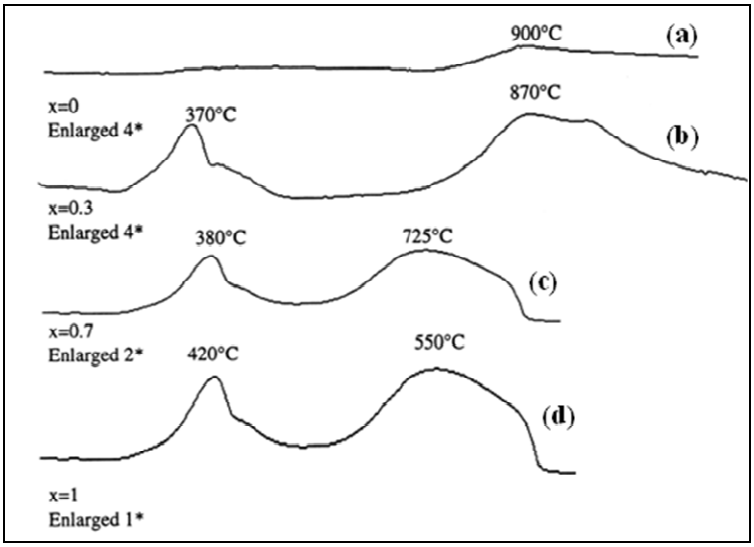


Figura 2.13.- Curvas de redução a temperatura programada das amostras (a) $LaFeO_3$, (b) $LaNi_{0.3}Fe_{0.7}O_3$, (c) $LaNi_{0.7}Fe_{0.3}O_3$ e (d) $LaNiO_3$. (PROVEDIER *et al.*, 1999).

O teste catalítico foi dividido em duas partes: na primeira ocorria a ativação do catalisador, pela redução *in situ*, sendo que o níquel presente no sistema catalítico é lentamente reduzido e migra progressivamente do "bulk" da perovskita para a superfície. Depois da ativação do catalisador, diferentes comportamentos catalíticos foram observados pelos autores, dependendo do grau de dopagem. A 800°C as perovskitas $LaFeO_3$ e $LaNi_{0.1}Fe_{0.9}O_3$ não foram ativas para a oxidação parcial do metano, entretanto, para a série de perovskitas com x>0,1, alta atividade catalítica para a produção do gás de síntese foi verificada. Os autores observaram, através dos difratogramas de raios X, que os catalisadores sofriam modificações estruturais depois dos testes catalíticos. As perovskitas com 0,2<x<0,4 apresentavam fase perovskita $LaNi_yFe_{1-y}O_3$, onde y depende de x e é menor que o valor inicial de x, para 0,5<x<0,8, a estrutura presente foi La_2O_3, $LaFeO_3$ e NiO, a razão $La_2O_3/LaFeO_3$ aumenta com o aumento de x. As perovskitas $LaNi_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ e $LaNiO_3$ foram totalmente transformadas em Ni°, La_2O_3, $La_2O_2CO_3$ e uma pequena quantidade de $LaFeO_3$, já as perovskitas ricas em ferro, $LaFeO_3$ e $LaNi_{0.1}Fe_{0.9}O_3$, não sofreram transformações estruturais.

Também foi observado que os catalisadores da série $LaNi_xFe_{1-x}O_3$ resistiram ao depósito de carbono. Alguns argumentos podem explicar o decréscimo de depósito de carbono sobre os catalisadores a base de níquel e lantânio. A formação de carbono ocorre através de reações sensíveis à estrutura (FIGUEIREDO *et al*., 1987). ROSTRUP-NIELSEN (1984) sugeriu que a formação de carbono requer 16 sítios vizinhos de níquel, enquanto a produção de gás de síntese requer 12. Então a ausência de coque nas condições estudadas pode ser um indicador da formação de pequenas partículas metálicas, uma vez que para minimizar o depósito de carbono é necessário controlar o número de sítios ativos contíguos, de forma a permitir a reação desejada e impedir a formação de carbono, já que estas reações necessitam de um maior número de sítios (FIGUEIREDO *et al*., 1987). Outra explicação é a possível queima do carbono pelo oxigênio durante a reação de oxidação parcial do metano.

CAPÍTULO 3
MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem como objetivo descrever os procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Serão detalhados os métodos de preparo dos catalisadores, técnicas de caracterização dos materiais e os testes catalíticos.

3.1. Preparação dos catalisadores

3.1.1. Matérias-primas utilizadas

A Tabela 3.1 apresenta as características das matérias-primas utilizadas na síntese das perovskitas $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (x=0, 0,2 e 0,4).

Tabela 3.1- Características dos reagentes utilizados na síntese dos catalisadores perovskita.

Reagente	Fórmula Química	Origem	Pureza(%)
Nitrato de Níquel	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Vetec	97,0
Nitrato de Lantânio	$La(NO_3)_3.6H_2O$	Vetec	99,0
Nitrato de Ferro	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	Vetec	98
Nitrato de Cobalto	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Vetec	98
Uréia	$CO(NH_2)_2$	Vetec	99,8
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	Vetec	99,5

3.2. Métodos de preparação dos catalisadores de $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$.

3.2.1. Método de Combustão

O método de combustão tem como base uma reação redox entre um nitrato metálico, agindo como oxidante, e um combustível orgânico, como a uréia, fazendo papel de redutor.

A Figura 3.1 apresenta, esquematicamente, o processo de preparação dos catalisadores pelo método de combustão.

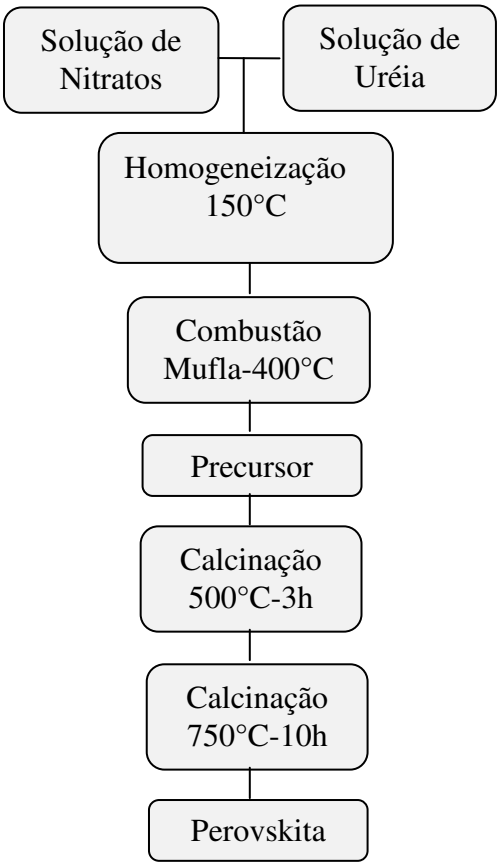


Figura 3.1- Esquema da preparação dos catalisadores $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (x= 0, 0,2 e 0,4) pelo método de combustão.

Na síntese das amostras de $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$, com x = 0, 0,2 e 0,4, preparadas pelo método de combustão, os materiais de partida foram os nitratos metálicos e a uréia. A composição estequiométrica propelente/óxido foi calculada através das valências de oxidação e redução dos elementos, baseada na química do propelente (RINGUEDÉ *et al.,* 2001). Os cálculos são mostrados no Anexo I. Os nitratos foram solubilizados em água deionizada num cadinho de porcelana, sobre uma chapa de aquecimento com temperatura de 150ºC; após a homogeneização dos nitratos, foi adicionado o combustível (uréia), também solubilizado em água deionizada. A solução permaneceu sobre a placa de aquecimento para uma evaporação parcial da água, formando uma solução mais viscosa, com aparência de gel. O material obtido foi então levado para a mufla a 400°C para que ocorresse a queima da mistura. Para as medidas de temperatura durante o processo de combustão foi colocado um termopar imerso na mistura, acoplado ao forno. Fotos do procedimento experimental são apresentadas na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Imagem do processo de preparação das perovskitas pelo método de combustão.

O pó precursor obtido da queima foi então desagregado, cominuído e calcinado em fluxo de ar (60 mL.min^{-1}) empregando-se uma taxa de aquecimento de 5°C.min^{-1} até 500°C por 3h, em seguida, até 750°C por 10 h e novamente desagregado e cominuído.

3.2.2. Método de Coprecipitação

A Figura 3.3 apresenta, esquematicamente, o processo de preparação dos catalisadores pelo método de coprecipitação.

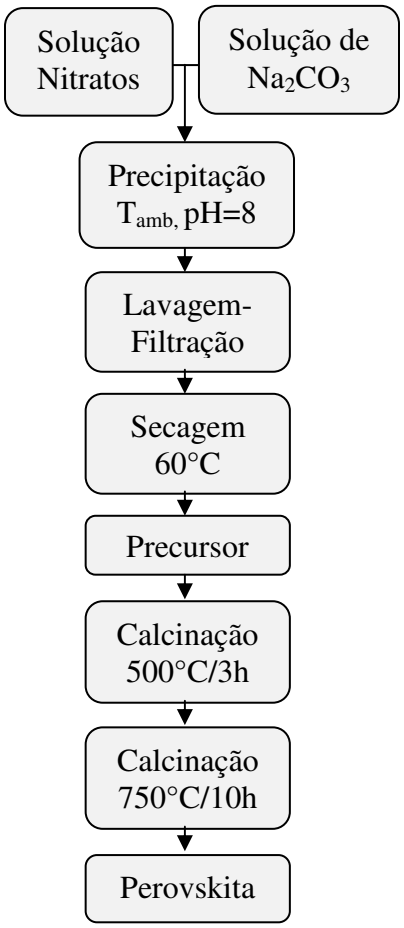


Figura 3.3 - Esquema da preparação dos catalisadores $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (x= 0, 0,2 e 0,4) pelo método de coprecipitação.

Foram preparadas soluções aquosas equimolares de nitrato de níquel e lantânio, com adição de nitrato de cobalto ou ferro no caso dos catalisadores dopados. Esta mistura foi, em seguida, adicionada rapidamente a uma solução aquosa de carbonato de sódio 0,5 M sob agitação constante.

A solução aquosa de carbonato de sódio foi usada em excesso com o intuito de manter o pH do meio reacional próximo de 8,0.

O material precipitado, após o meio reacional atingir o pH desejado, foi submetido a um processo de lavagem por filtração a vácuo, para remoção de eventuais íons contaminantes que restaram da precipitação. A lavagem foi realizada com aproximadamente 1,0 L de água deionizada e por último, para facilitar a remoção da água durante o processo de secagem, com 250 mL de álcool etílico. Após a lavagem, o material foi seco em estufa a 60°C por 20 h, desagregado e cominuído, em seguida, submetido ao mesmo processo de calcinação que os catalisadores preparados pelo

método de combustão. Fotos do procedimento experimental são apresentadas na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Imagem do processo de preparação das perovskitas pelo método de coprecipitação.

3.3. Caracterização dos catalisadores

3.3.1. Composição Química

A composição química dos catalisadores foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X (FRX), um espectrômetro da marca RIGAKU modelo RIX 3100, dotado de tubo gerador de raios X de ródio. Para a realização das análises, as amostras calcinadas eram prensadas em forma de pastilha.

3.3.2. Estrutura cristalina

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para confirmar a formação da estrutura perovskita e identificar a presença de outros compostos nos catalisadores sintetizados. Estes ensaios foram realizados pelo método do pó, utilizando um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex II com radiação de CuKα (30 kV e 15 mA). O intervalo analisado foi de $5º \leq 2\theta \leq 90º$ com passo de 0,05°, utilizando um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

A análise de DRX das amostras reduzidas foi feita após redução *ex situ*, a 750°C por 4h, sob um fluxo de 30%H_2/N_2, a uma taxa de 5ºC min^{-1}, mesma condição utilizada no pré-tratamento dos catalisadores antes da reação de oxidação parcial do metano.

A identificação dos compostos foi realizada por comparação com os dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffration Standards, Swarthmore, USA).

As fases presentes nas amostras foram quantificadas por análise de Rietveld, com base nos difratogramas utilizando o *software FullProf Suite.*

Para o cálculo do diâmetro médio dos cristais foi utilizada a Equação de Scherrer (Equação 3.1.) sendo a largura do pico a meia altura calculada através da análise de Rietveld para os catalisadores reduzidos e através do software FullProf SuiteToolBar para os catalisadores calcinados.

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\beta * \cos(\theta)} \qquad \textbf{Eq.3.1.}$$

Onde:

<L> → tamanho médio do cristalito.

λ → comprimento de onda da fonte de raios X (para Cu Kα, λ=0,15 nm)

β → largura do pico a meia altura, em radianos.

θ → ângulo formado entre o feixe de raios X e a normal ao plano de reflexão (**θ = 0**°).

3.3.3. Análise Textural

As propriedades texturais das amostras foram determinadas por fisissorção de N_2. A análise foi realizada em um equipamento *ASAP* (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) modelo 2000 da *MICROMERITICS®*. As amostras, após a pesagem, eram secas a 300°C durante 24 h sob vácuo. Em seguida, as amostras eram novamente pesadas e iniciava-se a análise numa temperatura de -196°C, obtendo-se as isotermas de adsorção e dessorção de N_2, em diferentes pressões parciais de N_2. A partir destes resultados, foi possível determinar a área específica pelo método desenvolvido por BRUNAUER, EMMET e TELLER (1938), conhecido como método BET .

3.3.4. Análise Térmica

As análises termogravimétricas (ATG) foram utilizadas para avaliar a variação de massa (%) dos materiais em função da temperatura, enquanto as análises térmicas diferenciais (ATD) permitiram acompanhar os efeitos térmicos associados às transformações sofridas pelas amostras, sob taxa de aquecimento constante, em presença de ar.

As análises dos pós não calcinados dos catalisadores foram realizadas utilizando um equipamento da TA modelo SDT Q600. As amostras foram submetidas a aquecimento até 1000°C a uma taxa de 5°C.min^{-1} sob fluxo de 50 mL.min^{-1} de ar.

3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os catalisadores calcinados foram analisados por MEV utilizando um equipamento Hitachi TM-1000 (15kV).

3.3.6. Redução à temperatura programada (TPR)

Os experimentos de TPR foram realizados com aproximadamente 30 mg de amostra, acondicionada em um reator de quartzo. O sólido foi submetido a uma etapa de secagem, na qual foi aquecido a uma taxa de 10 °C.min^{-1}, sob fluxo de argônio na vazão de 30 mL.min^{-1} a uma temperatura de 150ºC durante 30 minutos, para que fosse eliminada a umidade. O material foi resfriado até a temperatura ambiente. A amostra foi então submetida ao fluxo da mistura redutora 1,52% H_2/Ar (v/v) com uma vazão de 30 mL.min^{-1} e taxa de aquecimento de 10ºC.min^{-1}, até a temperatura final de 1000ºC, monitorando-se a quantidade de hidrogênio consumido por detector de condutividade térmica

3.4. Testes catalíticos

A atividade dos catalisadores na oxidação parcial do metano foi avaliada em micro-reator tubular de leito fixo, em termos de conversão do metano e razão H_2/CO no gás de síntese produzido, em função da temperatura e do tempo reacional.

3.4.1. Unidade Catalítica e Método Analítico

Todos os testes catalíticos foram realizados numa unidade reacional consistindo de controladores de fluxo, reator, forno elétrico e o sistema analítico, esquematizado na Figura 3.5. Nesta unidade os gases de alimentação do sistema (H_2, CH_4, O_2, He) partem de cilindros pressurizados com válvulas reguladoras de pressão de saída. Para todos os gases, a vazão é monitorada por controladores de fluxo mássico com indicador digital (MKS Instruments model 247- quatro canais).

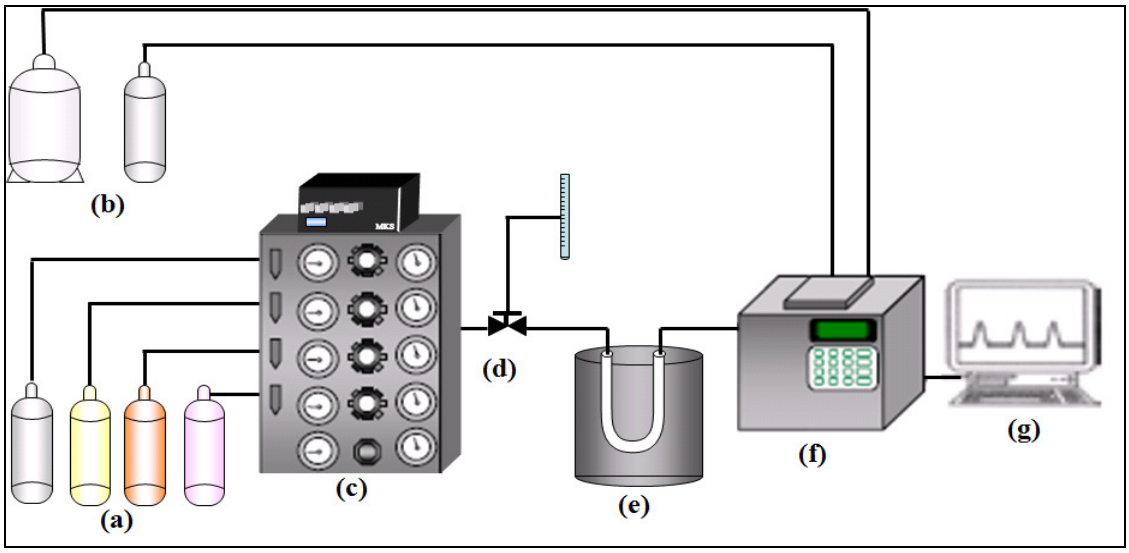


Figura 3.5 - Representação esquemática da unidade reacional. (a) gases da reação, gás de arraste e hidrogênio, (b) compressor de ar e cilindro de hidrogênio, (c) controladores mássicos, (d) medidor de fluxo, (e) forno elétrico e reator U, (f) cromatógrafo, (g) computador.

O micro-reator de quartzo de leito fixo, formato em "U", fica posicionado verticalmente dentro de um forno tubular elétrico, equipado com programador de temperatura (THERMA, MODELO TH-90DP), a temperatura reacional foi controlada por um termopar dentro do forno e próximo ao leito catalítico.

A análise dos produtos na saída do reator é realizada pelo método de cromatografia gasosa, em um cromatógrafo da SHIMADZU modelo 2014, equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID) ligados em série. O cromatógrafo é acoplado por uma interface ao computador, o qual através de software adequado (GC SOLUTION) realizava a injeção da amostra a ser analisada automaticamente, pelo acionamento elétrico da válvula de injeção, válvula de 10 vias.

O efluente do reator é inserido no cromatógrafo por dois injetores independentes em duas colunas, RTQ-Plot e Carboxen, utilizadas em paralelo, para identificação dos produtos, com He como gás de arraste. A Figura 3.6 ilustra o esquema de funcionamento da válvula de 10 vias para injeção nas colunas.

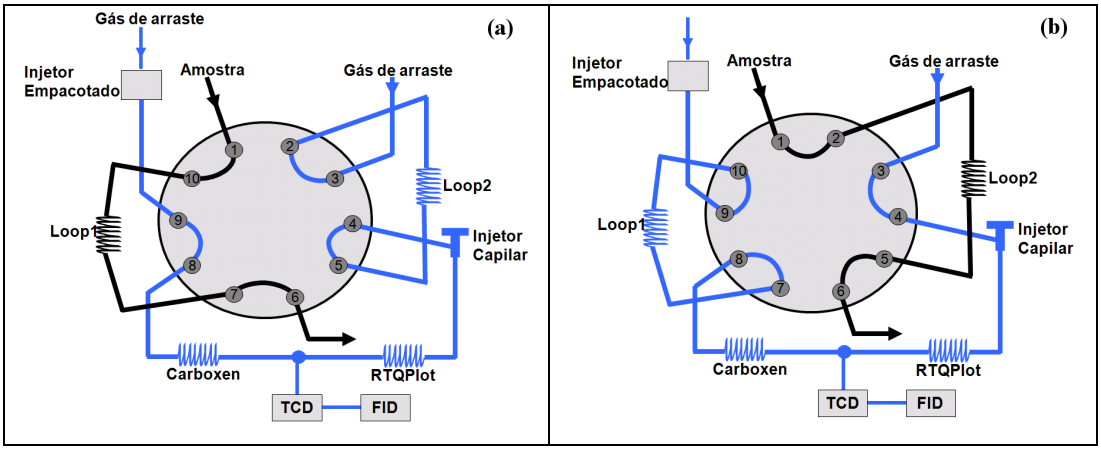


Figura 3.6 - Representação esquemática da válvula de injeção e detectores (a) Posição load e (b) posição inject.

A amostra a ser analisada preenche o loop 1 na posição load e a válvula é invertida para a posição inject, com isso o gás de arraste passa pelo loop 1 carregando os componentes a serem analisados. A passagem do gás de arraste pelo loop 1 transporta os componentes a serem analisados para a coluna Carboxen, sendo separados os compostos CO_2, CO, O_2, CH_4 e H_2 , de acordo com o tempo de retenção. Na posição inject o loop 2 é continuamente preenchido com a amostra. Após 5 min a válvula volta para a posição load e o gás de arraste carreia os componentes do loop 2 para a coluna RTQPlot, onde é separado o H_2 dos outros gases. Os efluentes das duas colunas se unem e passam pelos detectores TCD e FID em série.

A calibração do sistema foi feita pela injeção de quantidades conhecidas de H_2, O_2 e CH_4, a fim de se obter fatores de conversão da área dos picos cromatográficos em concentração molar. A Figura 3.7 ilustra um cromatograma típico obtido, através do

detector de condutividade térmica (TCD). A Figura 3.8 representa um cromatograma típico, através do detector de ionização de chama (FID). Na Tabela 3.2 estão os tempos de retenção e os fatores de calibração de cada um dos componentes. O tempo total de análise foi estabelecido em 45 minutos.

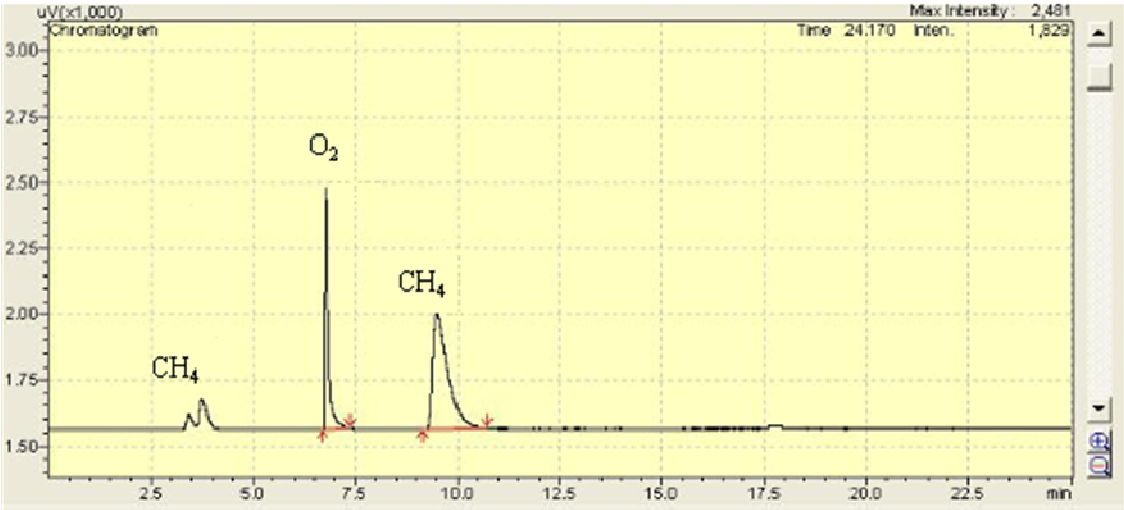


Figura 3.7a - Cromatograma típico obtido através do detector de condutividade térmica (TCD) do meio reacional a 400°C.

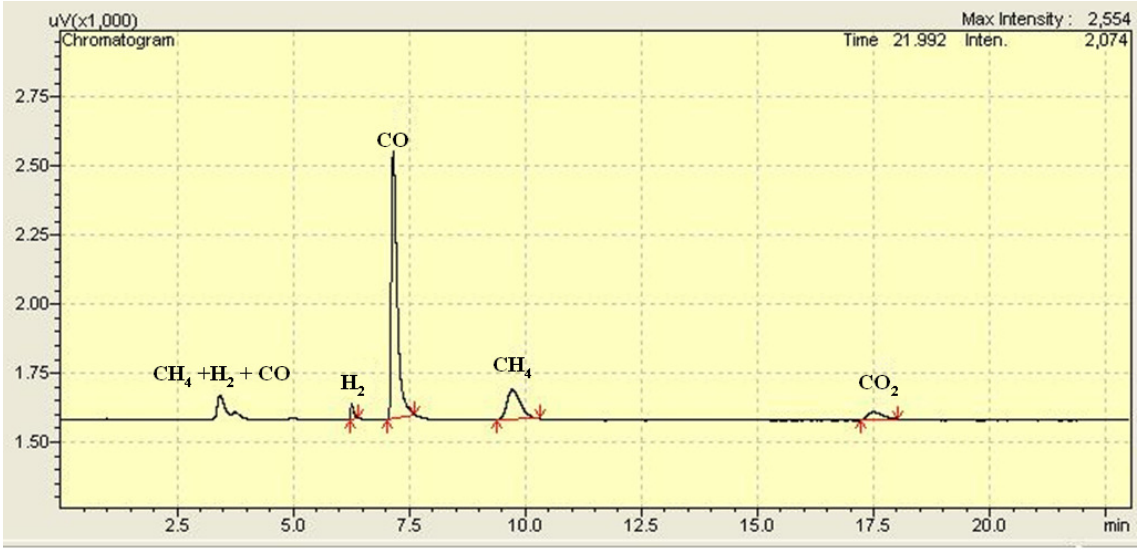


Figura 3.7b - Cromatograma típico obtido através do detector de condutividade térmica (TCD) dos produtos reacionais e metano não reagido a 800°C.

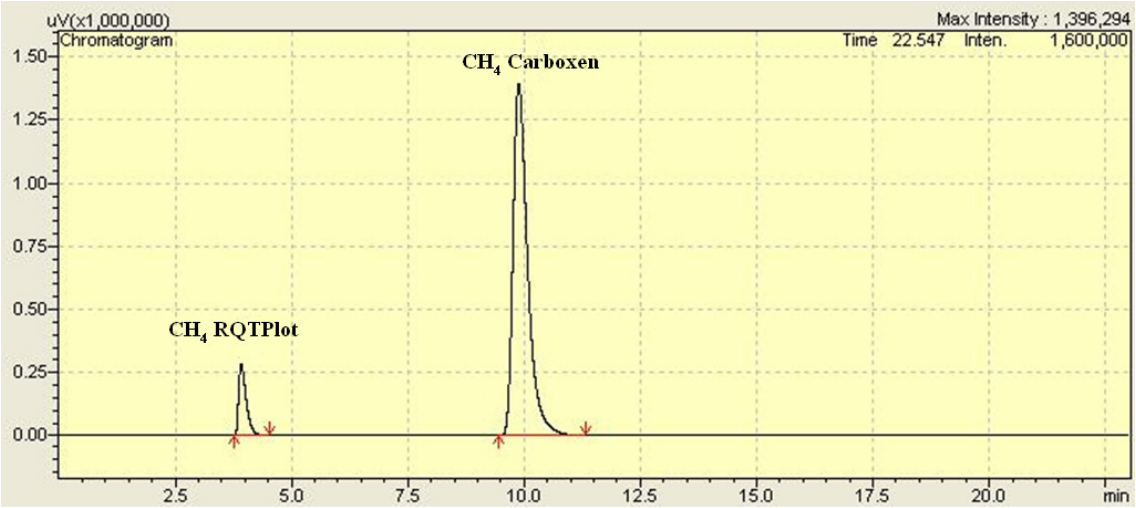


Figura 3.8 - Cromatograma típico obtido através do detector de ionização de chama (FID) a 800°C.

Tabela 3.2.-Tempos de retenção e fatores de calibração das áreas dos cromatogramas.

Componente	Tempo de Retenção (min)	Fator de Calibração
H_2	6,26	0,83
CO	7,15	42,0
CH_4	9,9	35,7
O_2	6,77	40,0

As seguintes condições de operação do cromatógrafo foram utilizadas:

- Gás de arraste – Hélio
- Vazão do gás de arraste – 30mL.min^{-1}
- Temperatura das colunas – 40°C
- Temperatura do injetor – 250°C
- Temperatura do detector – 250°C

Após a estabilização do fluxo reacional, o mesmo era injetado no cromatógrafo em condições pré-estabelecidas para obtenção do "branco", utilizado para o cálculo da conversão.

3.4.2. Procedimento experimental da reação

Os catalisadores foram testados na reação de oxidação parcial do CH_4, a pressão atmosférica, com fluxo reacional de 100 mL/min, sendo 10mL/min CH_4, 25 mL/min 20%O_2/He e 65 mL/min He.

Os catalisadores foram depositados em um leito de lã de quartzo dentro de um micro-reator, posicionado verticalmente no forno, com o termopar dentro do forno e próximo ao leito catalítico. Antes da reação, 20 mg de catalisador foram introduzidos no reator e reduzidos *in situ,* a 750°C por 4h, sob um fluxo de 30%H_2/N_2, a uma taxa de 5ºC min^{-1}. Após a redução utilizava-se um *by-pass*, para manter o catalisador em atmosfera redutora e a temperatura era ajustada ao teste catalítico. Após a temperatura ser alcançada mudava-se o fluxo de gases da posição *by-pass* para a de alimentação do reator, dando início assim a reação.

A atividade dos catalisadores foi avaliada através de experimentos cíclicos com a temperatura, com o objetivo de estudar uma possível desativação dos catalisadores durante a reação. Para dar início a este teste, após a redução, a temperatura era levada a 400°C, temperatura inicial do experimento cíclico.

A temperatura era aumentada em 50°C após cada corrida cromatográfica, o tempo de análise era de aproximadamente 40 minutos, até atingir a temperatura máxima de 800°C, então a temperatura era reduzida em 50°C, após cada corrida cromatográfica, até atingir novamente 400°C, encerrando o ciclo reacional. O tempo reacional total foi de aproximadamente 13 h. Também foi realizado um experimento cíclico sem catalisador (teste em branco) com o objetivo de verificar a possível ocorrência da reação de oxidação parcial do metano na ausência de catalisador.

Para o teste de estabilidade foi escolhida uma temperatura na qual a reação ainda não tivesse atingido o equilíbrio termodinâmico, a fim de avaliar qual catalisador apresentava melhor desempenho catalítico. A temperatura foi escolhida de acordo com os resultados gerados nos testes cíclicos, para todos os catalisadores sintetizados a temperatura foi de 750°C. O tempo reacional total foi de 24 h.

Nos testes cíclicos foram obtidas as curvas de conversão do CH_4 e razão H_2/CO versus temperatura, e nos de estabilidade as curvas de conversão do CH_4 e razão H_2/CO versus tempo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos e a interpretação das técnicas de caracterização empregadas e dos testes catalíticos.

4.1. Caracterização dos catalisadores

4.1.1. Composição Química

A composição química dos catalisadores preparados por diferentes metodologias de síntese foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X (FRX). Os teores mássicos dos óxidos de cada amostra sintetizada são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química global dos catalisadores.

Método	Composição molar teórica	Valores Experimentais (% em peso dos óxidos)			
		La	Ni	Co	Fe
CB	$LaNiO_3$	69,45	30,55	0,0	0,0
CB	$LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$	69,59	24,28	6,12	0,0
CB	$LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$	70,02	17,90	12,08	0,0
CB	$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	69,52	24,36	0,0	6,12
CB	$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	69,98	17,49	0,0	12,52
CP	$LaNiO_3$	75,37	24,63	0,0	0,0
CP	$LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$	69,80	24,14	6,05	0,0
CP	$LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$	69,59	18,20	12,20	0,0
CP	$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	71,86	21,10	0,0	7,03
CP	$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	67,79	17,49	0,0	14,0

Os teores molares reais (Tabela 4.2) foram calculados com base na quantidade de perovskita em cada amostra, quantificada pela análise de Rietveld (apresentada no item 4.1.2.) Podemos observar que a estequiometria real ficou relativamente próxima à teórica, porém houve uma pequena perda de níquel, possivelmente em decorrência da

segregação de níquel durante as rotas de síntese e perdas na lavagem no caso da coprecipitação.

Tabela 4.2: Composição química da fase perovskita dos catalisadores.

Método	Valores Experimentais (% em peso dos óxidos)				Composição molar teórica	Composição molar experimental
	La	Ni	Co	Fe		
CB	69,45	30,55	0,0	0,0	$LaNiO_3$	$La_{1,02}Ni_{0,98}O_3$
CB	65,93	23,61	6,12	0,0	$LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$	$La_{1,01}Ni_{0,79}Co_{0,2}O_3$
CB	61,03	17,90	12,08	0,0	$LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$	$La_{0,97}Ni_{0,62}Co_{0,42}O_3$
CB	60,00	23,18	0,0	6,12	$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	$La_{0,98}Ni_{0,82}Fe_{0,20}O_3$
CB	66,80	16,70	0,0	12,52	$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	$La_{1,04}Ni_{0,56}Fe_{0,40}O_3$
CP	75,37	24,63	0,0	0,0	$LaNiO_3$	$La_{1,11}Ni_{0,83}O_3$
CP	69,80	24,14	6,05	0,0	$LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$	$La_{1,03}Ni_{0,78}Co_{0,19}O_3$
CP	66,84	18,20	12,20	0,0	$LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$	$La_{0,98}Ni_{0,58}Co_{0,39}O_3$
CP	71,86	21,10	0,0	7,03	$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	$La_{1,09}Ni_{0,7}Fe_{0,22}O_3$
CP	62	18	0,0	14	$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	$La_{0,91}Ni_{0,57}Fe_{0,41}O_3$

4.1.2. Difração de raios X

4.1.2.1. Amostras Calcinadas

As análises de DRX das amostras $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (x= 0, 0,2 e 0,4), sintetizadas pelos métodos de combustão e coprecipitação, são apresentadas na Figura 4.1, nos quais se busca verificar o efeito da substituição parcial do níquel por cobalto ou ferro nos perfis cristalográficos. A identificação das fases foi feita por comparação com os dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffration Standards) e ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

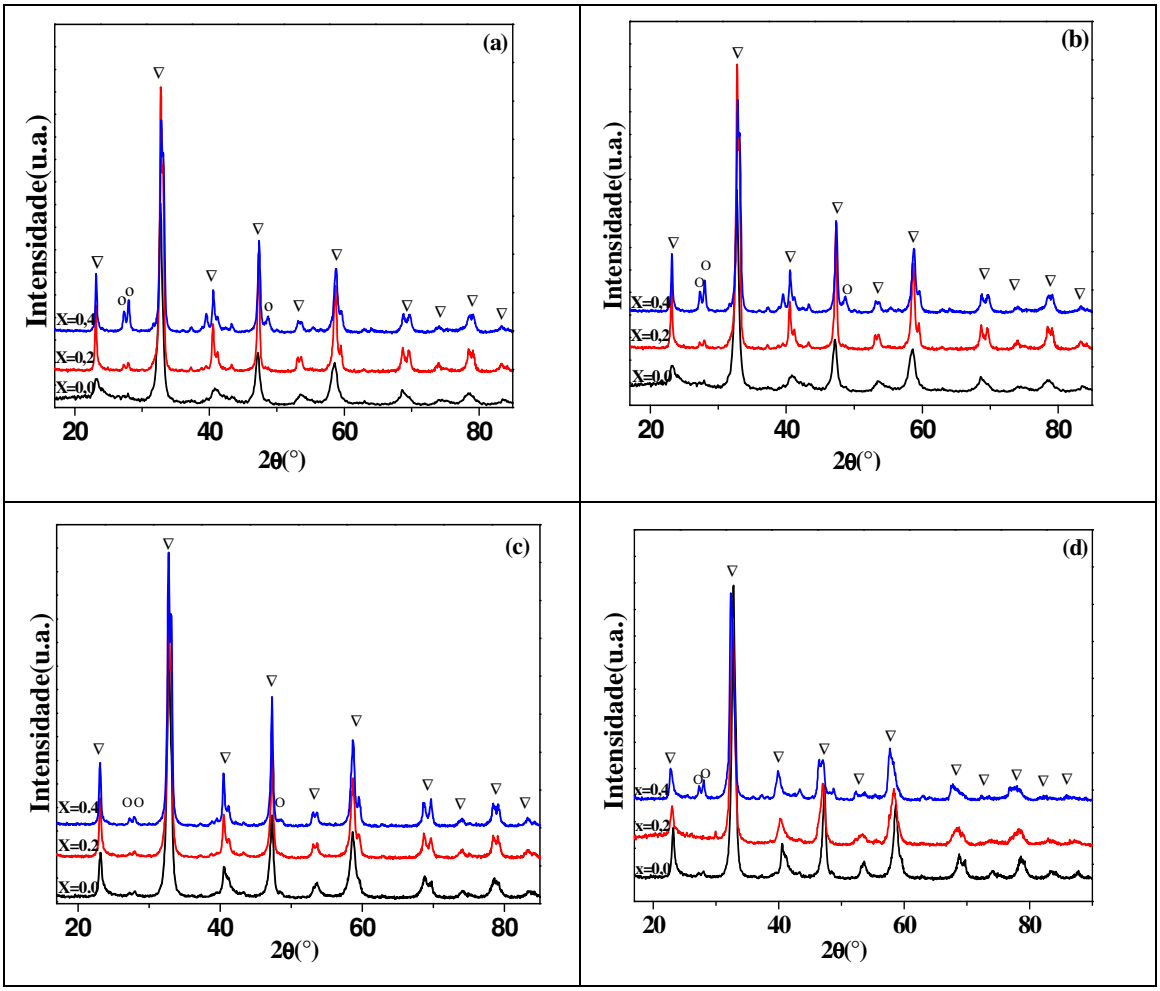


Figura 4.1 – Difratogramas das amostras $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ (a e c) e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (b e d), sintetizadas pelos métodos de combustão (a e b) e coprecipitação (c e d). Fases: perovskita (∇), NiO ( ) e $La(OH)_3$ (O).

Embora não exista na literatura especializada um ficha cristalográfica padrão para a perovskita com a composição $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$, nota-se, pelas Figuras 4.1a e 4.1c, que os valores das posições 2θ são muito próximos aos apresentados para as amostras $LaNiO_3$ e $LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$, ocorrendo apenas melhor definição na intensidade dos picos de difração. A Tabela 4.3 apresenta os dados cristalográficos das fichas padrões utilizadas.

Tabela 4.3. Dados cristalográficos das fichas padrões utilizadas.

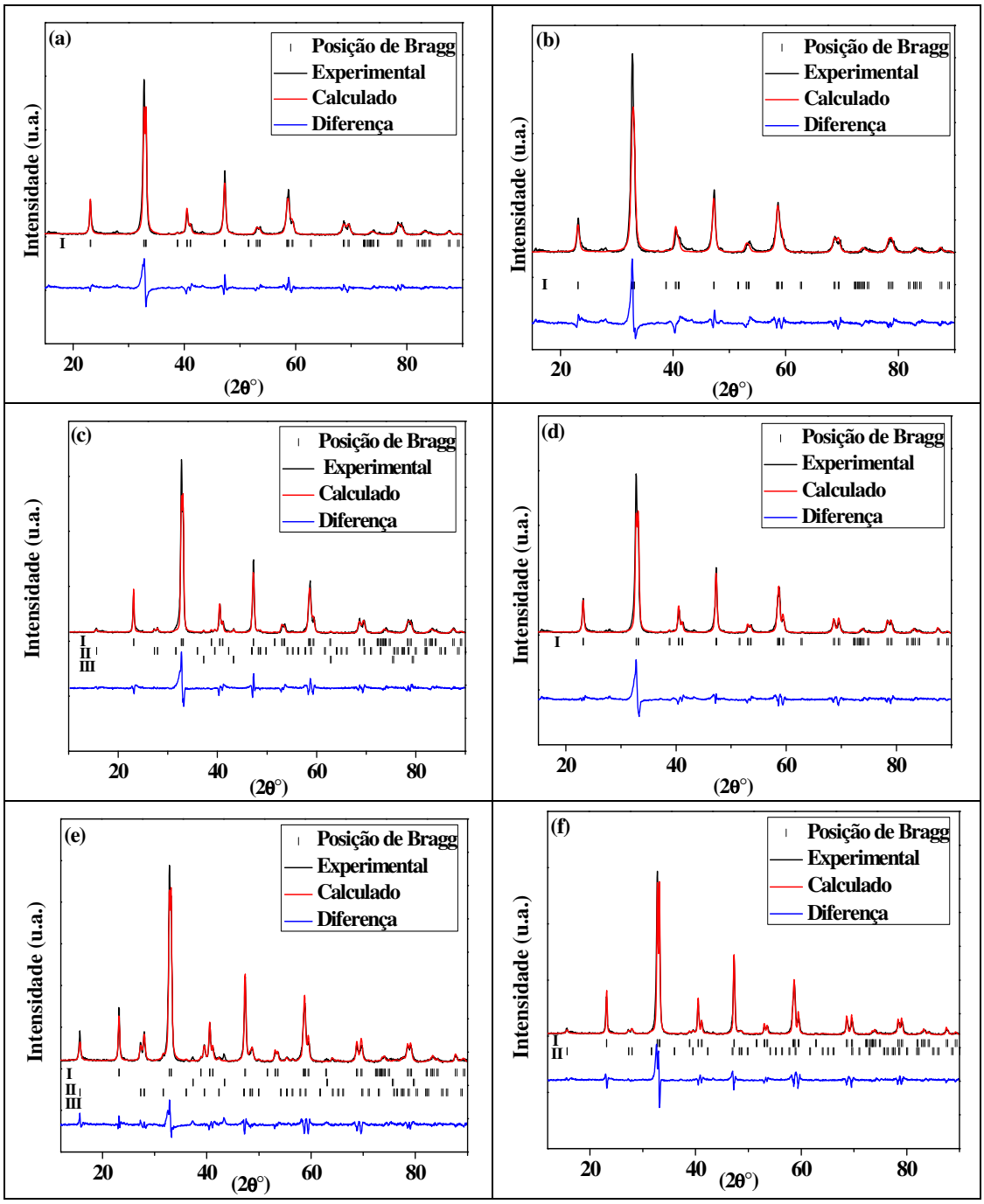
Fase	Banco de dados	Grupo de simetria	Parâmetros de rede (Å)
$LaNiO_3$	ICSD 460964	Romboédrica R-3C	a=5,451 c=13,115
$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	ICSD 510604	Romboédrica R-3C	a=5,5090 b=13,290
$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	ICSD 498459	Romboédrica R-3C	a=5,5047 b=13,264
$LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$	JCPDS 320296	Romboédrica R-3C	a=5,466 b=13,128
$La(OH)_3$	ICSD 516034	Hexagonal P63/m	a=6,582 c=3,853
NiO	ICSD 31936	Cúbica Fm-3m	a=b=c=4,17

Observa-se que para todas as amostras sintetizadas, independente do método, a fase perovskita foi obtida, mostrando que as condições de preparação e calcinação empregadas foram apropriadas para desenvolver a fase perovskita, e ambos os cátions Fe e Co foram incorporados na estrutura. Esse resultado está de acordo com GONZÁLEZ *et al*. (2005), GALLEGO *et al*. (2008) e CHOUDHARY *et al*. (1996) que estudaram os difratogramas de raios X da série $LaNi_{1-x}Co_xO_3$, $0< x < 1$, e relataram que a estrutura perovskita foi formada em todas as variações de x estudadas. Já FALCON *et al* (1997), que estudaram a estrutura cristalina da série de perovskita $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ através da análise de Rietveld, observaram que a fase perovskita, com estrutura romboédrica, é formada apenas para $0\leq x< 0,5$.

A análise de Rietveld permitiu realizar a quantificação das fases presentes nas amostras. Além disso, foi possível confirmar o grupo espacial de cada fase e calcular os parâmetros de rede e tamanho de cristalito. Os valores das porcentagens de cada fase presente nas amostras, o tamanho de cristalito e os parâmetros de rede são apresentados na Tabela 4.4.

Para as amostras não dopadas, preparadas pelos métodos de combustão e coprecipitação, somente a fase perovskita foi obtida. Para as amostras dopadas, aparecem, além dos picos referentes à estrutura perovskita, linhas de difração de NiO e $La(OH)_3$, sendo que para todas as amostras dopadas a porcentagem de NiO foi menor

que 5%. A Figura 4.2 apresenta os gráficos do refinamento de Rietveld aplicado aos difratogramas das amostras sintetizadas.



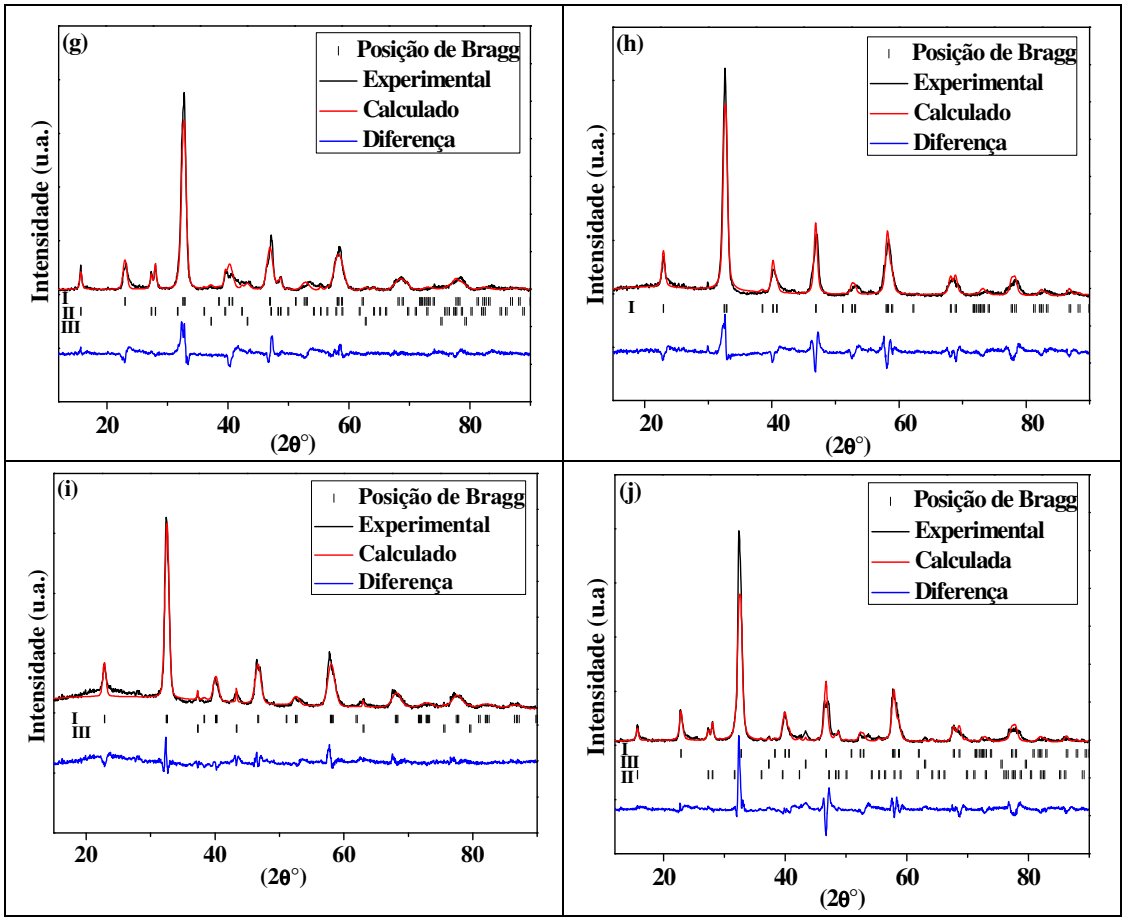


Figura 4.2 - Análise de Rietveld dos catalisadores (a) $LaNiO_3$-CB, (b) $LaNiO_3$-CP, (c) $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ -CB, (d) $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ –CP, (e) $LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$ -CB, (f) $LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$ –CP, (g) $LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ –CB, (h) $LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ –CP, (i) $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ –CB e (j) $LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$ –CP (Fase I – Perovskita, Fase II – $La(OH)_3$ e Fase III – NiO.

Tabela 4.4. Valores das porcentagens de cada fase presente nas amostras, tamanho de cristalito e parâmetros de rede.

Amostra	Método	Fases Formadas	Tamanho de Cristalito (nm)	Parâmetros de Rede Experimental (Å)
$LaNiO_3$	CB	$LaNiO_3$ (100%)	12,84	a=5,4692±0,0002 c=13,1902±0,0010
$LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$	CB	$LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ (94,73%) NiO (2,73 %) $La(OH)_3$ (2,54 %)	14,42	a=5,4686±0,0001 c=13,187±0,000
$LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$	CB	$LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$ (87,16%) NiO (0,07 %) $La(OH)_3$ (12,76 %)	13,38	a=5,4584±0,0001 c=13,164±0,000
$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	CB	$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ (86,32 %) NiO (4,82 %) $La(OH)_3$ (8,86 %)	10,14	a=5,502±0,001 c=13,298±0,006
$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	CB	$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ (95,45 %) NiO (4,55%)	12,06	a=5,511±0,003 c=13,436±0,016
$LaNiO_3$	CP	$LaNiO_3$ (100%)	12,21	a=5,4687±0,0004 c=13,209±0,002
$LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$	CP	$LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ (100%)	12,77	a=5,4680±0,0002 c=13,1695±0,0008
$LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$	CP	$LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$ (96,05%) $La(OH)_3$ (3,95 %)	12,92	a=5,4678±0,0001 c=13,1602±0,0005
$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	CP	$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ (100%)	11,42	a=5,5051±0,0003 c=13,284±0,001
$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	CP	$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ (91,74%) NiO (1,36 %) $La(OH)_3$ (7,17 %)	11,93	a=5,5332±0,0004 c=13,324±0,002

Todas as amostras foram obtidas com estrutura romboédrica e com os parâmetros de redes bem próximos aos da amostra padrão. Para as amostras sintetizadas pelo método de combustão e coprecipitação, o tamanho médio de cristalito ficou na faixa de 18-60 nm. As transições de fase para as amostras dopadas com Fe são possíveis de ocorrer, de acordo com a literatura, podendo variar também de acordo com a quantidade de dopante (FALCÓN *et al*., 1997, BONTEMPI *et al*., 2003). FALCÓN *et al* (1997) relataram o refinamento da estrutura cristalina da série de perovskita $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ através da análise de Rietveld, com base nos dados cristalográficos. Observaram que para $0 \leq x < 0,5$ as perovskitas são isoestrutural com $LaNiO_3$, estrutura romboédrica e grupo espacial R-3C, e para $0,5 < x < 1,0$ são isoestrutural com $LaFeO_3$, estrutura ortorrômbica e grupo espacial Pnma.

SHANNON (1976), estudando o efeito do raio iônico na dopagem da série de perovskitas $LaNi_{1-x}Co_xO_3$, relatou que o efeito do raio iônico do Ni^{+3} na coordenação

octaédrica é quase o mesmo que do raio iônico do Co^{+3}, na mesma coordenação, facilitando a substituição na estrutura da perovskita.

BERNAL *et al.* (1985) e SQUIRE *et al.* (1994) reportaram a presença de $La(OH)_3$ na superfície de óxidos de lantânio. Uma hipótese relatada foi a hidratação do óxido de lantânio pela água adsorvida durante o processo de armazenamento e a água formada durante a reação (CHOUDHARY *et al.*, 1996). Esse resultado está de acordo com a análise termogravimétrica, que será apresentada mais adiante, que mostra uma fase estável acima de 700°C.

A ampliação da região do difratograma entre 2θ= 32 e 34° da Figura 4.1(a e c), correspondente ao pico de maior intensidade da série de perovskitas $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ (Figura 4.3), mostra um desdobramento característico da simetria romboédrica (LACORRE *et al.*, 1991). Embora o pico principal da amostra $LaNiO_3$ não apresente esse desdobramento, a sobreposição dos dois picos nas amostras dopadas, resultando em um pico assimétrico, é característico da simetria romboédrica (VALDERRAMA *et al.*, 2008).

Quando a posição do pico de maior intensidade das amostras desloca-se regularmente em relação aos picos usados como referência, em direção a um maior valor de 2θ, com aumento da quantidade de cobalto, $LaNiO_3$ (32,7°) e $LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$ (33,15°), sugere-se a formação de uma solução sólida Ni-Co (LIMA *et al.*, 1998, VALDERRAMA et al., 2008).

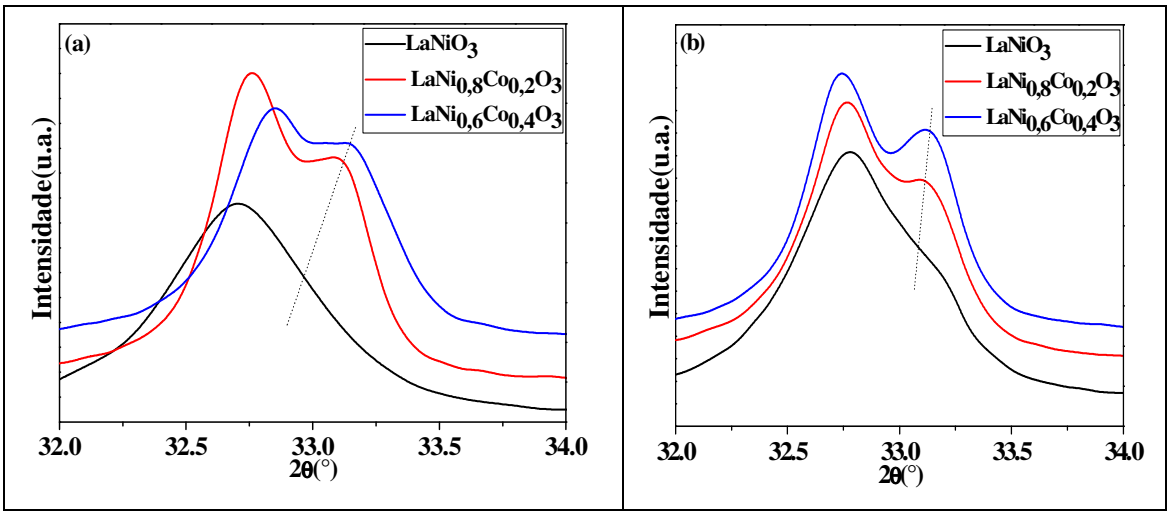


Figura 4.3. Difratogramas dos picos de maior intensidade das amostras $LaNi_{1-x}Co_xO_3$, sintetizadas pelos métodos de combustão (a) e coprecipitação (b).

Para as amostras dopadas com ferro, também se verificou um progressivo e regular deslocamento dos picos de maior intensidade das amostras de $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$

(32,4°) e $LaNiO_3$ (32,7°), conforme a Figura 4.4. Nesse caso a maior quantidade de ferro na estrutura acarreta um maior deslocamento em direção a um menor valor de 2θ, então o volume da célula aumenta com o aumento de ferro na estrutura, o que é atribuído ao maior raio iônico do ferro quando comparado ao do níquel (BONTEMPI *et al.*, 2003).

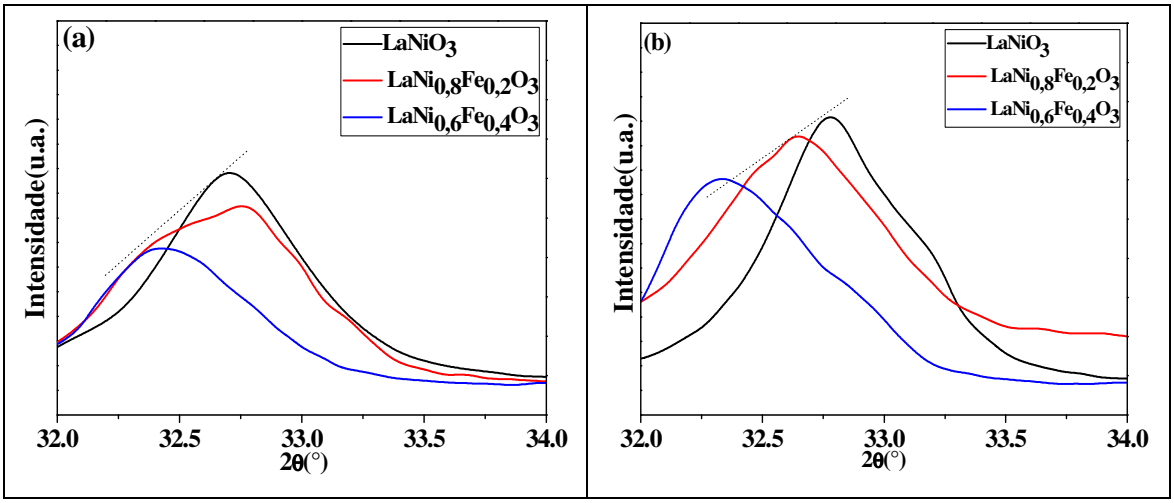
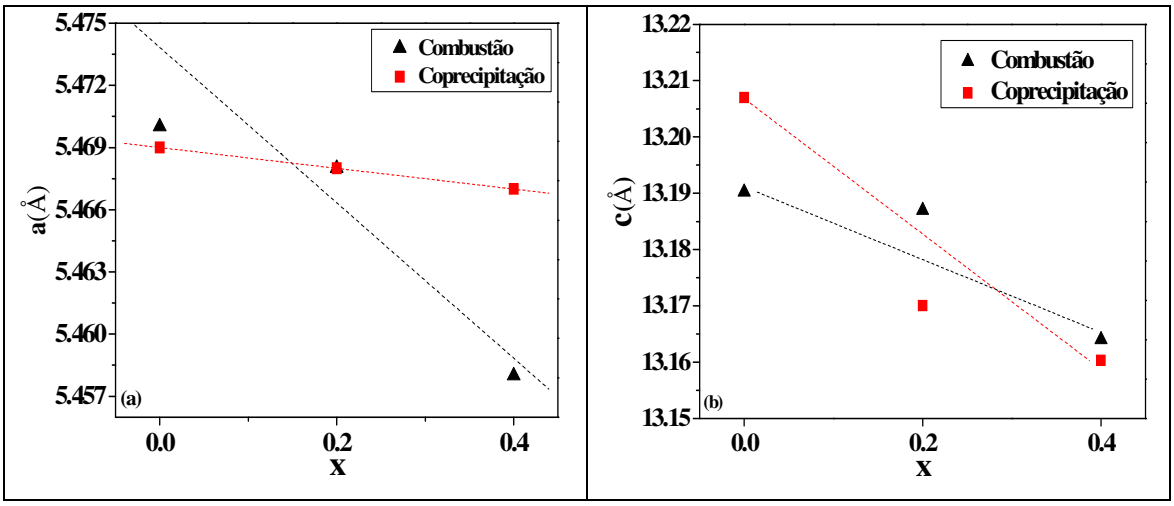


Figura 4.4. Difratogramas dos picos de maior intensidade das amostras $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$, sintetizadas pelos métodos de combustão (a) e coprecipitação (b).

Foi investigado o efeito dos parâmetros de rede em relação a substituição parcial de níquel por cobalto ou ferro nas amostras $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$, sintetizadas pelos métodos de combustão e coprecipitação. Esses parâmetros foram calculados com base nos difratogramas de raios X, através da análise de Rietveld, utilizando o *software* FullProf Suite, e são apresentados na Figura 4.5.



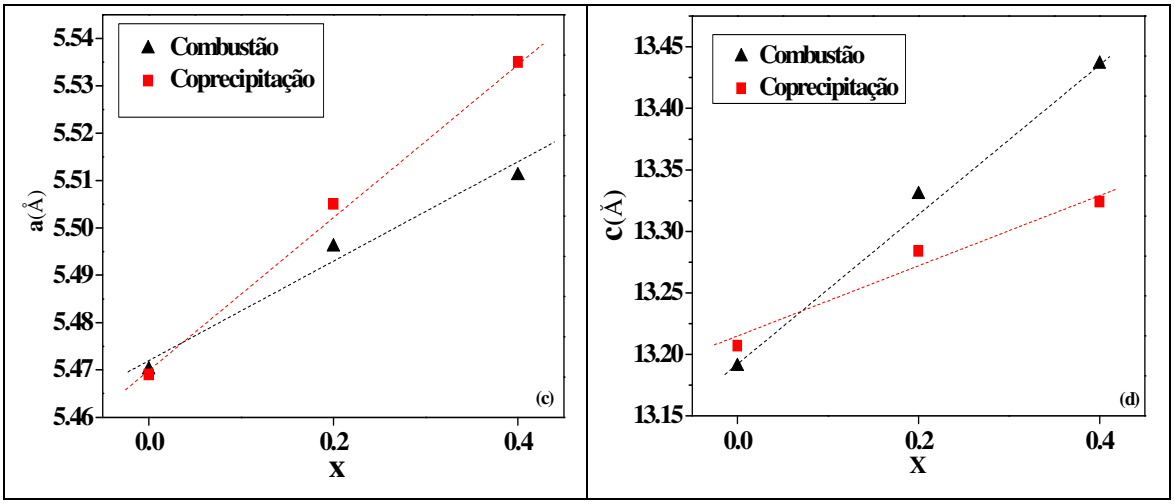


Figura 4.5. Parâmetros de rede em relação à substituição parcial de níquel por cobalto nas amostras $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ (a e b) ou ferro nas amostras $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$. (c e d) sintetizadas pelos métodos de combustão e coprecipitação.

Os parâmetros da célula romboédrica, a(Å) e c(Å), da série de perovskitas $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ diminuem com o aumento quantidade de Co na estrutura, independente da metodologia de síntese empregada, como observado na Figura 4.5a e Figura 4.5b. Essa diminuição é atribuída ao menor raio iônico do Co^{+3} (0,52Å) quando comparado ao do Ni^{+3} (0,56Å), causando a diminuição da distancia d_{B-O} na estrutura perovskita (VALDERRAMA *et al.*, 2008). Para a série de perovskitas $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ os parâmetros de rede aumentam com o aumento da quantidade de ferro na estrutura, uma vez que o raio do Fe^{+3} (0,645Å) é maior que o raio do Ni^{+3} (SHANNON *et al.*, 1977), como observado na Figura 4.5c e Figura 4.5d.

A variação linear dos parâmetros de rede em relação a dopagem com cobalto ou ferro confirma a completa incorporação do cátion dopante na estrutura perovskita para os valores de x estudados (PROVEDIER *et al.*, 1999, VALDERRAMA *et al.*, 2008). A curva obtida serve como um método de calibração para os parâmetros de rede, para avaliar a migração do níquel, ferro ou cobalto da estrutura perovskita que poderia ocorrer durante a avaliação catalítica, sem o conhecimento da exata deformação da estrutura formada (VALDERRAMA *et al.*, 2008).

4.1.2.2. Amostras Reduzidas

Para uma melhor compreensão da estrutura das amostras após a etapa de redução, foi realizado o estudo de difração de raios X dos catalisadores reduzidos. As análi-

ses de DRX das amostras $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (x= 0, 0,2 e 0,4) reduzidas, sintetizadas pelos métodos de combustão e coprecipitação, são mostradas na Figura 4.6.

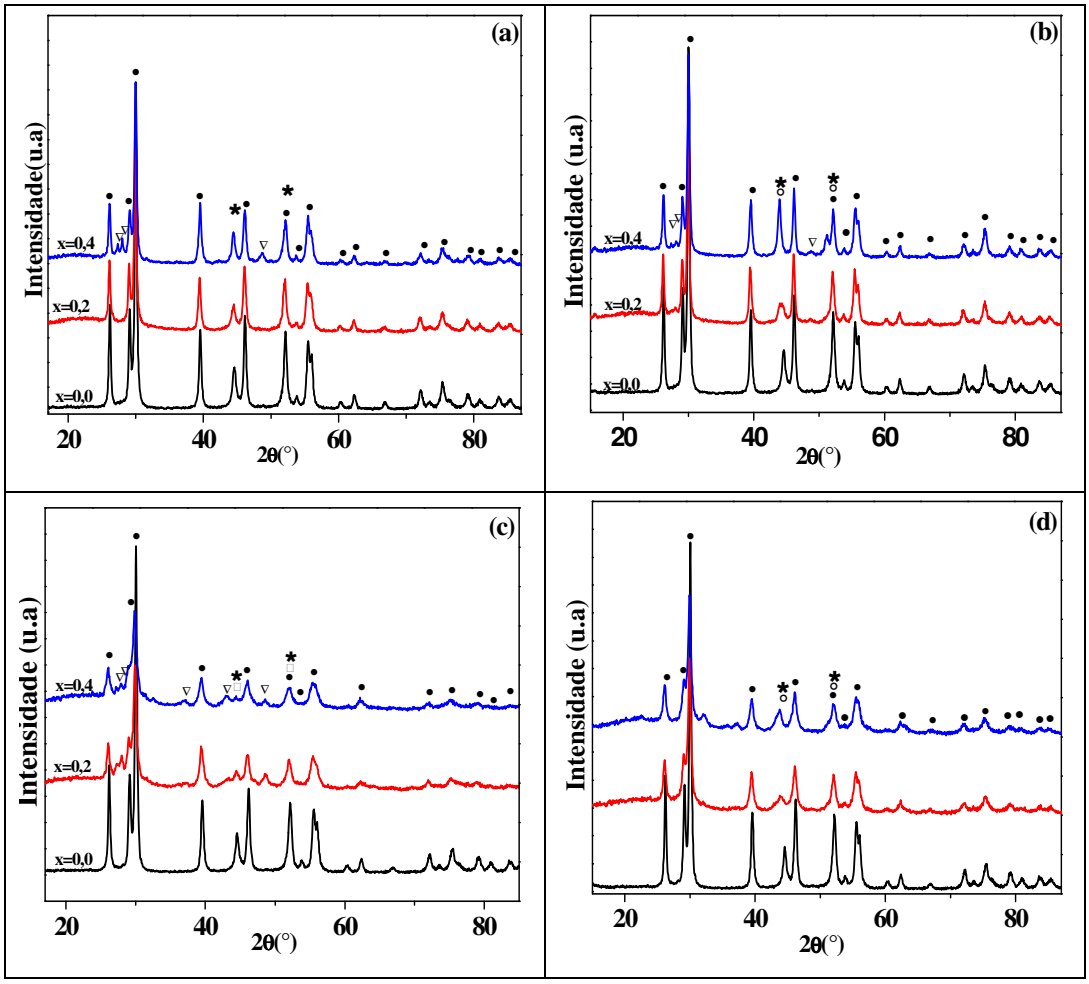
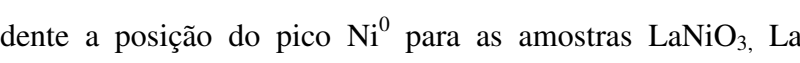


Figura 4.6. Difratogramas das amostras $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ (A e C) e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (B e D), sintetizadas pelos métodos de combustão (A e B) e coprecipitação (C e D), após redução. Fases: La_2O_3 (•), liga Ni-Fe (O), Ni°-Co° ( ), $La(OH)_3$ (∇) e Ni^0 (∗).

Observa-se nos difratogramas da Figura 4.6 que para todos os catalisadores após o tratamento de redução sob atmosfera de hidrogênio, independente da metodologia de síntese, ocorreu um colapso da estrutura perovskita. Para os catalisadores não dopados foram identificadas linhas de difração de La_2O_3 (ICSD 493972) e Ni° (ICSD 518120), ambas de simetria cúbica, e tamanho de cristalito em dimensões nanométricas, associado com um alto grau de dispersão metálica (ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 1993).

Para os catalisadores dopados observa-se também a formação de Co^0 ou Fe^0. Os catalisadores dopados com cobalto se reduzem de acordo com a equação global (VALDERRAMA et al., 2008):



$$YLaNi_{1-x}Co_xO_3 + ZH_2 \rightarrow YLa_2O_3 + Y(1-x)Ni° + Y(x)Co° + ZH_2O$$

A ampliação da região do difratograma entre 2θ = 42 e 46° da Figura 4.6, correspondente a posição do pico Ni^0 para as amostras $LaNiO_3$, $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ e $LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$, sintetizadas pelo método de combustão, é mostrada na Figura 4.7. Com base no banco de dados ICSD, sabe-se que o pico de maior intensidade do Ni^0, Co^0 e Fe^0 está localizado em 2θ = 44, 49° (ICSD 518120), 44, 23° (ICSD 15288) e 44,60° (ICSD 499675), respectivamente, sendo Ni^0 e Co^0 cúbicos de face centrada e Fe^0 cúbico de corpo centrado. Note-se na Figura 4.7 que após a redução das perovskitas $LaNiO_3$ e $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ o pico de maior intensidade do Ni° está localizado em 2θ = 44,50°, que corresponde ao dado ICSD, entretanto após a redução do catalisador $LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ um único pico é observado em 2θ = 44,35°. Esse valor é menor que o valor reportado para o Ni° e o Fe°, o que sugere a formação de uma liga Ni-Fe, para os catalisadores dopados com ferro, e partículas Ni^0 e Co^0, altamente dispersos sobre a sobre uma matriz de La_2O_3 para os catalisadores dopados com cobalto (GONZÁLEZ *et al.*, 2005). Entretanto, a formação de liga metálica não pode ser descartada para metais com tamanho de partícula menor que 10Å (VALDERRAMA *et al.*, 2008).

As interações metal-metal ocorrem durante o processo de redução para todos os catalisadores preparados, desde que a quantidade de metal e a temperatura de redução favoreçam a formação da liga bimétalica (GONZÁLEZ *et al.*, 2005).

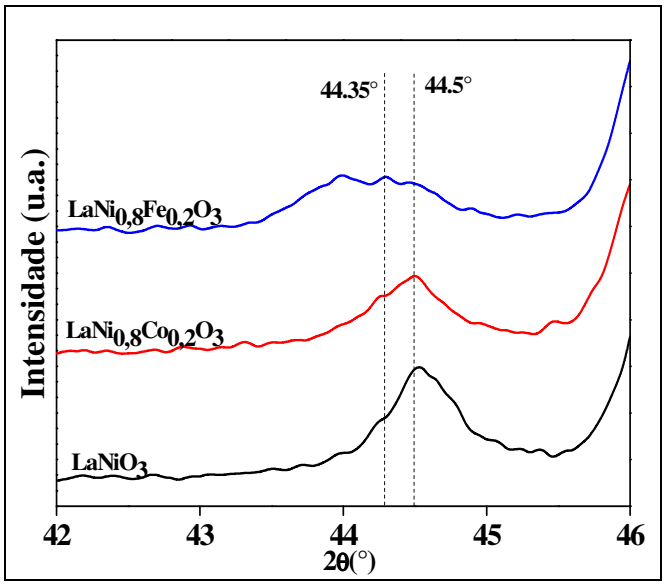


Figura 4.7. Ampliação da região do difratograma entre 2θ= 42 e 46° da Figura 4.6, correspondente a posição do pico Ni° para a amostra $LaNiO_3$, $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ e $LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$.

As fases La_2O_3, Ni^0, Co^0 e $La(OH)_3$ foram identificadas por comparação com o banco de dados ICSD, segundo os dados apresentados na Tabela 4.5, já a liga Ni-Fe foi identificada e quantificada pela análise de Rietveld. A Figura 4.8 apresenta os gráficos do refinamento de Rietveld aplicado aos difratogramas das amostras reduzidas, preparadas pelo método de combustão.

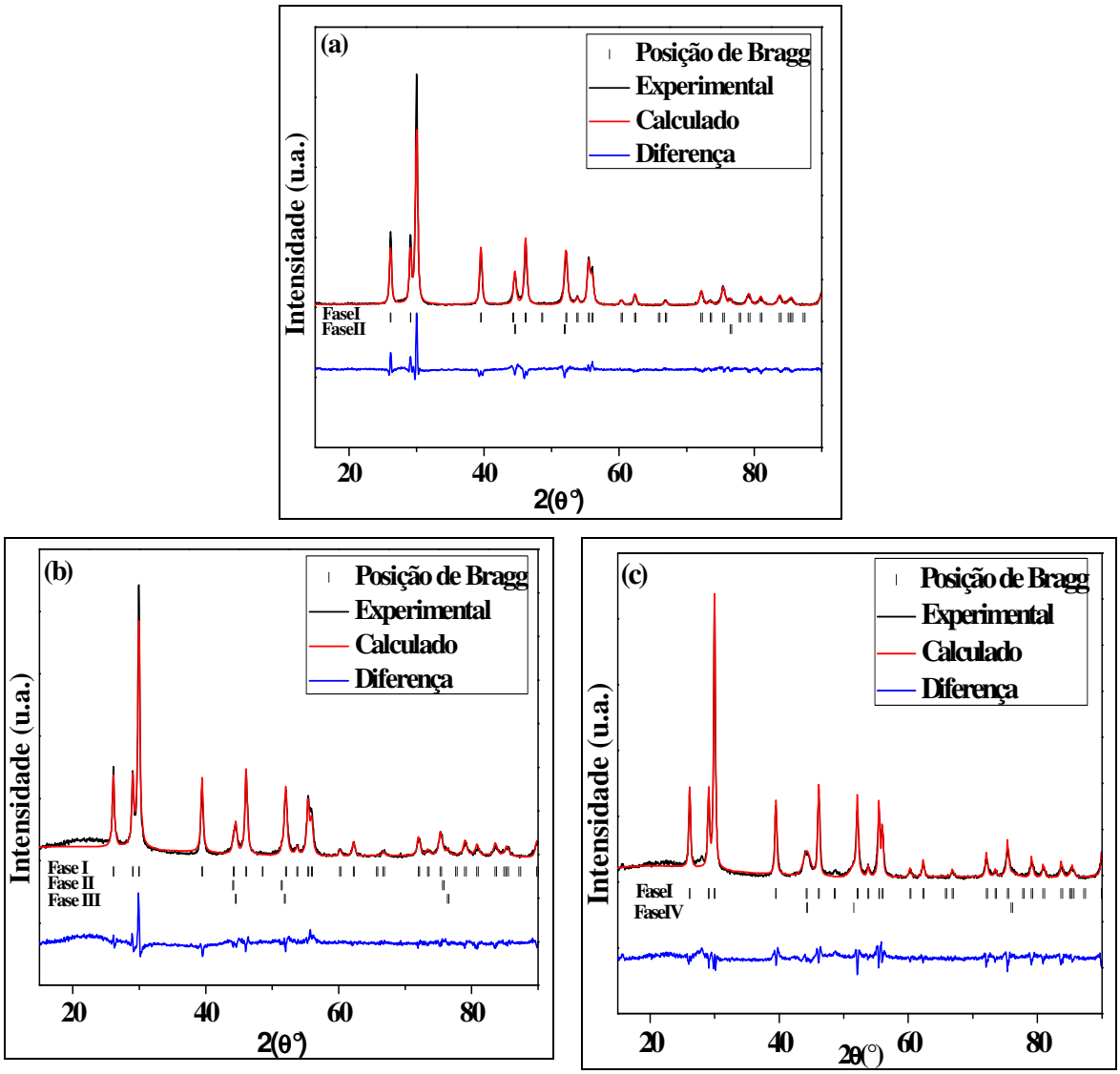


Figura 4.8. Análise de Rietveld dos catalisadores (a) $LaNiO_3$, (b) $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ e (c) $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$, sintetizados pelo método de combustão. Fase I-La_2O_3, Fase II- Ni^0 e Fase III-Co^0 e Fase IV – liga Fe-Ni.

Tabela 4.5. Dados cristalográficos das fichas padrões utilizadas para identificar as fases das amostras reduzidas.

Fase	Banco de dados	Grupo de simetria	Parâmetros de rede (Å)
La_2O_3	ICSD 499424	Cúbico P -3 m 1	a=b=c= 11,414
Ni^0	ICSD 518120	Cúbico Fm-3m	a=b=c=3,52
Co^0	ICSD 15288	Cúbico Fm-3m	a=b=c= 3,56
$La(OH)_3$	ICSD 516034	Hexagonal P63/m	a=6,582 c=3,853

Os valores das porcentagens de cada fase presente nas amostras são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Porcentagens das fases presentes nas amostras reduzidas.

Amostra	Método	Fases Formadas
$LaNiO_3$	CB	$La_{,2}O_3$ (80,09%) Ni° (19,91%)
$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	CB	La_2O_3 (72,92 %) Liga Ni-Fe (27,08 %)
$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	CB	La_2O_3 (72,18%) Liga Ni-Fe (27,82%)
$LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$	CB	$La_{,2}O_3$ (81,89%) Ni° (14,19 %) Co°(4,76%)
$LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$	CB	La_2O_3 (65,89%) Ni°(16,96%) Co° (6,13%) $La(OH)_3$ (11,03%)
$LaNiO_3$	CP	$La_{,2}O_3$ (80,05%) Ni° (19,95%)
$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	CP	La_2O_3 (88,73%) Liga Ni-Fe (11,27%)
$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	CP	La_2O_3 (80,54%) Liga Ni-Fe (19,46%)
$LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$	CP	La_2O_3 (81,79%) Ni° (12,26 %) Co°(3,09%) $La(OH)_3$ (2,86%)
$LaNi_{0.6}Co_{0.4}O_3$	CP	La_2O_3 (85,45%) Ni° (6,73%) Co°(1,90%) $La(OH)_3$ (5,90%)

A análise de Rietveld permitiu realizar o cálculo da largura do pico a meia altura, e a partir da Equação de Scherrer (Equação 3.1.), utilizando o plano (200) das fases reduzidas, foi calculado o tamanho médio dos cristais, apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Tamanho médio de cristais das fases metálicas das amostras reduzidas.

Amostra	Método	Tamanho de Cristalito (nm)
$LaNiO_3$	CB	$Ni^0 = 35$
$LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$	CB	$Ni^0 = 35$ $Co^0 = 43$
$LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$	CB	$Ni^0 = 30$ $Co^0 = 23$
$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	CB	Ni-Fe = 10
$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	CB	Ni-Fe = 39
$LaNiO_3$	CP	$Ni^0 = 29$
$LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$	CP	$Ni^0 = 20$ $Co^0 = 26$
$LaNi_{0.6}Co_{0.4}O_3$	CP	$Ni^0 = 20$ $Co^0 = 35$
$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	CP	Ni-Fe = 25
$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	CP	Ni-Fe = 13

O tamanho médio de cristais das fases metálicas variou de 10 – 43 nm, resultado que corroborou com o CHOUDHARY *et al* (1995). Os autores compararam a seletividade da perovskita $LaNiO_3$ com um catalisador de estrutura não perovskita, NiO-La_2O_3, e relataram que a seletividade é quase a mesma, entretanto a perovskita é mais ativa para a conversão oxidativa do metano. Isto é provavelmente devido a alta dispersão e/ou a distribuição uniforme do Ni° na matriz do óxido La_2O_3, uma vez que ocorre a redução da $LaNiO_3$ para Ni°/La_2O_3. Também foi reportado que o tamanho médio de cristalito de Ni° (31,3 nm) para a $LaNiO_3$, depois da reação, é menor que do NiO- La_2O_3 (125 nm).

4.1.3. Tempo e temperatura da chama

Com o objetivo de avaliar a influência da temperatura e do tempo de chama na formação da fase perovskita, foram realizadas medidas da temperatura em função do tempo das amostras sintetizadas pelo método de combustão, utilizando um termopar acoplado a mufla. Os resultados são apresentados na Figura 4.9

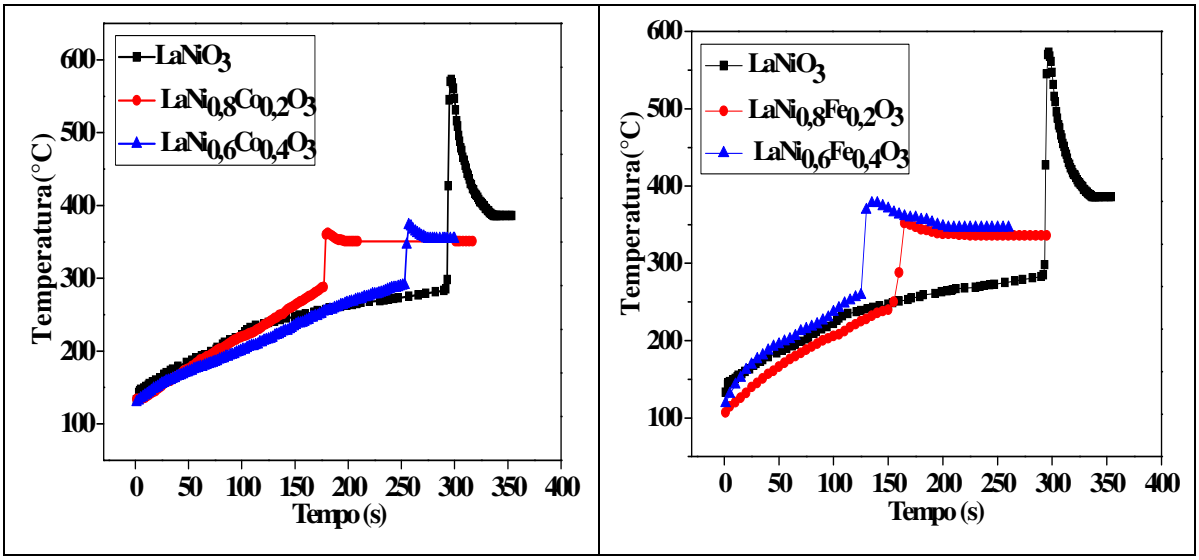


Figura 4.9. Medidas da temperatura de chama dos catalisadores sintetizados pelo método de combustão.

Observa-se uma lenta evolução da temperatura com o tempo, sendo que as ignições ocorrem depois de 180 s após as amostras terem sido colocadas no forno, com a temperatura de ignição em torno de 280ºC para todos os sistemas. Os tempos de chama foram de 40 s, atingindo uma temperatura máxima de 573ºC para o catalisador não dopado e de 362°C e 373°C para os catalisadores dopados com cobalto, x=0,2 e 0,4, respectivamente. Para os catalisadores dopados com ferro as temperaturas máximas foram de 360°C e 375°C, para x = 0,2 e 0,4, respectivamente.

A queima lenta favorece a combustão completa durante o processo de síntese, com maior formação de gases, o que contribui enormemente para a obtenção de materiais de alta cristalinidade, com dimensões nanométricas (CONCEIÇÃO, 2008). De acordo com ZHANG *et al.* (2004) os fatores tempo e temperatura de chama da combustão são parâmetros importantes que controlam a formação da fase durante o processo de síntese e que a temperatura da chama varia de material para material e é principalmente determinada pela formação de fase intrínseca de cada sistema.

4.1.4. Análise Termogravimétrica e Termo diferencial

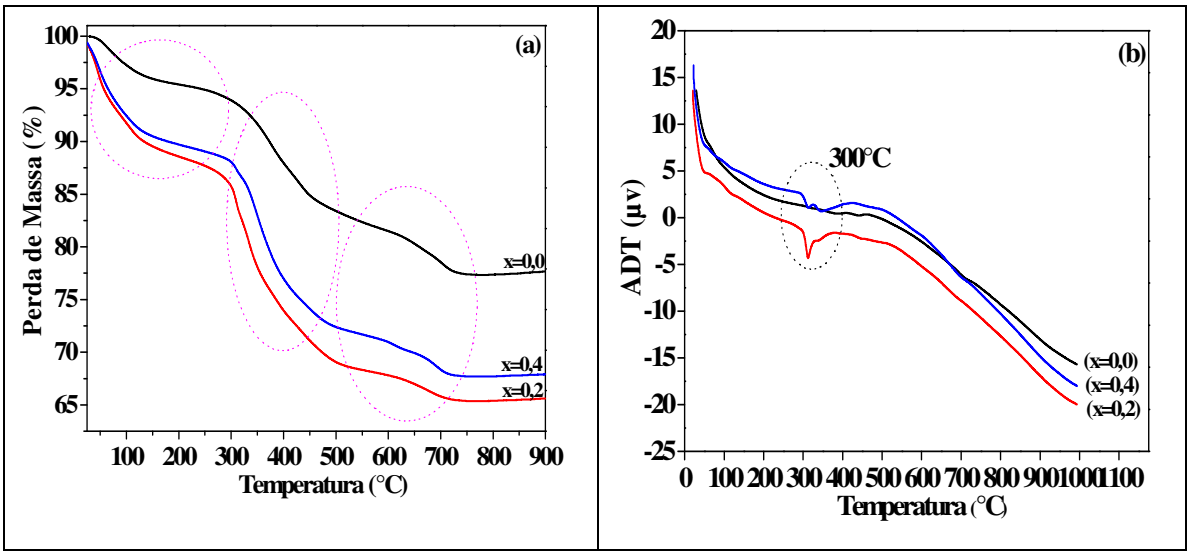
Com o objetivo de analisar a variação de massa em função da temperatura, além de acompanhar os efeitos térmicos associados às transformações sofridas pelas amostras, em presença de ar sob aquecimento constante, foram efetuadas as análises térmicas (ATG e ATD) de todos os catalisadores sintetizados.

4.1.4.1. Método de Combustão

A Figura 4.10 apresenta as curvas de ATG das amostras de $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ não calcinadas, sintetizadas pelo método de combustão. As decomposições térmicas ocorrem em três estágios, sendo que a queima total dos orgânicos e formação da fase perovskita ocorrem acima de 700ºC para todas as amostras.

A primeira etapa de decomposição, que ocorre em torno de 100-200°C, pode ser associada à perda de água fisissorvida (SILVA, 2004), a segunda etapa, entre 300-500°C, é atribuída à decomposição de resíduos orgânicos, principalmente combustível não queimado durante a reação de combustão, e uma última etapa, a 550-700°C é atribuída a decomposição dos carbonatos formados durante a combustão, sendo que a partir de 700°C tem-se a formação da fase perovskita. Esses estágios de decomposição já foram relatados por outros trabalhos (CONCEIÇÃO *et al.*, 2009, GHOSH *et al.*, 2005), que utilizaram a mesma metodologia de síntese para a preparação de materiais tipo perovskita.

Para a amostra não dopada a perda total de massa foi 10% inferior às dopadas, isso pode ser justificado pela temperatura de chama superior a dos catalisadores dopados, exceto para a amostra $LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$, que provavelmente permaneceu mais tempo na mufla, após a reação de combustão, o que acarretou a decomposição de uma maior parte da matéria orgânica gerada após a combustão. A maior temperatura de combustão contribui para uma queima mais completa, gerando menor quantidade de resíduos pós combustão.



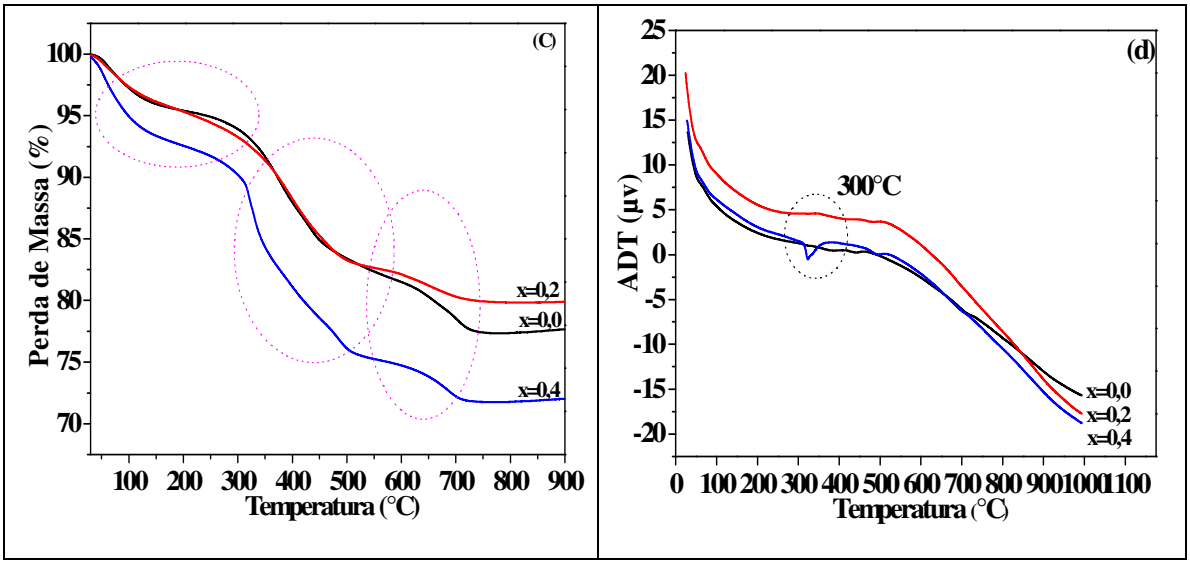


Figura 4.10. Curvas de ATG e ATD das amostras $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ (A e B) e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (C e D) sintetizadas pelo método de combustão, antes da calcinação.

Os perfis de ATD das amostras, apresentados na Figura 4.6 (B e D), mostram picos endotérmicos em torno de 300°C, que são atribuídos à decomposição de resíduos orgânicos.

4.1.4.2. Método de Coprecipitação

A Figura 4.11 apresenta as curvas de ATG das amostras de $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ não calcinadas, sintetizadas pelo método de coprecipitação.

Para os catalisadores dopados com cobalto as decomposições térmicas ocorrem em quatro estágios, sendo que a queima total dos orgânicos e formação da fase perovskita ocorrem acima de 700ºC para todas as amostras.

A primeira etapa de decomposição, até 100-120°C, pode ser associada à perda de água fisissorvida (SILVA, 2004, SOARES *et al.*, 2007), a segunda etapa, a 120-250°C, está relacionada a perda de água de hidratação, a terceira etapa, entre 250-500°C é atribuída à pirólise de NO_3 e oxidação de resíduos orgânicos (LI *et al.*, 2007) e a última etapa, a 550-700°C, é atribuída a decomposição dos carbonatos, que provavelmente apresentavam ligações mais fortes, sendo que a partir de 700°C tem se a formação da fase perovskita.

As amostras dopadas com ferro apresentaram perfis de decomposição semelhantes aos catalisadores dopados com cobalto, entretanto, apenas a amostra $LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ apresentou a última etapa de decomposição, o que pode estar associado

ao fato da amostra ter ficado em processo de filtração por um período mais longo, devido à formação de grãos muito finos, favorecendo a formação de carbonatos.

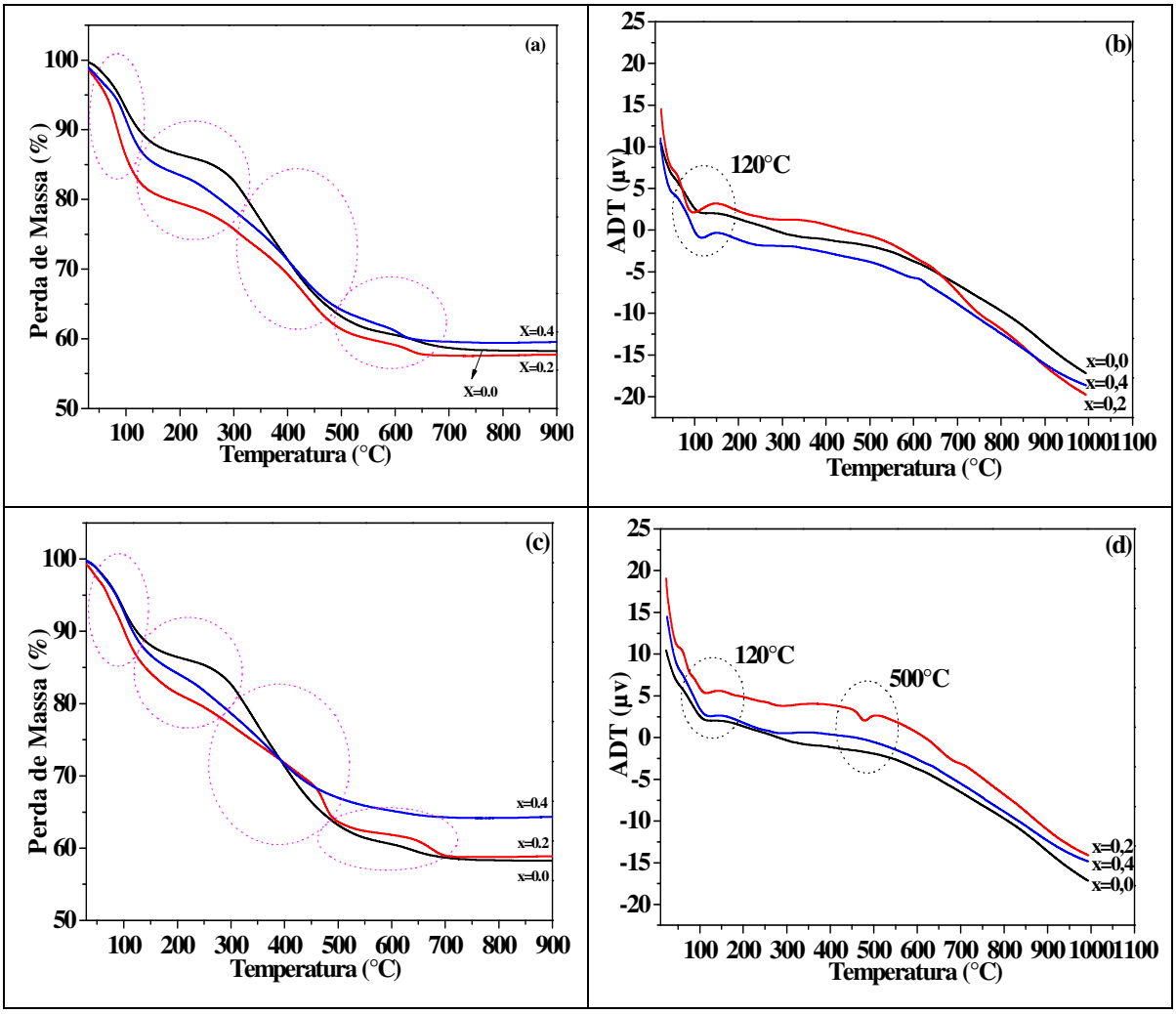


Figura 4.11. Curvas de ATG e ATD das amostras $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ (A e B) e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (C e D) sintetizadas pelo método de coprecipitação, antes da calcinação.

Os perfis de ATD das amostras, apresentados na Figura 4.7 (B e D), mostram picos endotérmicos em torno de 120°C, referentes ao calor necessário para a reação de vaporização da água de hidratação. Para a amostra $LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$, há um segundo pico endotérmico em 550°C que pode ser atribuído a decomposição de carbonatos.

A reação de combustão acarreta uma menor perda de massa para os catalisadores preparados pelo método combustão, quando comparados aos sintetizados pelo método de coprecipitação, uma vez que parte dos resíduos orgânicos são eliminados na síntese. O catalisador não dopado sintetizado pelo método de combustão apresentou uma perda de massa de 23%, enquanto o sintetizado pelo método de coprecipitação apresentou

uma perda de massa de 33%. Entre os catalisadores sintetizados pelo método de coprecipitação a perda de massa foi similar para todos.

4.1.5. Área específica

Os valores das áreas específicas dos catalisadores, medidas pelo método BET, são apresentados na Tabela 4.8. Os resultados mostram que a área específica dos catalisadores pode sofrer influência tanto da substituição parcial do níquel por cobalto ou ferro, quanto do método de síntese empregado.

É possível observar que o método de preparação tem influência direta na área específica das amostras, com os catalisadores preparados por coprecipitação apresentando valores mais altos.

Segundo LIU *et al*. (2002), um fator que pode contribuir para uma maior área específica dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação é a utilização de sódio, sob a forma de carbonato, nas soluções necessárias para a precipitação dos metais. Durante a preparação dos catalisadores, a adição das soluções contendo sódio na solução dos metais desejados provoca a precipitação, e no interior do precipitado, íons de sódio ficarão retidos. Após a lavagem, todo sódio é removido, restando poros no interior do precipitado.

Outro fato observado é que a área específica diminui continuamente com a substituição do cátion no sítio B da perovskita por cobalto ou ferro, sendo esse resultado já observado na literatura (CHOUDHARY *et al*., 1996), principalmente no caso dos catalisadores preparados pelo método de combustão, devido às altas temperaturas alcançadas durante a combustão. Entretanto todas as amostras apresentam baixas áreas superficiais, esse resultado está de acordo com dados da literatura (VALDERRAMA *et al*., 2008, PARVARY *et al*., 2001, VALDERRAMA *et al*, 2010).

Vale a pena ressaltar que estamos apenas fazendo uma avaliação comparativa entre os valores obtidos pelo equipamento de análise textural, porém para medidas de área abaixo de 10 m^2/g, esses valores não são muito confiáveis, em função da sensibilidade do equipamento, com uma margem de erro maior nesta faixa.

Tabela 4.8. Área específica das amostras sintetizadas por diferentes métodos.

Amostra	Método	S_{BET} (m^2/g)
$LaNiO_3$	Combustão	11,2
$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	Combustão	5,6
$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	Combustão	7,3
$LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$	Combustão	5,9
$LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$	Combustão	5,4
$LaNiO_3$	Coprecipitação	11,4
$LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	Coprecipitação	11,3
$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	Coprecipitação	11,2
$LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$	Coprecipitação	8,7
$LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$	Coprecipitação	7,4

4.1.6. Morfologia

As amostras não dopadas, $LaNiO_3$, obtidas pelas duas metodologias e calcinadas a 750ºC, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), podendo ser visualizadas na Figura 4.12. O objetivo desta análise foi observar a morfologia do catalisador antes e após a reação de oxidação parcial do metano.

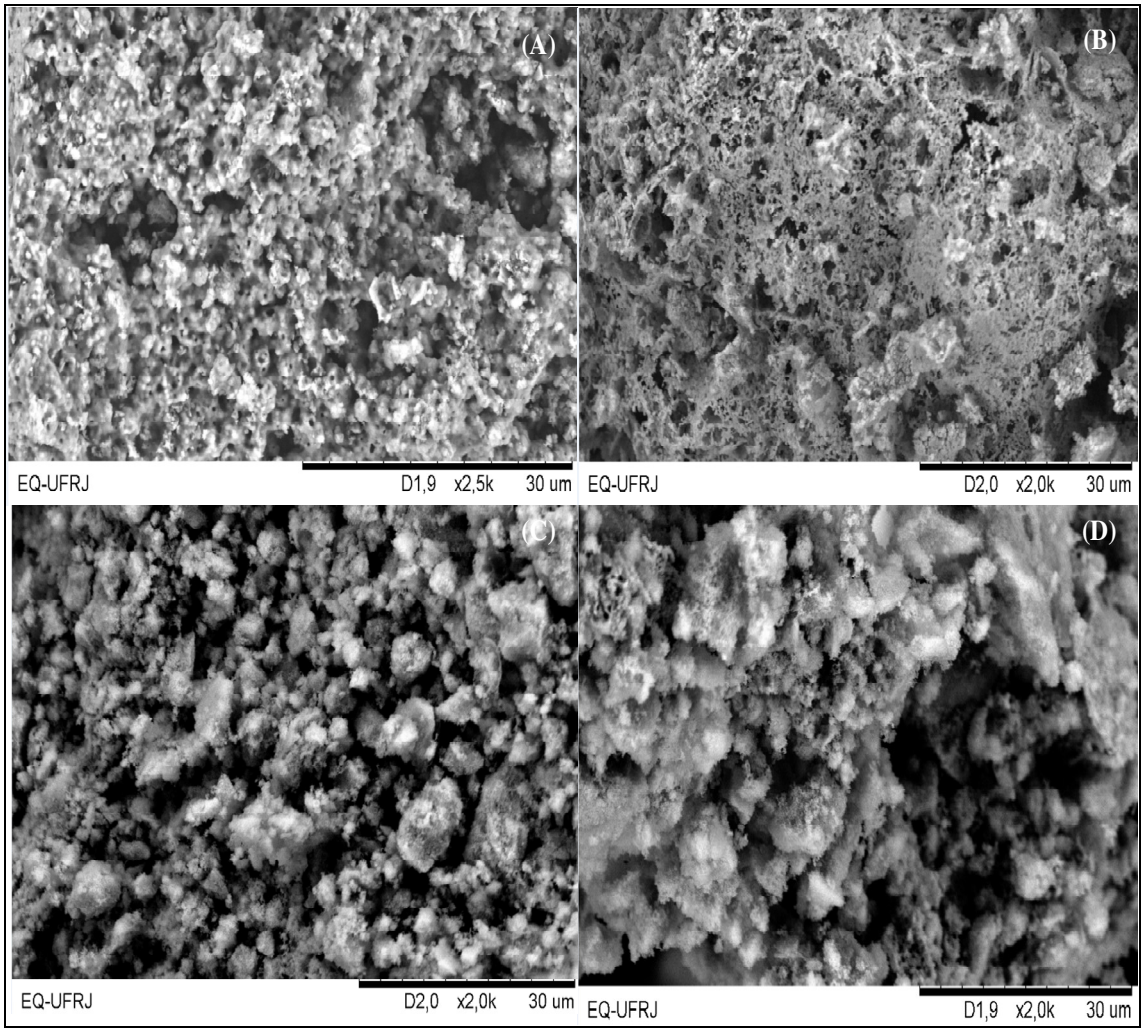


Figura 4.12. Micrografias do catalisador $LaNiO_3$ sintetizado pelo método de combustão (A e B) e coprecipitação (C e D), antes (A e C) e depois (B e D) da reação de oxidação parcial do metano.

A comparação do catalisador antes e após a reação mostra que tanto a sua morfologia quanto o tamanho de partícula cristalina são modificados, o que pode ser atribuído ao colapso da estrutura original da perovskita, decomposta em Ni° e La_2O_3, e a diminuição da porosidade da amostra após o teste catalítico.

4.1.7. Redução à temperatura programada (TPR)

Foi realizado um estudo de TPR para as amostras sintetizadas, a fim de avaliar a temperatura ideal para o tratamento de redução dos catalisadores, uma vez que a fase ativa na reação de oxidação parcial do metano é a fase metálica (SLAGTERN *et al.*, 1994, PROVEDIER *et al*, 1999).

Os perfis de TPR para as séries de catalisadores $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ sintetizados pelos métodos de combustão e coprecipitação são apresentados na Figura 4.13.

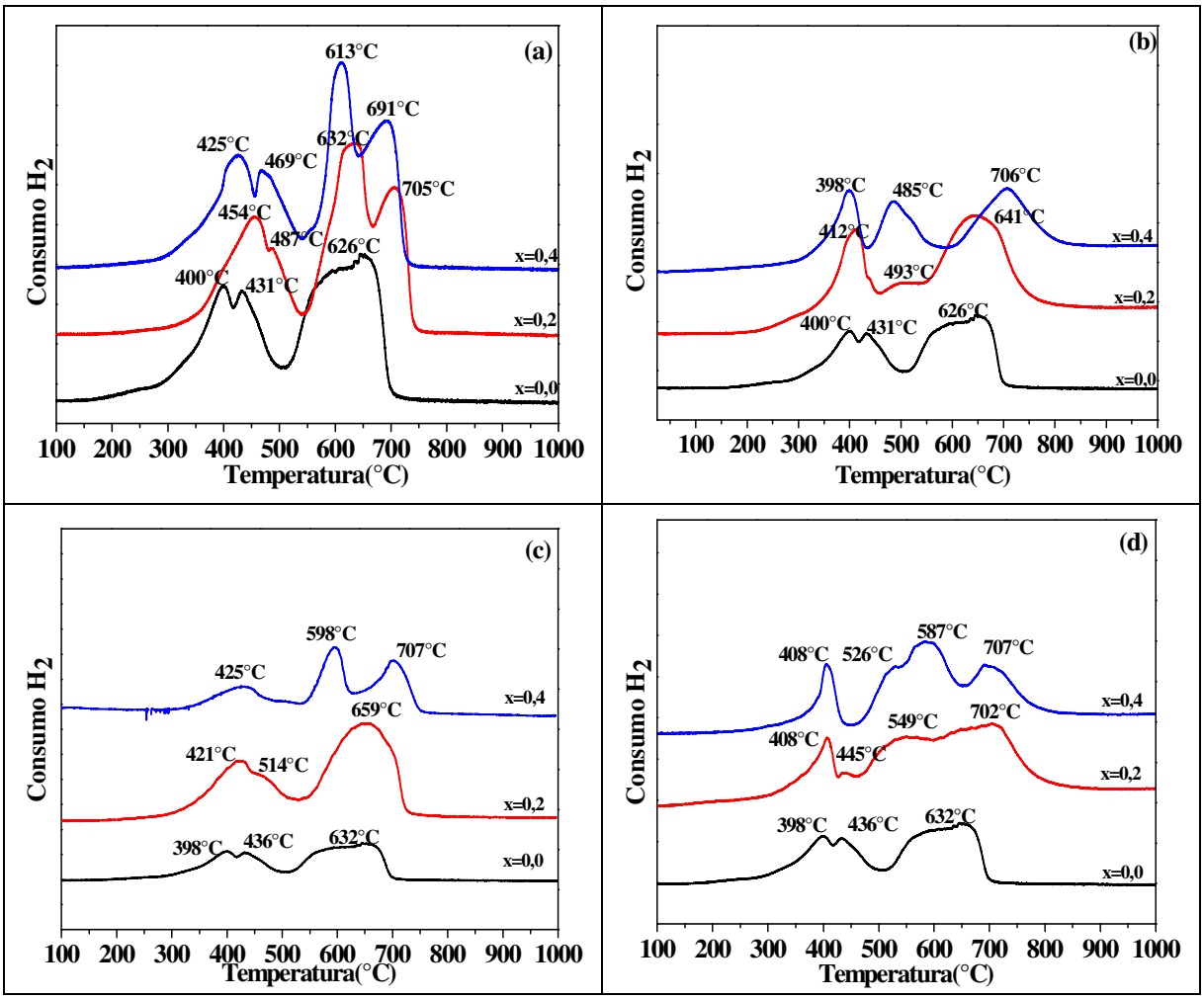


Figura 4.13. Perfis de TPR para as séries de catalisadores $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ (A e C) e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (B e D) sintetizados pelos métodos de combustão (A e B) e coprecipitação (C e D).

A perovskita $LaNiO_3$ em geral se reduz em duas etapas, representadas por picos entre 360°C e 500°C: o primeiro corresponde à formação de $La_2Ni_2O_5$, ou seja, resulta da redução de Ni^{+3} a Ni^{+2}, e o segundo à redução de Ni^{+2} a Ni°, que se mantém suportado sobre o óxido de lantânio (GRUNWADT *et al.*, 2001, PROVEDIER *et al.*, 1999, LIMA *et al.*, 2006). No entanto, na Figura 4.13, é possível observar três picos de redução para a amostra $LaNiO_3$, o que leva a suposição de que além da fase perovskita, também há a presença de NiO, embora essa fase não tenha sido observada pela análise de DRX, provavelmente devido a pequena quantidade e/ou baixo grau de cristalização.

Assim supõe-se que o primeiro pico corresponde a redução do Ni^{+3} para Ni^{+2} da estrutura da perovskita, o pico intermediário corresponde a redução do Ni^{+2} para Ni° da fase NiO e o último corresponde a redução de Ni^{+2} a Ni° da estrutura perovskita.

Para os catalisadores dopados com cobalto, pode-se observar que as duas primeiras etapas de redução, em baixas temperaturas, ocorrem entre 400-485°C e os picos de maiores temperaturas ocorrem entre 613-705°C. Os picos de maiores temperaturas são dependentes da quantidade de cobalto na estrutura, com o aumento da quantidade de cobalto a temperatura de redução também aumenta. O progressivo deslocamento do pico de maior temperatura com o aumento da porcentagem de cobalto é atribuído a interação metal-metal que ocorre durante o processo de redução para todos os catalisadores bimetálicos Ni-Co preparados (GALLEGO *et al*., 2008, GONZÁLEZ *et al*., 2005). No entanto, na Figura 4.13(A), é possível observar que o catalisador $LaNi_{0,4}Co_{0,2}O_3$ apresenta um maior deslocamento do pico de maior temperatura quando comparado ao catalisador $LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$, provavelmente devido a presença de $La(OH)_3$ na amostra $LaNi_{0,4}Co_{0,2}O_3$, que pode ter interagido com algum óxido intermediário e influenciado na temperatura de redução.

As amostras dopadas com ferro apresentaram picos de redução similares, em baixas temperaturas, entretanto, o pico de máximo consumo de hidrogênio aumenta ligeiramente com o aumento da quantidade de ferro na estrutura dos catalisadores. Durante essa etapa, o níquel e o ferro são reduzidos, formando uma liga Fe-Ni, conforme observado pelas análises de DRX. O deslocamento do pico de maior temperatura com o aumento da porcentagem de ferro na estrutura evidencia o efeito do ferro na estabilidade do catalisador sob atmosfera redutora.

Resumindo, a facilidade para a redução das séries $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ foi: $LaNiO_3$ > $LaNi_{0,6}Co_{0,4}O_3$ > $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$ e $LaNiO_3$ > $LaNi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ > $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ e as etapas de redução para todos os catalisadores terminam em temperaturas acima de 700°C.

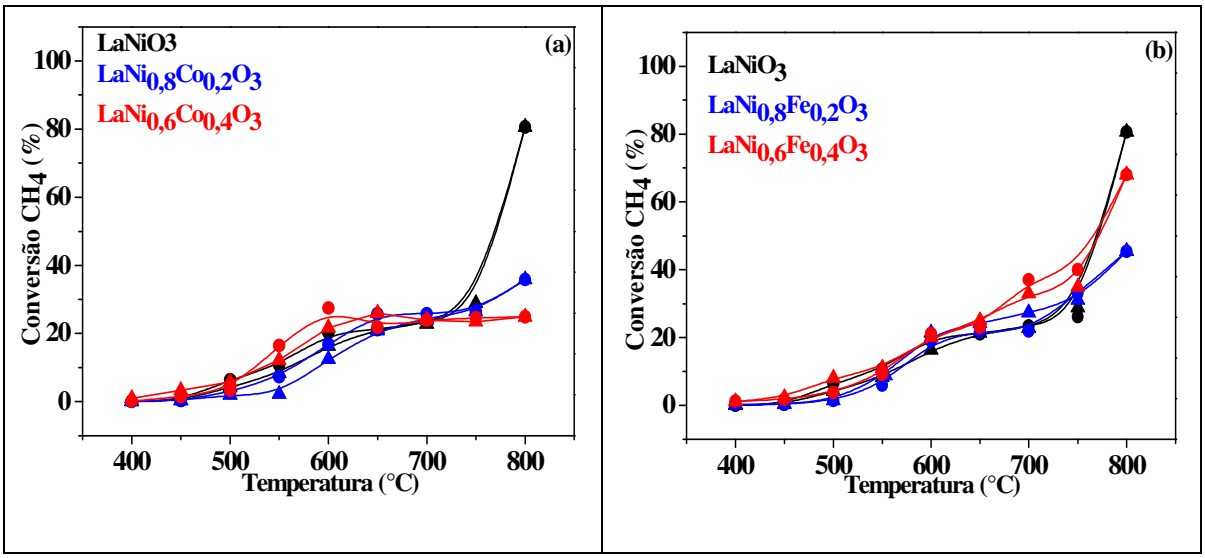
4.2. Testes catalíticos

4.2.1.Testes de atividade

O desempenho dos catalisadores foi avaliado através de experimentos cíclicos com a temperatura, com o objetivo de estudar uma possível desativação dos

catalisadores durante a reação. Os testes foram realizados na faixa de temperatura entre 400ºC e 800°C, com variação de 50 em 50°C, retornando a temperatura inicial após atingir a temperatura máxima. O efeito da temperatura sobre a performance catalítica, em termos da conversão de metano, é mostrado na Figura 4.14. No teste cíclico na ausência de catalisador não houve conversões significativas.

Observa-se que o aumento da temperatura acarreta em uma maior conversão do CH_4 para todos os catalisadores sintetizados, independente da metodologia empregada. Esse fato corrobora com os dados da literatura (PROVEDIER *et al.*, 1990, LAGO *et al.,* 1997 e ARAUJO *et al.*, 2005). Os catalisadores preparados pelo método de coprecipitação apresentaram o fenômeno de histerese, com maior atividade no resfriamento do que no aquecimento, não observado nos catalisadores sintetizados pelo método de combustão, mostrando uma ativação dos catalisadores durante a reação. PROVEDIER *et al.* (1990) observaram o efeito de histerese na série de perovskitas $LaNi_xFe_{1-x}O_3$, sintetizadas pelo método sol-gel, sendo que a mudança no comportamento catalítico observada nas etapas de aquecimento/ resfriamento foi associada a redução *in situ* dos catalisadores. Segundo os autores o níquel presente no sistema catalítico foi lentamente reduzido e migrou progressivamente do *bulk* para a superfície da perovskita. LAGO *et al.* (1997) observaram o mesmo fenômeno em perovskita a base de cobalto, preparadas pelo método de citrato.



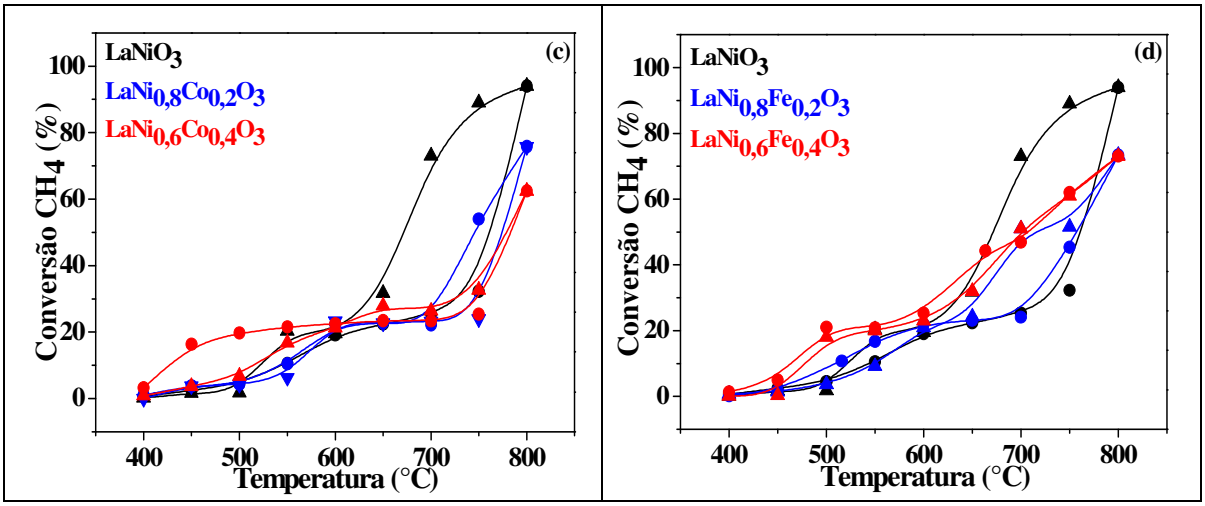


Figura 4.14. Experimentos cíclicos de oxidação parcial do CH_4 para os catalisadores sintetizados pelos métodos de combustão (a e b) e coprecipitação (c e d).

Através da análise cromatográfica foi também avaliada a distribuição dos produtos, que foi similar para todos os catalisadores sintetizados, independente da metodologia de síntese. Na faixa de temperatura de 400-700°C foram produzidos apenas CO_2 e H_2O, a partir de 750°C foi produzido CO e H_2.

Esse perfil reflete a ocorrência inicialmente da reação de oxidação total do metano, que gera CO_2 e H_2O, que é seguida pelas reações de reforma e a reação de deslocamento gás-água, para gerar o gás de síntese. A transição de reações de combustão para reforma foi claramente observada na distribuição dos produtos, sendo que a seletividade do CO_2 diminuiu enquanto a seletividade do CO aumentou com o aumento da temperatura reacional. Perfil semelhante foi verificado por PROVENDIER *et al* (1990), que relataram a formação de CO na temperatura de 725°C e sugeriram que o CO e H_2 foram produtos secundários nas condições reacionais estudadas.

Esse resultado indica que não somente a conversão do metano mas também a seletividade para o gás de síntese são favorecidas com o aumento da temperatura. O aumento da seletividade é consistente com o fato que da formação do gás de síntese na reação de oxidação parcial do metano ser termodinamicamente favorecida a altas temperaturas. Esse fato é atribuído a ocorrência da reação de deslocamento gás- água, que governa a razão H_2/CO, e é favorecida a baixas temperaturas, menores que 700°C.

O gás de síntese é o produto secundário nas condições de síntese utilizadas nesta dissertação. Com esta constatação, o mecanismo sugerido é o mecanismo de reação de reforma e combustão, mecanismo de geração indireta de gás de síntese. Esse resultado corroborou com o encontrado por ARAÚJO *et al* (2005), que estudaram o gradiente de

temperatura no leito catalítico da série de perovskitas $LaNi_{1-x}Co_xO_3$, identificando a ocorrência de reações exotérmicas seguidas por estágio endotérmico.

Observa-se na Figura 4.14 que a conversão do metano a 800°C é maior para as amostras não dopadas quando comparadas com as amostras dopadas, ou seja, nas condições reacionais estudadas a perovskita $LaNiO_3$ foi mais ativa para a reação de oxidação parcial do metano. Essa maior atividade pode ser associada a maior quantidade de níquel na estrutura, espécie ativa para a reação (GUO *et al.*, 2004). Para as amostras dopadas, os perfis de conversão são semelhantes, sendo que esse resultado já foi relatado por outros trabalhos (CHOUDHARY *et al.*, 1996, ARAUJO et al., 2005), que estudaram a série de perovskita $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e relataram que a perovskita $LaNiO_3$ é altamente ativa e seletiva para a oxidação parcial do metano. CHOUDHARY *et al.* (1996) relataram que a seletividade do catalisador $LaNiO_3$ é quase a mesma do catalisador $NiO-La_2O_3$, entretanto a estrutura perovskita é mais ativa na oxidação parcial do metano à gás de síntese. Isso é atribuído a alta dispersão e/ou distribuição uniforme do Ni° sobre a matriz de La_2O_3 devido a redução da perovskita $LaNiO_3$.

Embora, nesse trabalho, não tenham sido realizadas caracterizações que mostrem a dispersão metálica, ao avaliar o comportamento dos catalisadores frente a reação de oxidação parcial do metano, os resultados indicam que as partículas metálicas estão altamente dispersas na matriz La_2O_3, uma vez que os experimentos cíclicos revelaram que não ocorreu o depósito de carbono sobre os catalisadores.

Comparando as metodologias de síntese, percebe-se que a diferença entre a conversão do metano para os catalisadores sintetizados pelo método de coprecipitação foi maior que os sintetizados pelo método de combustão, exceto para os catalisadores não dopados. Esse fato se deve a presença de NiO em maior quantidade nas amostras sintetizadas pelo método de combustão, resultando, provavelmente, em uma menor dispersão dos íons metálicos ativos para a reação de oxidação parcial do metano.

4.2.2. Testes de estabilidade

Com os testes de estabilidade foi avaliada a desativação do catalisador em função do tempo de reação, em termos da conversão de metano e distribuição de produtos, na temperatura de 750°C, durante 24 h. A temperatura de 750°C foi escolhida para a realização dos testes, uma vez que nessa temperatura a reação de oxidação parcial não havia atingido o equilíbrio termodinâmico.

Sob as condições experimentais usadas, todos os catalisadores foram ativos e estáveis para a reação de oxidação parcial do metano (Figura 4.15). Similarmente, as condições de estado estacionário para estes catalisadores foram alcançadas rapidamente, permanecendo constante ao longo das 24 h de reação.

Os resultados da Figura 4.15 mostram que todos os catalisadores sintetizados, independente da metodologia de preparo, apresentam grande estabilidade com o tempo reacional, indicando resistência à formação de carbono.

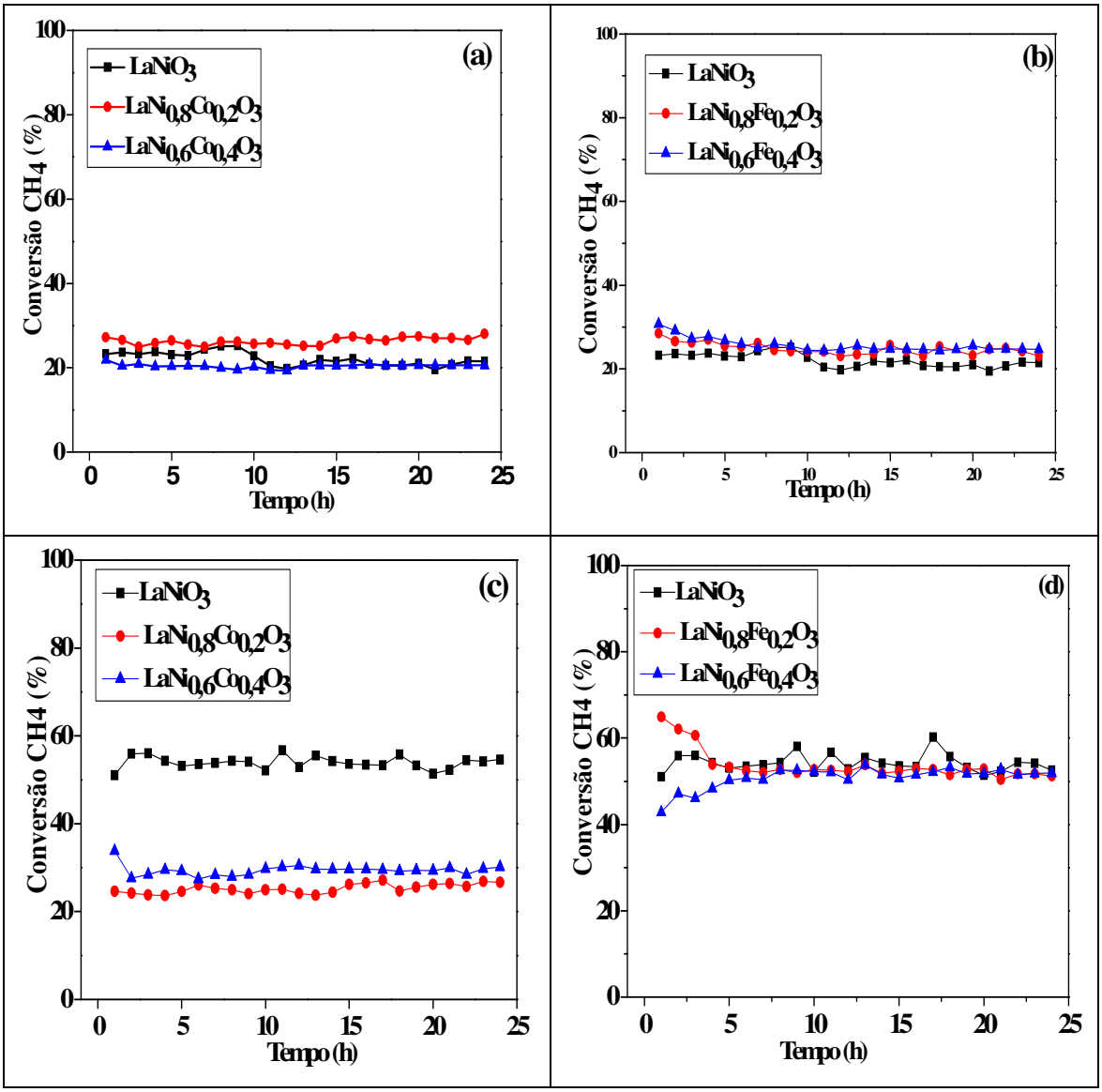


Figura 4.15. Testes de estabilidade durante a reação de oxidação parcial do CH_4 para os catalisadores sintetizados pelos métodos de combustão (a e b) e coprecipitação (c e d).

Os catalisadores preparados pelo método de combustão apresentaram valores de conversão do metano mais baixos, em torno de 30%, quando comparados com os catali-

sadores sintetizados por coprecipitação, exceto para os catalisadores dopados com cobalto, que também apresentaram conversões próximas a 30%. Os catalisadores dopados com ferro, sintetizados por coprecipitação, apresentaram níveis de conversões de metano semelhantes ao catalisador não dopado, enquanto os catalisadores dopados com cobalto apresentam conversões menores. Resultados similares já foram relatados por outros autores (CHOUDHARY *et al*., 1996, PROVEDIER *et al*., 1999) ao estudarem as séries de perovskitas $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_xFe_{1-x}O_3$, respectivamente, em condições reacionais semelhantes.

A Figura 4.16 mostra a razão H_2/CO obtida em função do tempo de reação. Observa-se um comportamento idêntico para todos os catalisadores. Foi observado que, independente da metodologia de preparo ou do grau de dopagem, as amostras tiveram uma razão H_2/CO próxima de 2, durante as 24 h de reação. Essa é razão estequiométrica obtida na reação de oxidação parcial do metano.

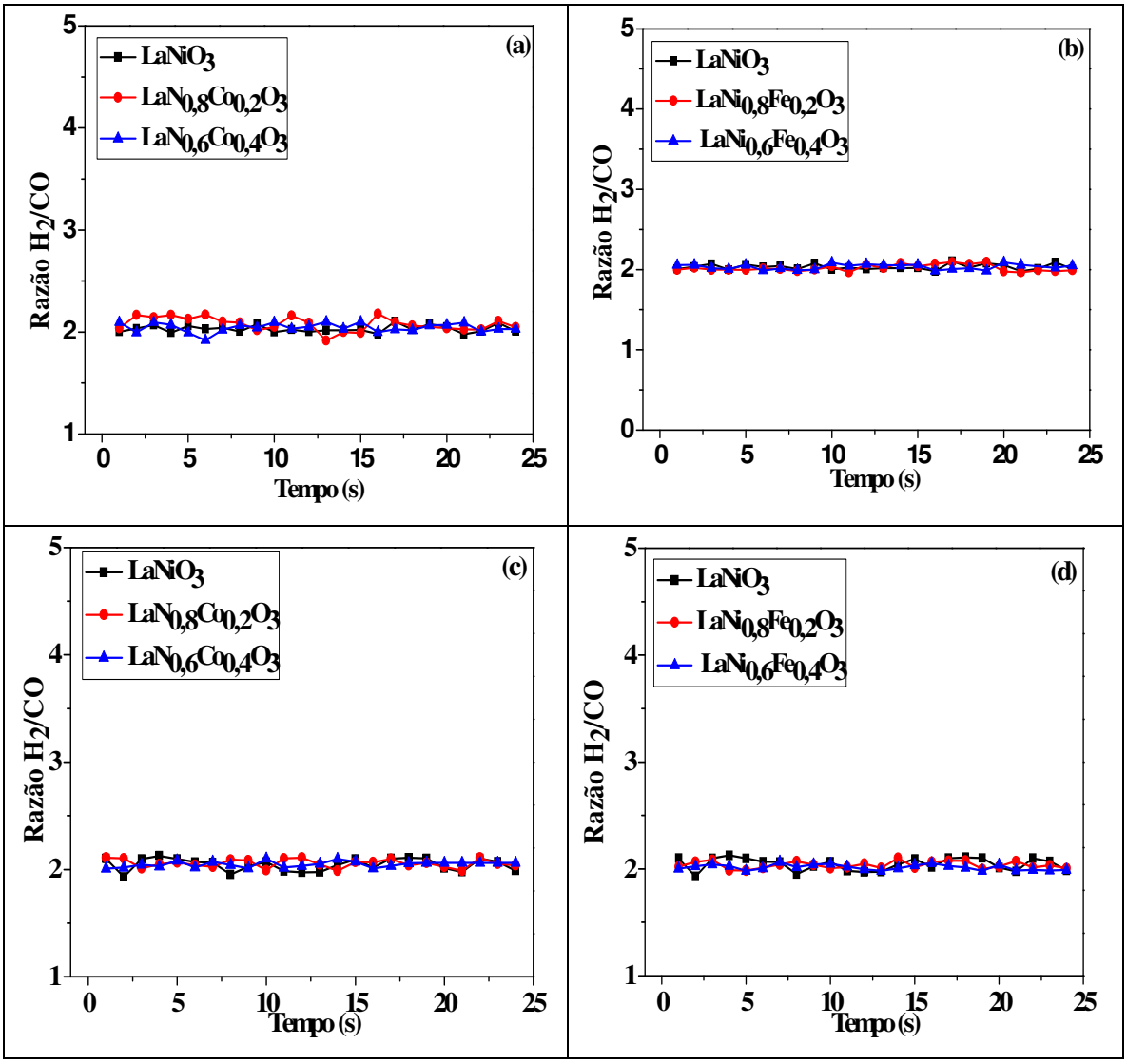


Figura 4.16. Razão H_2/CO obtida em função do tempo de reação para os catalisadores sintetizados pelos métodos de combustão (a e b) e coprecipitação (c e d).

CHOUDHARY *et al.* (1996) e ARAÚJO *et al.* (2005) observaram o mesmo comportamento acima descrito para a série de perovskitas $LaNi_{1-x}Co_xO_3$. ARAÚJO *et al* (2005) ressaltaram que a seletividade para o H_2 foi menor que a do CO, indicando a ocorrência de reações paralelas, como a reação de deslocamento gás-água, entretanto a razão H_2/CO encontrada foi próxima de dois.

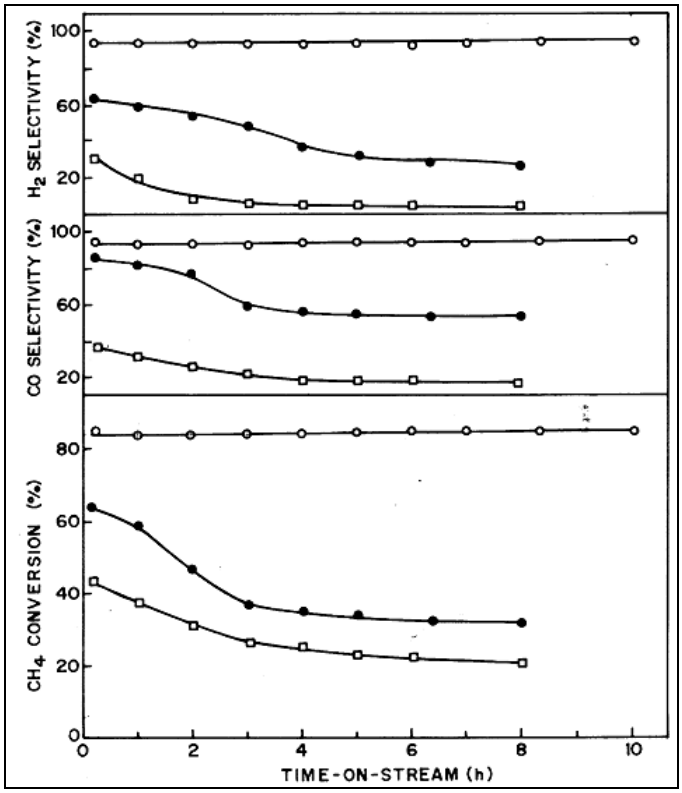


Figura 4.17-. Seletividade/Atividade obtida em função do tempo de reação para os catalisadores $LaNiO_3$ (°), $La_{0.8}Ca_{0.2}NiO_3$ (•) e $La_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ (□) a 800° (CH_4/O_2 =1,8 e GHSV 5.10^5 $cm^{3-1}h^{-1}$.

CHOUDHARY *et al* (1996) estudaram a estabilidade de três catalisadores tipo perovskita, $LaNiO_3$, $La_{0.8}Ca_{0.2}NiO_3$ e $La_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$, em função do tempo (Figura 17). Os resultados revelaram que ambos os catalisadores $La_{0.8}Ca_{0.2}NiO_3$ e $La_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ apresentaram baixa seletividade e atividade quando comparado com o $LaNiO_3$, além disso a atividade e seletividade desses dos catalisadores $La_{0.8}Ca_{0.2}NiO_3$ e $La_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ diminuem significativamente com o tempo, indicando rápida desativação durante o processo catalítico.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

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

- A condição de calcinação utilizada resultou na formação da estrutura perovskita em ambos os métodos de preparação estudados (combustão e coprecipitação). No entanto, as análises de DRX revelaram a presença de linhas de difração de NiO e $La(OH)_3$, junto a estrutura perovskita, sendo que para todas as amostras dopadas a porcentagem de NiO foi menor que 5%.

- A análise de Rietveld permitiu realizar a quantificação das fases presentes nas amostras, revelando a presença de aproximadamente 90% da fase perovskita em todas as amostras calcinadas. Todas os catalisadores foram obtidos com estrutura romboédrica.

- O tamanho médio de cristalito, calculado pela equação proposta por Williamson e Hall (1953), ficou na faixa de 9,4-17,8 nm para as amostras sintetizadas pelo método de combustão e coprecipitação.

- Os parâmetros de rede, a(Å) e c(Å), da série de perovskitas $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ diminuem com o aumento quantidade de Co na estrutura, independente do metodologia de síntese empregada, e essa diminuição é atribuída ao menor raio iônico do Co^{+3} (0,52Å) quando comparado ao do Ni^{+3} (0,56Å). Para a série de perovskitas $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ os parâmetros de rede aumentam com o aumento da quantidade de ferro na estrutura, uma vez que o raio do Fe^{+3} (0,645Å) é maior que o raio do Ni^{+3}.

- A análise dos difratogramas das amostras reduzidas revelou a formação de uma liga Ni-Fe, no caso dos catalisadores dopados com Fe, e para os catalisadores dopados com cobalto a formação de partículas Ni° e Co° altamente dispersas sobre uma matriz de La_2O_3.

- A composição química dos catalisadores preparados pelas diferentes metodologias apresentou estequiometria real relativamente próxima à teórica, porém houve uma pequena perda de níquel, possivelmente em decorrência da segregação de níquel durante as rotas de síntese e perdas na lavagem no caso da coprecipitação.

- Os valores das áreas específicas obtidos para todos os catalisadores, independente da metodologia, foram baixos devido à temperatura de calcinação utilizada para a obtenção da estrutura perovskita, sendo que os catalisadores sintetizados pelo método de combustão apresentam áreas menores quando comparados aos catalisadores sintetizados por coprecipitação devido às altas temperaturas alcançadas durante a combustão.

- As curvas de ATG das amostras de $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ e $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ não calcinadas, independente da metodologia de síntese, mostraram que a queima total dos orgânicos e formação da fase perovskita ocorrem acima de 700ºC para todas as amostras. Os catalisadores apresentaram decomposições térmicas em três ou quatro estágios.

- Os perfis de TPR mostraram que a adição de cobalto ou ferro aumenta a temperatura de redução do catalisador. Esse aumento de temperatura é atribuído a interação metal-metal que ocorre durante o processo de redução para todos os catalisadores bimetálicos preparados.

- Os resultados dos testes de atividade dos catalisadores para a oxidação parcial do metano, avaliada através de experimentos cíclicos com a temperatura, mostraram que o aumento da temperatura acarreta em uma maior conversão do CH_4 para todos os catalisadores sintetizados independente da metodologia empregada.

- Os catalisadores preparados pelo método de coprecipitação apresentam o fenômeno de histerese durante o aquecimento/resfriamento na oxidação parcial do metano, não observado nos catalisadores sintetizados pelo método de combustão, indicando uma ativação dos catalisadores durante a reação.

- A distribuição dos produtos foi similar para todos os catalisadores sintetizados, independente da metodologia de síntese. Na faixa de temperatura de 400-700°C

foram produzidos apenas CO_2 e H_2O, a partir de 750°C foi produzido CO e H_2. Esse perfil reflete a ocorrência inicial de reações de combustão, que geram CO_2 e H_2O, que é seguida pelas reações de reforma endotérmica e a reação de deslocamento gás-água, para gerar o gás de síntese; com esta constatação o mecanismo sugerido é o de reação de reforma e combustão (mecanismo de geração indireta de gás de síntese).

- Os catalisadores dopados ou não, e independente do método de preparo, durante o teste de estabilidade mostraram-se ativos e estáveis para reação de oxidação parcial do metano, apresentando comportamentos similares durante 24 h de reação a 750°C. Os catalisadores avaliados apresentaram grande estabilidade com o tempo reacional, indicando resistência à formação de carbono. Foi observado que, independente da metodologia de preparo ou do grau de dopagem, as amostras tiveram uma razão H_2/CO próxima de 2, durante as 24 h de reação. Essa é razão estequiométrica obtida na reação de oxidação parcial do metano.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Partindo dos resultados obtidos nesta dissertação, propõem-se os seguintes trabalhos futuros:

- Estudar a influência da área metálica e do grau de dispersão da fase ativa para a reação de oxidação parcial do metano, dos catalisadores já estudados nesta dissertação.
- Correlacionar os resultados de ensaios catalíticos com o tamanho das partículas metálicas. O tamanho das partículas metálicas poderá ser medido através de microscopia eletrônica de transmissão das amostras reduzidas.
- Verificar o desempenho dos catalisadores na reação de oxidação parcial do metano, com diferentes razões O_2/CH_4 de alimentação, a fim de se avaliar o efeito da variação da razão dos componentes alimentados na distribuição dos produtos.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGHALAYAM, P., PARK, Y. K., FERNANDES, N., 2003, "A C1 mechanism for methane oxidation on platinum**", Journal of Catalysis**, V. 23, p.23-38.

ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F. G.,MACHADO, R., BALDOJ. B., BOSCHI, A. O., 2002, "Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X", **Cerâmica**, v. 48, p.34-37.

ANDERSON, R.B. 1956, in: "Catalysis". Ed., Emmettt. P.H., Reinhold, New York, V.4, p. 19.

ARAKAWA, T., OHARA, N., SHIOKAWA, J., 1986, "Reduction of perovskite oxide $LnCoO_3$(Ln = La-Eu) in a hydrogen atmosphere ", **Journal of Materials Science**, V.21, p. 1824-1827.

ARAUJO, G.C., LIMA, S., RANGEL, M. C., PAROLA, V. L., PEÑA, M. P., FIERRO, J. L. G.; 2005, "Characterization of precursors and reactivity of laNi1-xCoxO3 for the partial oxidation of methane", **Catalysis Today**, V.107-108, p. 906-912.

ASHCROFT, A. T., CHEETHAM, A. K., FOORD, J. S., GREEN, M. L. H., GREY, C.P., MURRELL, A. J., VERNON, P. D. F., 1990, "Selective oxidation of methane to synthesis gas using transition metal catalysts", **Nature***,* V. 344, p. 319-321.

ASHCROFT, T.A.; CHEETHAM, K.A.; GREEN, H.L.M.; VERNON, F.D.P., 1990, "Partial oxidation of methane to synthesis gas" **Catalysis Letters**, v. 6, p. 181-186.

BANSAL, N.P.; ZHONG, Z., 2006, "Combustion synthesis of $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-x}$ and $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-x}$ nanopowder for solid oxide fuel cell cathodes". **Journal of Power Sources**, v. 158, pp. 148-153.

BERNAL, S., DÍAZ, J. A., GARCÍA, R., RODRÍGUEZ-IZQUIERDO, J. M., 1985, "Study of some aspects of the reactivity of La_2O_3 with CO_2 and H_2O", **Journal Material Science**, v. 20, p. 537- 541.

BONTEMPI, E., GARZELLA, C., VALETTI, S., DEPERO, L. E., 2003, " Strutural study of LaNixFe1-xO3 prepared from precursor salts", Journal of European Society, v. 23, p. 2135-2142.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E., 1938, "Adsorption of gases in multimolecular layers", **Journal of American Chemistry Society,** v. 60, p.309-319.

CHOUDHARY, V. R., RANE, V. H., RAJPUT, A. M., 1992, "Low-temperature catalytic selective partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over nickel/ytterbium sesquioxide", **Journal Physical Chemistry**, V. 96, p. 8686-8688.

CHOUDHARY, V. R., RANE, V. H., RAJPUT, A. M., 1997, "Beneficial effects of cobalt addition to Ni-catalysts for oxidative conversion of methane to syngas", **Applied Catalysis A**, V. 162, p. 235-238.

CHOUDHARY, V. R., UPHADE, B. S., BELHEKAR, A. A., 1996, "Oxidative Conversion of Methane to Syngas over $LaNiO_3$Perovskite with or without Simultaneous Steam and CO_2Reforming Reactions: Influence of Partial Substitution of La and Ni", **Journal of Catalysis** , v.163, p. 312-318.

CHOUDHARY, V. R., UPHADE, B. S., BELHEKAR, A. A., 1996, "Oxidation conversion of methane to syngas over $LaNiO_3$ perovskite with or without simultaneous steam and CO_2 reforming reactions: influence of partial substitution of La and Ni", **Journal of Catalysis**, V. 163, p. 312-318.

CONCEIÇÃO, L., 2008, "Catodos a base de manganita de lantânio dopada com estrôncio para célula a combustível de óxido sólido: avaliação de metodologias de síntese e caracterização", **Dissertação de mestrado, EQ/UFRJ**.

CONCEIÇÃO, L., SILVA, R. B. S., RIBEIRO, N. F. N., SOUZA, M. V. M., 2009, Influence of the synthesis method on the porosity, microstructure and electrical properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ cathode materials, **Materials Characterization**, v.60, p. 1417-1423.

COURTY P. & MARCILLY, C., 1977, in:" Preparation of catalystic I". **Amsterdan**, p.119.

DISSANAYAKE, D., ROSYNEK, P. M., KHARAS, C. C. K., LUNSFORD, H. J., 1991, **"**Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al_2O_3 catalysis ", **Journal of Catalysis**, V. 132, p. 117-127.

ELMASIDES, C; KONDARIDES, D.I; GRÜNERT, W; VERYKIOS, X.E., 1999, "XPS and FTIR Study of Ru/Al_2O_3 and Ru/TiO_2 Catalysts: Reduction Characteristics and Interaction with a Methane–Oxygen Mixture", **Journal Physical Chemistry**, V. 103, p.5227-5239.

ENGER, C. B.; LONDENG, R.; HOLMEN, A., 2008, "A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts", **Applied Catalysis A: General**, V. 346, p. 1-27.

FALCÓN, H., GOETA, A. E., PUNTE, G., CARBONIO, R. E., 1997, "Crystal structure refinement and stability of $LaFe_xNi_{1_x}O_3$ solid solutions", **Journal of Solid State Chemistry**, v. 133, p. 379–385.

FIERRO, J. L. G, TEJUCA, L. G., 1984, "Surface properties of $LaCrO_3$: Equilibrium and kinetics of O_2 adsorption", **Journal of Catalysis**, V.87, p.126-135.

FIERRO, J. L. G.; TEJUCA, L.G., 1993, in: "Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides". Ed.; Marcel Dekker, New York, p. 195.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., 1987, "Caracterização físico-química dos catalisadores", In: **Catálise Heterogênea**, Lisboa, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian.

GALLEGO, G. S., BATIOT-DUPEYRAT, C., BARRAULT, J., FLOREZ, E., MONDRAGO'N, F, 2008, "Dry reforming of methane over $LaNi_{1-y}B_yO_{3-d}$ (B = Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor" **Applied Catalysis A: General,** v. 334, p. 251–258.

GALLEGO, S. G.; MONDRAGÓN, F.; BARRAULT, J.; TATIBOUËT, M-J.; DUPEYRAT-B, C., 2006, "CO_2 reforming of CH_4 over La-Ni based perovskite precursors", **Applied Catalysis A: General**, V. 311, p. 164-171.

GHOSH, A., SAHU, AK., GULNAR, AK, SURI, AK, 2005, "Synthesis and characterization of lanthanum strontium manganite" **Scripta Materialia**, v. 52, p. 1305-1309.

GOLDSTEIN, J. I., 1992, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis" New York: Plenum Press, ed. 2.

GOLDWASSER, M.R., RIVAS, M.E., PIETRI, E., PEREZ-ZURITA, M.J., CUBEIRO, M.C., GINGEMBRE, L., LECLERCQ, L., LECLERCQ, G., 2003, " Perovskites as catalysts precursors CO_2 reforming of CH_4 on $Ln_{1-x}Ca_xRu_{0,8}Ni_{0,2}O_3$ (Ln = La, Sm, Nd)", **Applied Catalysis A: General,** v.225, p. 45-57.

GONZÁLEZ, O., LUJANO, J., PIETRI, E., GOLDWASSER, M. R., 2005, "New Co-Ni catalyst systems used for methane dry reforming based on supported catalysts over an INT-MM1 mesoporous material and a perovskite-like oxide precursor $LaCo_{0.4}Ni_{0.6}O_3$", **Catalysis Today** , v. 107–108, p. 436–443

GRUNWALDT, J-D., BASINI, L., CLAUSEN, B.S., 2001, "In Situ EXAFS study of Rh/Al_2O_3 catalysts for catalytic partial oxidation of methane", **Journal of Catalysis**, v. 200, p. 321-329.

HAYAKAWA, T., ANDERSEN, A. G., SHIMIZU, M., 1993, "Partial oxidation of methane to synthesis gas over some titanates based perovskite oxides", **Catalysis Letters**, V. 22, p. 307-317.

HAYAKAWA, T., HARIHARA, H., ANDERSEN, A. G., SUZUKI, K., YASUDA, H., TSUNODA, T., HAMAKAWA, S., YORK, A. P. E., YOON, Y. S., SHIMIZU, M., TAKEHIRA, K., 1997, "Sustainable Ni/$Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ catalyst prepared in situ for the partial oxidation of methane to synthesis gas", **Applied Catalysis A**, v. 149, p. 391–410.

HU, Y. H, RUCKENSTEIN, E, 1998, "Catalyst temperature oscillations during partial oxidation of methane to synthesis gas", **Industrial and Engineering Chemistry Research,** v.37, p. 2333-2337.

KHARTON, V. V., VUSKUP, A. P., NAUMOVICH, E. N., TIKHONOVICHi, V. N., 1999, "Oxygen permeability of $LaFe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ solid solutions", **Materials Research Bulletin**, v. 34, p. 1311–1317.

LAGO, R., BINI, G., PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., 1997, "Partial oxidation of methane to synthesis gas using $LnCoO_3$ perovskites as catalyst precursors " **Journal of Catalysis**, v.167, p. 198-209

LI, W., CHENG, H., 2007, "Cu-Cr-O nanocomposites: Synthesis and characterization as catalysts for solid state propellants", **Solid State Sciences, v.** 9, p.750-755.

LIANDER, H., 1929, "The utilization of natural gases for the ammonia process", **Transactions of the Faraday Society**, V. 25, p. 462-472.

LIMA, S. M., ASSAF, J. M., PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., 2006, "Strutural features of $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ mixed oxides and performance for the dry reforming of methane", **Applied Catalysis A: General**, V.311, p. 94-104

LIU, Y., ZHENG, H., LIU, J., ZHANG, T., 2002, Preparation of high surface area $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A = Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles used for CH_4 oxidation, **Chemical Engineering Journal**, v.89, p.213-221.

MACHETTI, L., FORNI, L., 1998, "Catalytic combustion of methane over perovskite", **Apllied Catalysis B**, V.15, p. 179-187.

MATTOS, L. V., De OLIVEIRA, E. R., RESENDE, P. D., 2002, "Partial oxidation of methane on Pt/Ce–ZrO_2 catalysts", **Catalysis Today**, V. 77, p. 245- 256.

MIMANI, T.; ANURADHA, T.V.; RANGANATHAN, S.; PATIL, K.C.,2001, "Combustion Synthesis Of Nanostructured Barium Titanate" **Scripta Materialia** V.44, pp. 2237–2241.

MACEDO NETO, O.R., 2009, "Catalisadores de níquel derivados de compostos tipo hidrotalcitas contendo cério para a reforma do metano" Dissertação de mestrado em ciências – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

NIELSEN, R. R. J., 2002, "Syngas in perspective", **Catalysis Today**, V.71, p. 243-247.

NORMAM, A. K.; MORRIS, M. A., 1999, "The preparation of the single-phase perovskite $LaNiO_3$ ", **Journal of materials processing technology**, V. , p.91-96.

PARVARY, M., JAZAYERI, S. H., TAEB, A., PETIT, C., KIENNEMANN, A., 2001, Promotion of active catalysts in methane dry reforming reaction by aluminum addition, **Catalysis Communications**, v. 2, p. 357-362.

PEDERSEN, L. A., LIBBY, W. F., 1972, "Unseparated Rare Earth Cobalt Oxides as Auto Exhaust Catalysts" **Science**, v. 176, p. 1355-1356.

PEÑA, A.M., FIERRO, G.L.J., 2001, "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides", **Chemical Reviews.,** V.101, p. 1981-2018

PINTO, A.C., OLIVEIRA, H., RIBEIRO, N.M., 2008, "Efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas", **Química Nova**, v.31, p.562-568

PRETTRE, M., EICHNER, Ch., PERRIN, M., 1946, "The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and Hydrogen", **Trans. Farad. Soc**., V.43, p. 335-340.

PROVEDIER, H., PETIT, C., ESTOUMES, C., LIBS, S., KIENEMANN, A., 1999, "Stabilisation of active nickel catalysts in partial oxidation of methane to synthesis gas by iron addition", **Applied Catalysis A**, v. 180, p.163–173.

QUANLI, Z., XUTAO, Z., YOUQUAN, D.,2004, " Advances in the partial oxidation of methane to synthesis gás", **Journal of Natural Gas Chemistry**, V.13, p. 191-203.

RECHE, T. V., "Preparação e caracterização de catalisadores Co/Al_2O_3, Cu/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3, $Co/Cu/Al_2O_3$ e $Co/Ni/Al_2O_3$ para a geração de hidrogênio a partir da reforma à vapor do etanol". f. 106. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

RINGUEDÉ, A.; LABRINCHA J.A.; FRADE JR., 2001, "A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes", **Solid State Ionic**, v.141-142, p. 549-57.

ROBERTSOM, S.D., MCNICOL, B.D., DEBAAS, J.H., KLOET, S.C., JENKINS, J.W., 1975, "Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction", **Journal of Catalysis**, v.37, p. 424-431.

ROSTRUP_NIELSEN, J.R, Catalytic steam reforming, in: J.R. Andersen, M. Boudart (Eds.), Catalysis, Science and Technology, Vol. 5, Springer, Berlin, 1984 (Chapter 1).

ROSTRUP_NIELSEN, J.R., HANSEN, J. H. B., 1999, "CO_2 Reforming of methane over transition metals", **Journal of Catalysis**, v. 144, p. 38-49.

RUCKENSTEIN, E., HU, Y. H., 1999, "Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts ", **Applied Catalysis A,** v. 183, p. 85-92.

SCHMIDT, D.L.; HICKMAN, A.D., 1992, "Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths", **Journal of. Catalysis,** V. 13, p. 267-282.

SCHMIDT, D.L.; HICKMAN, A.D., 1993, "Production of Syngas by Direct Catalytic Oxidation of Methane", **Science**, V. 259, p.343-346.

SEO, J.G.; YOUN, M.H.; SONG, I.K., 2007, "Hydrogen production by steam reforming of LNG over Ni/Al_2O_3-ZrO_2 catalysts: effect of Al_2O_3-ZrO_2 supports prepared by a grafting method." **Journal of Molecular Catalalysis A: Chem.** V. 268, p. 9-14.

SHANNON, R.D, PREWITT, C. T., 1969, "Effective ionic radii in oxides and fluorides "**Acta Crystallographica B**, v. 25, p. 925-946.

SHANNON, R.D., 1976, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides",**Acta Crystallographica Section A**, v. 32, p. 751-767.

SILVA, R. N. S., 2004, "Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO", **Química Nova**, v. 27, p. 35-41.

SLAGTERN, A., OLSBYE, U., 1994, "Partial oxidation of methane to synthesis gas using La-M-O catalysts", **Applied Catalysis A,** v. 110, p. 99-108.

SOARES, A. B., SILVA, P. R.N., FREITAS, J. C. C., ALMEIDA, C. M., 2007, "Estudos da oxidaçao total do etanol usando óxidos tipo perovskita $LaBO_3$ (B= Mn, Ni, Fe)", **Quimica Nova**, v. 30, p. 1061-1066.

SOUZA, M.M.V.M., 2009, Tecnologia do Hidrogênio, Synergia.

SQUIRE, G. D., LUC, H., PUXLEY, D. C., 1994, "In situ X-ray diffraction study of lanthanum oxide catalysts during the oxidative coupling of methane", **Applied Catalysis A,** v. 108, p. 261-278.

TAKAMURA, H., T. KOBAYASHI, T.,. KASAHARA, T., KAMEGAWA, A., OKADA, 2004, "Preparation and oxygen permeability of Pr–Al-based perovskite-type oxides", **Solid State Ionics**, V. 175, p. 379-382.

TAKEHIRA, K., HAYAKAWA, T., HARIHARA, H., ANDERSEN, A. G., 1995, "Partial oxidation of methane to synthesis gas over (Ca, Sr) (Ti, Ni) oxides", **Catalysis Today**, v. 24, p. 237-242.

TASCÓN, J.M.D., OLIVÂN, A.M.O., TEJUCA, L. G., BELL, A.T., 1986, "A study of reduction and adsorption on lanthanum rhodium oxide ($LaRhO_3$)", **Journal of Physical Chemistry**, V. 90, p. 791-795.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G.; TASCÓN, J. M. D., 1989, "Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides ", **Advances in catalysis**, V.36, p. 237-328.

TRIMM, D.L., 1999, "Catalysts for control of coking during steam reforming", **Catalysis Today**, v.49, pp. 243-247.

TSANG, C.S.; CLARIDGE, J., GREEN, H.L.M., 1995, "Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas", **Catalysis Today**, v.23, pp. 3-15.

TWU, J. & GALLAGHER, P. K., 1993 in: "Properties and applications of Perovskite-Type Oxides", **Marcel Dekker**, Inc., p. 1-2.

URASAKi, K.; SEKINE, Y.; KAWABE, S.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M., 2005, "Catalytic activities and coking resistence of Ni/perovskites in steam reforming of methane", **Applied Catalysis A: General**, V. 286, p. 23-29.

URBANO, I.C, ASSAF, J. M., 2005, "Catalisadores do tipo perovskita para combustão do metano", VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Cientifica.

VALDERRAMA, G., KIENNEMANN, A., GOLDWASSER, R.M., 2008, "Dry reforming of CH_4 over solid solutions of $LaNi_{1-x}Co_xO_3$", **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 142-148.

VALDERRAMA, G., KIENNEMANN, A., GOLDWASSER, R.M., 2010, "La-Sr-Ni-Co-O based perovskite-type solid solutions as catalyst precursors in the CO_2 reforming of methane", **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1765-1771.

VERMEIREN, W. J .M., BLOMSMA, E., JABOBS, P. J., 1992," Catalytic and thermodynamic approach of the oxyreforming of methane", **Catalysis. Today**, v.13, p. 427-436.

VERNON, P. D. F., GREEN, M. L. H., CHEETHAM, A. K., ASHCROFT, A. T.,1990, "Partial oxidation of methane to synthesis gas", **Catalysis Letters**, V. 6, p.181-186.

XU, S., WANG, X. L., 2005, "Separation and characterization of foulant material in coker gas oils from Athabasca bitumen", **Fuel**, V. 84, p. 563-668

YAN, Q. G.; WU, T. H.; WENG, W. Z.; TOGHIANI, H.; TOGHIANI, R. K.; WAN, H. L.; PITTMAN JR., C. U., 2004, " Partial oxidation of methane to H_2 and CO over and CO over Rh/SiO_2 and Ru/SiO_2 catalysts". **Journal of Catalysis**, V. 226, p. 247-259.

ZHU, Q., ZHAO, X. DENG, Y., 2004, " Advances in the Partial Oxidation of Methane to synthesis Gas", **Journal Natural Gas Chemical**, V. 13, p. 191-203.

ANEXO 1

CÁLCULO DAS QUANTIDADES DE REAGENTES PARA A PREPARAÇÃO DAS PEROVISKITAS PELO MÉTODO DE COMBUSTÃO E COPRECIPITAÇÃO

A fórmula geral da peroviskitas: $LaNIO_3$

Para obtenção de 3g do material

1 mol de $LaNiO_3$ ↔ 245,59g
0,012215 mol ↔ 3g

- **Massa dos Nitratos**

  1,0 mol $La(NO_3)_3.6H_2O$ ↔ 5,2894g

  1,0 mol $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ ↔ 3,5333g

- **Uréia como combustível**

Número de mols de uréia = 1 (-15) + 1 (-10) + 6X = 0

X = 4,1666 moles

1mol perovskita ↔ 4,1666 mols uréia
0,012215 mol ↔ 0,05089 mol

Em gramas:
1 mol de Uréia → 60,0g
0,05089mol → 3,0537g

Tabela I.1 - Massas de nitratos para as diferentes composições de Ni na amostra $LaNi_{1-x}Co_xO_3$.

X (molar)	$La(NO_3)_36H_2O$ (g)	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (g)	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Uréia (g)
0	5,2894	3,5333	0	3,0537
0,2	5,2883	2,8413	0,7106	3,0541
0,4	5,3043	2,1374	1,4255	3,062

Tabela I.2 - Massas de nitratos para as diferentes composições de Ni na amostra $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$.

X (molar)	$La(NO_3)_36H_2O$ (g)	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (g)	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	Uréia (g)
0	5,2894	3,5333	0	3,0537
0,2	5,3334	2,8650	0,9948	3,3022
0,4	5,3138	2,1412	1,9824	3,3130