

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

JULIANA FERREIRA GONÇALVES

PEROVSKITAS A BASE DE NÍQUEL E NIÓBIO COMO CATALISADORES PARA REFORMA A VAPOR DE METANO

Juliana Ferreira Gonçalves

PEROVSKITAS A BASE DE NÍQUEL E NIÓBIO COMO CATALISADORES PARA REFORMA A VAPOR DE METANO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Rio de Janeiro

S237 Gonçalves, Juliana Ferreira.

Perovskitas a Base de Níquel e Nióbio como Catalisadores para Reforma a Vapor de Metano / 2014

Dissertação (Mestrado acadêmico em Tecnologia de processos químicos e bioquímicos) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.

Orientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

- 1. Reforma a Vapor de Metano, Perovskitas, Níquel, Nióbio-Dissertação.
- I. Souza, Mariana de Mattos Vieira Mello (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. III. Título

CDD: 658,4

Juliana Ferreira Gonçalves

PEROVSKITAS A BASE DE NÍQUEL E NIÓBIO COMO CATALISADORES PARA REFORMA A VAPOR DE METANO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc., EQ/UFRJ

Alexandre Carlos Camacho Rodrigues, D.Sc.,ANP

Ana Maria Rocco, D.Sc.,EQ/UFRJ

Evandro Brum Pererra

Evandro Brum Pereira, D.Sc., UERJ

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por seu amor, fidelidade e por me conceder mais esta vitória. Aos meus pais Lourdes e Jose e à minha irmã Mariana, pelo amor eterno, dedicação, compreensão, incentivo e por todo apoio. Ao meu noivo Daniel por seu amor, carinho, paciência e alegria.

À professora Mariana por ser uma orientadora presente e estar sempre disponível para tirar dúvidas e aconselhar.

Aos colegas do LabTecH, em especial para Raquel, Pablo, Robinson, Nielson e Isabelle que me ajudaram a mexer nos aparelhos, solucionar eventuais problemas com muita boa vontade e tranquilidade e pela companhia nesses dois anos de mestrado.

Ao Seu Levih, vidreiro do IQ, que consertou por diversas vezes meus reatores de quartzo.

À CAPES pela ajuda financeira nesse período do mestrado.

RESUMO

GONÇALVES, Juliana Ferreira. **Perovskitas a base de níquel e nióbio como catalisadores para reforma a vapor de metano.** Dissertação (Mestrado Acadêmico em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

O hidrogênio tem sido apontado como uma potencial fonte energética no futuro, no entanto, como não é uma fonte primária, deve ser gerado a partir de diferentes matériasprimas. O trabalho tem como objetivo avaliar a atividade de perovskitas do tipo LaNi_{0.5}Nb_{0.5}O₃ para a geração de hidrogênio via reforma a vapor de metano, uma vez que catalisadores tradicionais – níquel em alumina – desativam rapidamente em virtude da deposição de carbono e/ou sinterização. As perovskitas foram sintetizadas pelo método de combustão utilizando o ácido cítrico, glicina e ureia como agentes combustíveis. As amostras foram avaliadas pelas seguintes técnicas: Temperatura Máxima de Chama e Tempo de Ignição, Análise Termogravimétrica e Termodiferencial, Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Área Superficial Específica BET e Redução à Temperatura Programada (TPR). Os resultados mostraram que a temperatura de calcinação da perovskita varia de acordo com o agente combustível utilizado. Amostras sintetizadas a partir do ácido cítrico, glicina e ureia foram calcinadas a 1000, 800 e 900° C, respectivamente, para uma boa formação de fase cristalina. A análise de TPR mostrou que a redução das perovskitas deve ser realizada no mínimo a 736° C para que a fase ativa possa ser formada. Os catalisadores foram avaliados na reforma a vapor do metano em temperaturas entre 400 e 900° C e no teste de estabilidade realizado a 700° C por 24 horas. Os três catalisadores obtiveram conversões semelhantes em todo intervalo de temperatura estudado e no teste de estabilidade apenas o catalisador sintetizado com glicina desativou, com queda na conversão de metano de 83,8 a 31,2%. Com este estudo, pode-se concluir que perovskitas do tipo niquelato de lantânio dopadas com nióbio, principalmente as sintetizadas com ureia, são materiais promissores para catalisadores de reforma a vapor de metano.

Palavras-Chave: Reforma a Vapor de Metano, Perovskitas, Níquel, Nióbio.

ABSTRACT

GONÇALVES, Juliana Ferreira. Perovskitas a base de níquel e nióbio como catalisadores

para reforma a vapor de metano. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Tecnologia de

Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de

Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Hydrogen has been pointed as a potential energy source in the future, however, as it is

not a primary source, should be generated from different raw materials. The study aims to

evaluate the activity of the LaNi_{0.5}Nb_{0.5}O₃ perovskites for the generation of hydrogen via

methane steam reforming, since traditional catalysts - nickel in alumina - deactivate rapidly

due to the deposition of carbon and/or sintering. The perovskites have been synthesized by the

combustion method using citric acid, glycine and urea as fuel agents. The samples were

evaluated by the following techniques: Maximum Flame Temperature and Ignition Time,

Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis, X-Ray Powder Diffraction (XRD), X-

Ray Fluorescence (XRF), BET Specific Surface Area and Temperature Programmed

Reduction (TPR). The results showed that the calcination temperature of the perovskites

varies according to the used fuel agent. Samples synthesized from citric acid, glycine and urea

were calcined at 1000, 800 and 900° C, respectively, for a good formation of the crystalline

phase. The TPR analysis showed that the reduction of perovskites should be performed at

least at 736° C for formation of the active phase. The catalysts were evaluated in the methane

steam reforming at temperatures between 400 and 900° C and the stability test performed at

700° C for 24 hours. The three catalysts had similar conversions throughout the studied

temperature range and at the stability test, the catalyst synthesized with glycine was the one

that deactivated, with a drop in methane conversion from 83,8 to 31,2%. With this study, it

can be concluded that perovskites like lanthanum nickelate doped with niobium, mainly

synthesized with urea, are promising materials for catalysts of methane steam reforming.

Keywords: Methane Steam Reforming, Perovskites, Nickel, Niobium.

Lista de Ilustração

FIGURA 2.1 – PORCENTAGEM DA PRODUÇAO MUNDIAL DE HIDROGENIO A PARTIR DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E DA ÁGUA19
FIGURA 2.2 – ESQUEMA DE UM REFORMADOR A MEMBRANA (VASCONCELOS, 2006)22
FIGURA 2.3 – DIAGRAMA BÁSICO DE UM PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO METANO. 26
FIGURA 2.4 - ESTRUTURA DA PEROVSKITA ABO ₃ : A BOLA PRETA É O SÍTIO A, AS BOLAS CINZAS SÃO OS SÍTIOS B E AS BOLAS BRANCAS SÃO OS ÍONS DE OXIGÊNIO (TANAKA ET AL., 2001)
FIGURA 2.5 – FOTO DO MOMENTO EM QUE UMA AMOSTRA ENTRA EM IGNIÇÃO E AO LADO, O PÓ FORMADO AO FINAL DA COMBUSTÃO (SILVA, 2010)40
FIGURA 3.1 – FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DOS CATALISADORES PREPARADOS PELO MÉTODO DE COMBUSTÃO44
FIGURA 3.2 – EXEMPLO DE UM CROMATOGRAMA GERADO NA REFORMA A VAPOR DO METANO47
FIGURA 4.1 – MEDIDAS DA TEMPERATURA DE CHAMA UTILIZANDO COMO AGENTES COMBUSTÍVEIS ÁCIDO CÍTRICO, GLICINA E UREIA49
FIGURA 4.2 - CURVAS ATG DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM ÁCIDO CÍTRICO, GLICINA E UREIA52
FIGURA 4.3 - CURVAS DTG DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM ÁCIDO CÍTRICO, GLICINA E UREIA53
FIGURA 4.4 – CURVAS ATD DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM ÁCIDO CÍTRICO, GLICINA E UREIA53
FIGURA 4.5 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS ANTES DA CALCINAÇÃO SINTETIZADAS COM OS SEGUINTES AGENTES COMBUSTÍVEIS: ÁCIDO CÍTRICO (A), GLICINA (B) E UREIA (C)54
FIGURA 4.6 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA SINTETIZADA COM ÁCIDO CÍTRICO, CALCINADA NAS TEMPERATURAS DE 600, 800, 900 E 1000° C
FIGURA 4.7 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA SINTETIZADA COM GLICINA, CALCINADA NAS TEMPERATURAS DE 600, 700, 800 E 1000° C55
FIGURA 4.8 – DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA SINTETIZADA COM UREIA, CALCINADA NAS TEMPERATURAS DE 600, 700, 800, 900 E 1000° C
FIGURA 4.9 – DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA SINTETIZADA COM ÁCIDO CÍTRICO E

FIGURA 4.10 – DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA SINTETIZADA COM GLICINA E CALCINADA A 800° C57
FIGURA 4.11 – DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA SINTETIZADA COM UREIA E CALCINADA A
FIGURA 4.12 – DIFRATOGRAMA DO LANIO ₃ SINTETIZADO COM UREIA E CALCINADO A 900 C58
FIGURA 4.13 – PERFIS DE REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM O ÁCIDO CÍTRICO, GLICINA E UREIA
FIGURA 4.14 – DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA SINTETIZADA COM O ÁCIDO CÍTRICO (AC 1000) APÓS REDUÇÃO60
FIGURA 4.15 – DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA SINTETIZADA COM A GLICINA (GLI 800 APÓS REDUÇÃO60
FIGURA 4.16 – DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA SINTETIZADA COM A UREIA (UR 900) APÓS REDUÇÃO67
FIGURA 4.17 – CONVERSÃO DE METANO ENTRE 400 E 900° C DOS QUATRO CATALISADORES TESTADOS
FIGURA 4.18 – RAZÃO H ₂ /CO ENCONTRADA PARA OS QUATROS CATALISADORES TESTADOS68
FIGURA 4.19 – CONVERSÃO DE METANO NO TESTE DE ESTABILIDADE REALIZADO A 700º C POR 24 HORAS69
FIGURA 4.20 – RAZÃO H ₂ /CO NO TESTE DE ESTABILIDADE A 700° C70
FIGURA 4.21 – CURVAS ATG DOS TRÊS CATALISADORES APÓS USO NO TESTE DI ESTABILIDADE71
FIGURA 4.22 – DIFRATOGRAMA DO CATALISADOR SINTETIZADO COM GLICINA APÓS REDUÇÃO (A) E APÓS SER UTILIZADO NO TESTE DE ESTABILIDADE (B)71
- , · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 – DENSIDADE DE ENERGIA DO HIDROGÊNIO COMPARADA COM OUTRAS
FONTES ENERGÉTICAS (ALMEIDA, 2006)18
TABELA 2.2 - COMPARAÇÃO ENTRE OS CUSTOS DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO (PORTELA, 2007)23
TABELA 2.3 - COMPOSIÇÕES TÍPICAS DO GÁS NATURAL (PORTELA, 2007)24
TABELA 2.4 – DIFERENTES TIPOS DE COQUE PRESENTES EM UMA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR (QUITETE, 2012)30
TABELA 2.5 – EXEMPLOS DE PEROVSKITAS SINTETIZADAS PELO MÉTODO DE COMBUSTÃO41
TABELA 3.1 – REAGENTES E COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DE LaNi _{0,5} Nb _{0,5} O ₃ 43
TABELA 3.2 – REAGENTES UTILIZADOS E SUAS RESPECTIVAS VALÊNCIAS EQUIVALENTES44
TABELA 3.3 – TEMPO DE RETENÇÃO DOS COMPOSTOS ENVOLVIDOS NA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR
TABELA 4.1 – TEMPO DE IGNIÇÃO E TEMPERATURA MÁXIMA DE CHAMA PARA CADA AGENTE COMBUSTÍVEL50
TABELA 4.2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA EXPERIMENTAL DAS AMOSTRAS APÓS CALCINAÇÃO51
TABELA 4.3 – VALORES DA ÁREA BET PARA CADA UMA DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS 60
TABELA 4.4 – RESULTADOS DA ÁREA ESPECÍFICA BET ENCONTRADOS POR ALGUNS

<u>Sumário</u>

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO		13
CAPÍTU	ULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	HIDROGÊNIO	16
2.1	.1 Combustível e Vetor Energético	
2.1	.2 Produção de Hidrogênio	
2.2	REFORMA A VAPOR DO METANO	23
2.2	2.1 Processo Geral de Reforma a Vapor	25
2.2	2.2 Reação de Reforma a Vapor	27
2.2	2.3 Catalisadores	28
	2.2.3.1 Suportes	32
	2.2.3.2 Efeito SMSI	34
,	2.2.3.3 Efeito da Adição de Promotores	35
2.3	PEROVSKITAS	36
2.3	2.1 Estrutura	36
2.3	2.2 Atividade Catalítica	37
2.3	2.3 Métodos de Síntese	39
CAPÍTU	ULO 3 – METODOLOGIA	43
3.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	43
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	45
3.2	.1 Temperatura Máxima de Chama e Temperatura de Ignição	45
3.2	2.2 Fluorescência de Raios X (FRX)	45
3.2	2.3 Análise Termogravimétrica (ATG) e Termodiferencial (ATD)	45
3.2	.4 Difração de Raios X (DRX)	45
3.2	2.5 Área Superficial Específica BET	46
3.2	2.6 Redução à Temperatura Programada (TPR)	46
3.3	TESTE CATALÍTICO	46
CAPÍTU	ULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1	TEMPERATURA MÁXIMA DE CHAMA E TEMPO DE IGNIÇÃO	49
4.2	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	51
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMODIFERENCIAL	51
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	
4.5	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BET	
4.6	REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	
4.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) APÓS REDUÇÃO	
4.8	TESTE CATALÍTICO	
CAPÍTI	ULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	

APÊNDI	CE B	87
APÊNDI	CE A	83
REFERÉ	NCIAS	77
5.2	SUGESTÕES	76
5.1	CONCLUSÕES	74

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, em virtude da grande demanda energética e esgotamento de recursos nãorenováveis, a humanidade tem buscado novas alternativas para o suprimento de suas
necessidades energéticas. Além disso, há uma maior preocupação e conscientização
ambiental, devido aos problemas gerados por ações antropogênicas, como efeito estufa e
aumento do buraco na camada de ozônio.

Até 2040, o crescimento populacional e econômico levará a uma demanda energética maior, cerca de 30% a mais do que em 2010. O petróleo e outros combustíveis líquidos continuarão sendo a maior fonte de energia do mundo em 2040, atendendo a cerca de um terço da demanda (EXXON MOBIL). Por estes motivos, inúmeras pesquisas têm sido realizadas na busca de novas fontes de energia limpa, menor dependência de combustíveis fósseis e aprimoramento de processos e/ou materiais já existentes.

Uma alternativa que tem sido considerada como a fonte de energia do futuro é o hidrogênio, devido à sua disponibilidade, flexibilidade de produção, por não ser tóxico e apresentar um menor potencial poluidor. O hidrogênio é também uma das matérias-primas mais importantes da indústria química, sendo aplicado na síntese do metanol, da amônia e nos processos de refino do petróleo, tais como hidrocraqueamento e hidrotratamento. O hidrogênio pode ser utilizado como combustível para células a combustível, permitindo uma redução considerável nas emissões de NO_x, CO e CO₂.

Como o hidrogênio não é uma fonte primária de energia, este é obtido a partir de outras fontes, como combustíveis fósseis, água e derivados de biomassa. Hoje em dia, o hidrogênio é principalmente produzido a partir de combustíveis fósseis: 48% do gás natural, 30% do petróleo e 18% do carvão. Os 4% restantes são produzidos a partir da eletrólise da água. Há diversos processos de produção do hidrogênio, como:

- ♣ Reforma a vapor do gás natural;
- Oxidação parcial do gás natural;
- Gaseificação de carvão;
- Gaseificação de biomassa;
- Eletrólise da água;

A reforma a vapor é o principal processo industrial de conversão de gás natural e de outros hidrocarbonetos em gás de síntese, que é uma mistura de H₂ e CO, como mostra a reação 1.

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + 3 H_{2(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_{298 K} = 206 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

Posteriormente, o monóxido de carbono é convertido em mais hidrogênio e dióxido de carbono, de acordo com a reação de shift (reação 2).

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)} \qquad \Delta H^{o}_{298 \text{ K}} = -41 \text{ kJ/mol}$$
 (2)

A reforma a vapor do metano é altamente endotérmica, sendo necessárias elevadas temperaturas para que as reações possam ocorrer. No entanto, estas condições de reação levam à desativação do catalisador, devido à deposição de carbono em sua superfície. Neste processo, diversos tipos de catalisadores são empregados. Metais nobres possuem atividade catalítica elevada, alta seletividade para gás de síntese e alta estabilidade, porém são muito caros para o uso comercial. Já metais de transição, principalmente o níquel, são os mais amplamente utilizados como catalisadores para reforma a vapor do metano.

O níquel é o catalisador mais usado em escala industrial por ser extremamente barato e suficientemente ativo, contudo seu comportamento catalítico é afetado diretamente pela sua grande sensibilidade à deposição de carbono e sinterização, quando utilizado em suportes. Esses dois fenômenos podem ser minimizados ao utilizar perovskitas como precursores de catalisadores de Ni.

Perovskitas são óxidos com fórmula geral ABO₃, onde A é um geralmente ocupado por metais alcalinos ou alcalino-terrosos ou por terras raras. Este sítio A é responsável pela estabilidade térmica, enquanto o sítio B, ocupado por metais de transição, é responsável pelo desempenho catalítico. A atividade catalítica de perovskitas é principalmente determinada pelo metal que ocupa o sítio B. Dentre as perovskitas, o niquelato de lantânio (LaNiO₃) é o óxido mais empregado nas reações com metano (SILVA, 2010).

Este trabalho propõe o preparo e caracterização de LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O₃. A ideia de estudar o nióbio no sítio B das perovskitas é que suportes com este elemento são materiais redutíveis e possuem forte interação metal-suporte. Além disto, o Brasil é o maior produtor mundial de nióbio, sendo assim uma matéria-prima facilmente disponível e também por não ter nenhum trabalho com este tipo de perovskita na literatura.

O método de preparo do catalisador exerce grande influência sobre a distribuição dos sítios ativos, bem como sobre a resistência à sinterização nas altas temperaturas em que ele é empregado. Para este estudo, o método escolhido foi o de combustão que consiste em uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o óxido metálico desejado entre nitratos e agentes combustíveis.

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar perovskitas do tipo LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O₃ pelo método de combustão a partir de diferentes agentes combustíveis, como o ácido cítrico, glicina e ureia. E identificar se esta perovskita é um catalisador promissor para a reforma a vapor do metano com baixa formação de coque durante o processo.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diante do esgotamento de fontes não renováveis de energia e da maior preocupação ambiental, inúmeras pesquisas estão sendo realizadas em busca de novas alternativas energéticas em prol do desenvolvimento sustentável.

Atualmente já é possível observar as consequências de impactos ambientais, tais como efeito estufa e aumento do buraco na camada de ozônio, que são agravados pelo uso de recursos não renováveis, como os combustíveis fósseis. Dentre as consequências, podemos citar derretimento de calotas polares, aumento na temperatura média do planeta, maior incidência de fenômenos naturais (ciclones, tornados, chuvas), aumento nos casos de câncer de pele, maior incidência de raios ultravioletas, etc.

Por estes motivos, o ideal seria adequar fontes de energia cujo impacto ambiental fosse o mínimo possível com a crescente demanda mundial, permitindo reduzir a dependência mundial de combustíveis fósseis e consequentemente, a emissão dos gases do efeito estufa e da poluição atmosférica. E uma das alternativas é o hidrogênio, devido a sua disponibilidade, versatilidade de utilização, flexibilidade de produção, por não ser tóxico e não poluente, além de ser matéria-prima para diversos processos, na indústria química.

2.1 HIDROGÊNIO

O hidrogênio é o elemento mais simples, mais abundante e mais leve da Terra. É incolor, inodoro, não é tóxico e é catorze vezes mais leve que o ar. No nosso planeta, não existe o hidrogênio livre, está sempre associado a outros elementos e para ser obtido "puro", é necessário gastar energia na dissociação de uma fonte primária. Sendo assim, o hidrogênio não é uma fonte primária de energia e sim, uma fonte intermediária, por isso não deve ser referido como uma fonte energética, pois é apenas um vetor energético, isto é, uma moeda de troca (SANTOS, 2005).

Este elemento é uma das matérias-primas mais importantes para a síntese de produtos químicos, como o metanol, peróxido de hidrogênio e a amônia, e para diversos processos petroquímicos, como o hidrocraqueamento, hidrotratamento e dessulfurização. Na indústria metalúrgica, o hidrogênio é utilizado na remoção de oxigênio para evitar oxidação e corrosão de seus equipamentos e na indústria alimentícia, para a hidrogenação de óleos para fabricação

de margarinas e hidrogenação de ácidos ou aldeídos para produção de álcoois. Ainda serve como líquido refrigerante e combustível de máquinas à propulsão (PORTELA, 2007).

Além disso, é combustível para células a combustível, que geram como subproduto água e calor, sem emissão de NO_x e CO_x. Estas células a combustível podem ser móveis, sendo utilizadas em veículos, e estacionárias, fornecendo eletricidade para casas, empresas e hospitais. Também tem sido amplamente utilizadas por astronautas, já que fornecem electricidade, calor e água para beber (AL-AHMED et al., 2010).

2.1.1 Combustível e Vetor Energético

O hidrogênio tem a mais alta densidade de energia por unidade de peso comparativamente com qualquer outro combustível, uma vez que o hidrogênio é o elemento mais leve e não tem os pesados átomos do carbono. É por esta razão que o hidrogênio tem sido usado intensamente nos programas espaciais onde o peso é crucial. Especificamente, a quantidade de energia liberada durante a reação do hidrogênio é cerca de 2,5 vezes do poder de combustão de um hidrocarboneto, como gasolina, metano, propano, etc.

Assim, para satisfazer um consumo energético, a massa de hidrogênio necessária é aproximadamente um terço da massa de um hidrocarboneto. A alta energia contida no hidrogênio também implica que a energia de explosão do gás hidrogênio seja aproximadamente 2,5 vezes a dos hidrocarbonetos normais. Logo, para a mesma massa, as explosões do gás hidrogênio são mais destrutivas e mais rápidas (SANTOS, 2005).

O hidrogênio, em condições de pressão e temperatura normais, encontra-se no estado gasoso. Uma vez que o hidrogênio tem massa bastante reduzida, o seu valor energético por unidade de volume é também bastante reduzido, como pode ser visto na Tabela 2.1. Torna-se então necessário armazená-lo a elevadas pressões ou mantê- lo sob a forma líquida, para que seja possível armazenar uma quantidade significativa de hidrogênio por unidade de volume (ALMEIDA, 2006).

Tabela 2.1 – Densidade de energia do hidrogênio comparada com outras fontes energéticas (ALMEIDA, 2006).

Portador de Energia	Forma de Armazenamento	Densidade de Energia por Massa (kWh/kg)	Densidade de Energia por Volume (kWh/L)
	Gás (200 atm)	33,3	0,53
	Gás (300 atm)	33,3	0,75
Hidrogênio	Gás (800 atm)	33,3	2,92
	Líquido (-253° C)	33,3	2,36
	Hidretos Metálicos	0,58	3,18
	Gás (200 atm)	13,9	2,58
Gás Natural	Gás (300 atm)	13,9	3,38
	Líquido (-162° C)	13,9	5,8
GPL	Líquido	12,9	7,5
Metanol	Líquido	5,6	4,42
Gasolina	Líquido	12,7	8,76
Gasóleo	Líquido	11,6	9,7
	Bateria ácido-chumbo	0,05	0,1
Eletricidade	Bateria íons de lítio	0,25	0,05

2.1.2 Produção de Hidrogênio

Por não ser uma fonte primária de energia, o hidrogênio deve ser obtido a partir de outras fontes, como os combustíveis fósseis, a água ou até mesmo derivados de biomassa.

Atualmente a produção mundial de hidrogênio é fortemente dependente dos combustíveis fósseis, como pode ser visto na Figura 2.1. As principais fontes de hidrogênio são o gás natural, o carvão e o petróleo, porém como estes geram gases de efeito estufa,

tecnologias de captura e armazenamento de carbono após o processo de produção do hidrogênio devem ser utilizadas (AL-AHMED et al., 2010).

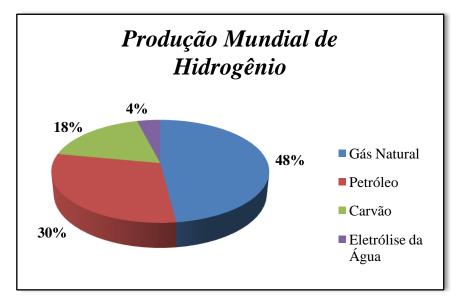


Figura 2.1 – Porcentagem da produção mundial de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis e da água.

Há diferentes processos para a produção do hidrogênio e cada um deles necessita de algum tipo de energia para o início do processo, seja em forma de calor, luz ou eletricidade. A escolha do processo depende da quantidade a ser produzida e do grau de pureza requerido. Dentre os variados processos, os mais relevantes são:

♣ Reforma a Vapor

Processo onde ocorre a reação entre o gás natural (ou outros hidrocarbonetos) e vapor a altas temperaturas gerando hidrogênio e monóxido de carbono, chamados de gás de síntese, reação 1. Caso não haja interesse em se produzir gás de síntese, mas somente hidrogênio, o monóxido de carbono é convertido em dióxido de carbono e hidrogênio, reação 2.

$$CH_{4 (g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + 3 H_{2 (g)} \qquad \Delta H^{\circ}_{298 K} = 206 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$
 $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ K}} = -41 \text{ kJ/mol}$ (2)

É economicamente viável obter hidrogênio a partir de diferentes hidrocarbonetos, como o metano (CH_4), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) e octano (C_8H_{18}).

Esta tecnologia é bastante utilizada pela indústria, sendo o metano o hidrocarboneto mais processado para a obtenção de hidrogênio, pois contém altas proporções de hidrogênio na sua constituição (SANTOS, 2005).

♣ Reforma com CO₂

A reforma do metano com CO₂ ou reforma seca é uma rota alternativa para a produção de gás síntese. Este processo é endotérmico e produz uma razão H₂/CO igual a 1, que é adequada à produção de compostos oxigenados e monóxido de carbono com alta pureza, como mostra a reação 3.

$$CH_{4 (g)} + CO_{2 (g)} \leftrightarrow 2 CO_{(g)} + 2 H_{2 (g)} \quad \Delta H^{\circ}_{298K} = 247 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

Do ponto de vista ambiental, a reforma com CO₂ é um processo interessante, pois consome gases responsáveis pelo efeito estufa, porém, estudos recentes mostraram que em um balanço global, a utilização da reforma com CO₂ não seria capaz de reduzir a quantidade de CO₂ a ponto de minimizar o aquecimento global do planeta.

Com tanto CO₂ como co-produto disponível de outros processos, a reforma com CO₂ se torna interessante ambientalmente. No entanto, há necessidade de purificar o CO₂, que é em geral impuro, para a sua utilização na reforma seca (VASCONCELOS, 2006).

Esta rota possui a desvantagem de desativar mais rapidamente os catalisadores seja por deposição de coque ou por sinterização, já que são necessárias altas temperaturas para atingir altas conversões, dada a natureza altamente endotérmica da reação (VAZZOLER, 2013).

Oxidação Parcial

Na oxidação parcial, a corrente de metano é misturada a corrente de oxigênio e depois seguem para o reator, onde será gerado o gás de síntese (CO + H₂), como se pode observar na reação 4. A oxidação parcial é uma reação exotérmica e sem catalisador ocorre em 1200-1500° C. Já a oxidação parcial catalítica é o mesmo processo só que com o uso de catalisadores, que permitem diminuir a temperatura de reação para cerca de 800-900° C (SOUZA, 2004).

$$CH_{4 (g)} + \frac{1}{2}O_{2 (g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + 2 H_{2 (g)} \quad \Delta H^{o}_{298 K} = -38 \text{ kJ/mol}$$
 (4)

A oxidação parcial catalítica gera gás de síntese com razão H₂/CO igual a 2, que é apropriada para a síntese de metanol e para a reação de Fischer-Tropsch. A seletividade para CO e H₂ aumenta com o aumento da temperatura de reação, principalmente acima de 727° C (DA SILVA, 2010).

Por ser exotérmica, a reação de oxidação parcial catalítica implica em um menor custo com utilidades, já que as temperaturas de reação são substancialmente menores, além de não necessitar de altas pressões. E a presença de O₂ reduz o depósito de carbono a altas temperaturas, aumentando assim o tempo de vida do catalisador. Outras vantagens são a rápida ignição e baixo tempo de resposta (VAZZOLER, 2013).

Como desvantagens, este tipo de reação tem a necessidade de plantas de produção de O₂ ou unidades de separação criogênica do ar, o que eleva os custos da planta. A utilização direta de ar acarretaria em equipamentos de maior volume devido à presença de nitrogênio. E a preocupação com a segurança, já que o manuseio errado pode vir a causar explosões e ainda o oxigênio pode causar deterioração/corrosão nas paredes do reator (VASCONCELOS, 2006).

Reforma Autotérmica

Consiste na combinação dos processos de oxidação parcial e de reforma a vapor, reações 1 e 4. O termo autotérmico se refere às reações exotérmicas e endotérmicas que ocorrem simultaneamente. Assim, o calor gerado pela oxidação parcial é utilizado pela reforma a vapor, otimizando os custos energéticos da unidade industrial. A grande vantagem está no fato de não necessitar de combustão interna de outros combustíveis para a geração de calor (VASCONCELOS, 2006).

Outra vantagem deste processo é a flexibilidade no ajuste da proporção de reagentes na alimentação (hidrocarboneto:vapor:ar), o que possibilita a obtenção de diferentes relações H₂:CO apenas variando a composição da alimentação, enquanto que as demais rotas fornecem relações H₂:CO específicas. Tal ação permite também minimizar a formação de coque, que é uma das principais causas de desativação do catalisador (PORTELA, 2007). Há outras formas de ajustar a razão H₂/CO, como o uso de baixa razão vapor/ C, reciclo de CO₂ e temperatura alta na saída (SOUZA, 2004).

Reforma com Membrana

É uma tecnologia nova que soluciona a questão das unidades de separação de ar, utilizando membranas cerâmicas não porosas que, em altas temperaturas (maiores que 700° C), conduzam tanto elétrons, quanto íons oxigênio (VASCONCELOS, 2006).

Neste processo ocorrem duas etapas, a separação do oxigênio (O₂) e as reações de formação do gás de síntese. O ar passa através de um lado da membrana enquanto o gás natural misturado a vapor passa por outro. O O₂ permeia através desta membrana que é um condutor misto (conduz íons, prótons ou elétrons), e chega ao leito de catalisadores onde passa o gás natural para produzir o gás de síntese, como mostra a Figura 2.2 (SOUZA, 2004).

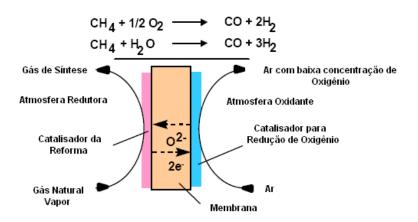


Figura 2.2 – Esquema de um reformador a membrana (VASCONCELOS, 2006).

Esta é uma rota interessante, pois reduz custos na produção de gás de síntese. No entanto, sua viabilidade econômica ainda está para ser comprovada.

Além dos processos citados anteriormente, o hidrogênio pode ser produzido também a partir de (PORTELA, 2007):

- ✓ gaseificação de biomassa;
- ✓ eletrólise da água;
- ✓ processo fotoeletroquímico;
- ✓ fermentação ou fotodecomposição de compostos orgânicos;
- ✓ fissão nuclear.

Contudo, algumas dessas tecnologias ou se encontram ainda em fase embrionária ou não produzem hidrogênio suficiente para cobrir seu custo, sendo incapazes de atender a demanda prevista. A Tabela 2.2 mostra uma comparação entre algumas tecnologias já consolidadas e seus custos.

Tabela 2.2 - Comparação entre os custos dos processos de produção de hidrogênio (PORTELA, 2007).

Processo Produtivo	Custo do hidrogênio (Euro/Kg)
Reforma do gás natural	0,55
Oxidação Parcial	0,98
Gaseificação do carvão	1,20
Gaseificação da biomassa	1,42
Eletrólise da água	1,31

2.2 <u>REFORMA A VAPOR DO METANO</u>

O gás natural é um combustível fóssil encontrado no subsolo por acumulação de gases que ocorre em rochas porosas, podendo estar associado ou não ao petróleo. Este gás é inodoro, incolor, inflamável e asfixiante, quando respirado em altas concentrações.

O gás natural é composto por hidrocarbonetos saturados, predominando o metano (em média de 80 a 90% na composição), etano (5 a 15%) e, em menores quantidades o propano e o butano. De acordo com as características e origens da jazida, pode haver outros componentes não-combustíveis (impurezas), sendo os mais comuns: vapor d'água, gás carbônico (CO₂), gás sulfídrico (H₂S), nitrogênio (N₂) e menos frequentemente e em quantidade menos significativa hélio (He), argônio (Ar) e mercaptanas (SOUZA, 2004).

A Tabela 2.3 mostra a composição do gás natural dependendo do campo de produção.

Tabela 2.3 - Composições típicas do gás natural (PORTELA, 2007).

Composição (%)	Gás Natural	
	Associado	Não Associado
Metano	76,0	92,0
Etano	12,0	3,7
Propano	7,0	1,3
Butano	3,0	0,2
Pentano	0,6	0,1
СО	-	-
CO ₂	0,7	1,3
O_2	-	-
H_2	-	-
N_2	0,7	1,4

Dependendo do local de onde é extraído, a composição química do gás natural varia consideravelmente, por exemplo o gás natural do Iraque apresenta altos teores de H_2S ($\approx 7\%$) e de hidrocarbonetos ($\approx 22\%$ de C_2 e $\approx 6,5\%$ de C_5), enquanto que o da Nova Zelândia possui cerca de 44% de CO_2 (DA SILVA, 2004). Os países com as maiores reservas de gás natural no mundo são Rússia, Irã, Catar e Arábia Saudita com 30,5%, 14,8%, 9,2% e 4,1% respectivamente. O Brasil fica na posição de 35° do ranking dos produtores de gás natural (SOUZA, 2004).

Como opção viável de matéria-prima e/ou fonte de energia, o gás natural oferece diversas vantagens, como (VASCONCELOS, 2006):

- ♣ É um combustível mais barato e tem grande quantidade disponível, maior ainda
 quando se pensa nos poços de gás não associado;
- ♣ Possui alto valor energético;
- ♣ É ambientalmente menos poluidor que outros derivados de fontes de energia nãorenováveis;
- ♣ Por estar no estado gasoso, em condições ambientes, possui uma eficiência na queima superior ao do óleo combustível, gasolina, álcool ou diesel;
- ♣ Possui uma relação hidrogênio/carbono alta;
- ♣ A eliminação de gases e partículas na combustão do gás natural é menor que aquela relativa à queima de óleos pesados, ocasionando uma redução na emissão de gases e partículas para a atmosfera.

♣ Ao contrário dos demais combustíveis fósseis, os seus principais contaminantes (compostos nitrogenados e sulfurados) podem ser removidos, antes da sua utilização.

O gás natural, frente aos combustíveis líquidos, possui algumas desvantagens por se apresentar no estado gasoso, como dificuldade no transporte, manuseio e armazenamento. Quando não há gasodutos existentes, o custo para a construção e utilização de longos gasodutos, conectando o sistema produtor aos pontos de consumo, encarece muito sua implementação (BERGAMASCHI, 2005).

Atualmente no Brasil, o gás natural é utilizado, principalmente, como combustível industrial (cerca de 80% do total), doméstico e automotivo e também como matéria-prima na indústria petroquímica. Embora o gás natural seja muito usado industrialmente, grande parte dele ainda é desperdiçada seja na queima nos flares (< 5%) ou reinjetada em poços, devido à ausência de gasodutos ou para maximizar a produção de petróleo (PORTELA, 2007).

O metano, maior constituinte do gás natural, possui uma relação H/C maior do que qualquer outro hidrocarboneto e por isso, é muito utilizado para produção do hidrogênio, principalmente pelo processo de reforma a vapor. O primeiro estudo detalhado sobre a reforma a vapor do metano foi publicado em 1924 (SILVA, 2010).

2.2.1 Processo Geral de Reforma a Vapor

O processo de reforma a vapor engloba várias etapas como as de purificação do gás natural, produção de gás de síntese e purificação do gás de interesse. Basicamente, o processo pode ser resumido pelo diagrama da Figura 2.3.

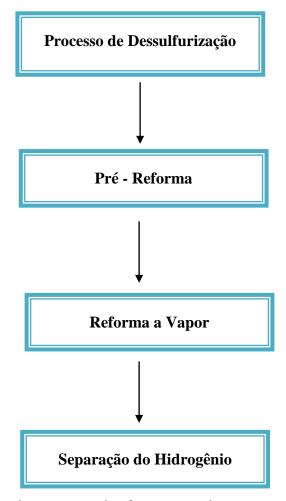


Figura 2.3 – Diagrama básico de um processo de reforma a vapor do metano.

Primeiramente, o gás natural passa por uma unidade de dessulfurização para retirar compostos de enxofre e assim, evitar a desativação do catalisador da pré-reforma, que em geral é de níquel. Enquanto isso, a água é bombeada para um trocador de calor, onde será aquecida até gerar vapor.

Em seguida, a alimentação já dessulfurizada é misturada com o vapor e ambos são enviados para o pré-reformador, onde os hidrocarbonetos de cadeias maiores do gás natural são convertidos a metano a cerca de 350-540° C.

O uso de pré-reformadores diminui a demanda de calor no reformador principal, reduzindo consequentemente o consumo de combustível, que pode chegar a uma economia de 9,2%. Além disso, a formação de coque no reformador é menor, já que todos os hidrocarbonetos foram convertidos a metano anteriormente (PORTELA, 2007).

A reforma a vapor consiste em duas etapas, a primeira é a reforma do metano (reação 1) e a segunda etapa é reação de shift (reação 2).

Na reação de reforma, o metano mais o vapor d'água produzem o gás de síntese (CO e H₂) a uma temperatura entre 750-900° C e pressão de 15-30 bar.

Na reação de shift, que também ocorre dentro do reformador principal, o monóxido de carbono produzido na primeira reação reage com vapor d'água para formar hidrogênio e dióxido de carbono. Este reator opera em alta temperatura (350° C) e posteriormente, em uma menor temperatura (200° C).

Por fim, a reação global de reforma a vapor do metano é representada abaixo pela reação 5 (GANGADHARAN, 2012).

$$CH_{4 (g)} + 2 H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{2 (g)} + 4 H_{2 (g)}$$
 (5)

Após o reator de shift, o próximo passo é separar o hidrogênio dos outros gases remanescentes, como a água, dióxido e monóxido de carbono. Os processos de separação existentes são (SIMPSON, 2007):

- ♣ Remoção do CO₂ por absorção com solvente, geralmente se utiliza o monoetanolamina (MEA) ou carbonato de potássio a quente;
- ♣ Purificação do H₂ por adsorção em peneiras moleculares (PSA Pressure Swing Adsorption) que operam em elevadas pressões.

2.2.2 <u>Reação de Reforma a Vapor</u>

Além das reações de reforma a vapor e de shift, podem ocorrer reações paralelas e indesejáveis como a reação de *Boudouard* (6), onde ocorre o desproporcionamento do CO, e a reação de decomposição direta do metano (7) entre outras. As reações seguintes representam reações de coqueamento, as quais causam a limitação do tempo de vida do catalisador (VASCONCELOS, 2006).

$$2 \text{ CO}_{(g)} \leftrightarrow \text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2 (g)}$$
 $\Delta \text{H}^{\circ}_{298 \text{ K}} = -172,4 \text{ kJ/mol}$ (6)
 $\text{CH}_{4 (g)} \leftrightarrow \text{C}_{(s)} + 2 \text{ H}_{2 (g)}$ $\Delta \text{H}^{\circ}_{298 \text{ K}} = 74,9 \text{ kJ/mol}$ (7)

A reação de Boudouard é exotérmica, favorecida a baixas temperaturas (abaixo de 700° C) e altas pressões, enquanto a decomposição do metano é endotérmica, favorecida a altas temperaturas (acima de 600° C) e baixas pressões (SILVA, 2010).

As reações de formação de coque podem ser reduzidas utilizando uma unidade de préreforma ou excesso de vapor na alimentação, ao invés de se usar uma relação de H₂O/CH₄ estequiométrica, usa-se em torno de 3 (PORTELA, 2007).

Além de favorecer a reação, quantidades crescentes de vapor permitem o aumento da transferência de calor no interior dos tubos do reformador. No entanto, como são utilizadas altas pressões, há uma tendência a reverter o equilíbrio, sendo necessária uma maior temperatura para estabelecê-lo novamente.

O reformador é composto por uma série de reatores multitubulares de leito fixo; o diâmetro externo dos tubos varia de 100-150 mm e o comprimento de 10-13 m. A temperatura dos reagentes na entrada do leito catalítico varia de 450-650° C e os produtos saem na temperatura de 800-950° C. Hoje, os reformadores tubulares possuem capacidade de até 300.000 N.m³.h⁻¹de H₂ ou gás de síntese (NETO, 2009).

2.2.3 Catalisadores

Para a reforma a vapor, os catalisadores com metais nobres possuem maior atividade cataítica, alta seletividade para o gás de síntese e longo prazo de estabilidade. No entanto, o alto custo inviabiliza seu uso comercial. Para substituir os metais nobres, são utilizados catalisadores a base de metais de transição, embora sejam mais sensíveis à desativação pela deposição de coque. A atividade desses metais obedece a seguinte ordem: Rh, Ru > Ir > Ni, Pt, Pd > Co > Fe, Cu (YIN, 2009).

Entre os citados anteriormente, os catalisadores à base de níquel são os mais usados industrialmente para reforma a vapor, por causa de sua disponibilidade, elevada atividade, propriedades redox e baixo custo. No entanto, os catalisadores de níquel sofrem desativação rapidamente, devido à deposição de carbono e sinterização em altas temperaturas.

O suporte do catalisador para esta reação deve ter uma estrutura porosa que permita uma alta taxa de permeação. O níquel pode estar suportado em Al₂O₃, MgO ou MgAl₂O₄, promovidos com CaO e/ou K₂O. A alumina é o suporte mais utilizado para a reforma a vapor em virtude de seu baixo custo e alta estabilidade térmica. Um ponto desfavorável quanto ao

uso da alumina como suporte é a formação do espinélio NiAl₂O₄ que pode acelerar a desativação do catalisador.

A maioria dos catalisadores quando submetidos a severas condições de operação, que é o caso da reforma a vapor do metano, inevitavelmente sofrerá o processo de desativação em algum momento de sua vida útil. Esse problema pode provocar diminuição da conversão e seletividade da reação principal, aumento da queda de pressão em reatores de leito fixo e instabilidade das condições de escoamento nos leitos fluidizados, má distribuição dos fluidos nos leitos fixos e perda de material nos leitos fluidizados (VASCONCELOS, 2006).

A desativação dos catalisadores de reforma a vapor ocorre devido à deposição de coque na superfície do catalisador, envenenamento ou sinterização do catalisador. As duas primeiras causas podem ser reversíveis, enquanto que a última geralmente é um processo irreversível (ALBERTON, 2006).

4 Coqueamento

O principal problema do processo de reforma a vapor é a formação de coque, que pode levar à perda de atividade catalítica pelo bloqueio dos poros do catalisador, recobrimento dos sítios ativos, colapso do suporte ou entupimento do leito catalítico (ALBERTON, 2006).

Coque é todo um conjunto de substâncias carbonadas de estruturas diversas que vão desde as altamente cristalinas (grafite) às praticamente amorfas, que se depositam sobre a superfície do catalisador. Tais depósitos podem ter origem catalítica ou pirolítica. O coque catalítico resulta da ação catalítica de certas superfícies, como as metálicas e as que possuem certos centros ativos ácidos, como os catalisadores de craqueamento (VASCONCELOS, 2006). O coque pirolítico se origina a partir da quebra térmica da molécula de metano em temperaturas acima de 600° C. A origem destes compostos ocorre por meio da adsorção em superfícies não catalíticas dos precursores formados na fase gasosa (MACEDO NETO, 2009).

Diferentes tipos de coque podem ser formados com diferentes morfologias. Os principais tipos que ocorrem na reação de reforma a vapor cuja fase metálica é o níquel, são classificados em goma, filamentoso (Whisker) ou pirolítico, como mostra a Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Diferentes tipos de coque presentes em uma reação de reforma a vapor (QUITETE, 2012).

Tipo de carbono	Fenômeno	Parâmetros críticos
Goma	Entupimento dos poros do catalisador. Progressiva desativação.	Baixa razão molar H_2O/C_nH_m e H_2/C_nH_m , presença de aromáticos, baixa temperatura (T < 500° C)
Filamentoso	Perda do metal ativo, aumento da perda de carga do reator.	Baixa razão molar H_2O/C_nH_m , ausência de H_2 , presença de aromáticos e olefinas, altas temperaturas $(T>450^{\circ}\ C)$, não afeta diretamente a atividade dos catalisadores.
Pirolítico	Craqueamento térmico dos hidrocarbonetos, deposição de precursores de coque no catalisador. Desativação e acréscimo da perda de carga do reator. Causa o encapsulamento do catalisador.	Alta temperatura (T > 600° C), tempo de residência, presença de olefinas, envenenamento por enxofre, baixa razão H ₂ O/C _n H _m , alta pressão, acidez do catalisador.

O coque filamentoso é o tipo mais comum na reação de reforma a vapor. Esse tipo de coque em geral não leva a perda de atividade do catalisador, mas sim a interrupção da operação, devido ao aumento da perda de carga no reator (QUITETE, 2012).

O carbono adsorve muitas vezes de forma reversível. Assim, o catalisador pode ser regenerado pelo uso de algum agente oxidante (como O₂, H₂O ou CO₂) ou aumentando a temperatura com o cuidado para não sinterizar o metal (ALBERTON, 2006).

A seguir se apresentam algumas formas de minimizar a formação de coque (MACEDO NETO, 2009).

- ✓ Controlar o tamanho de partícula, já que a formação de coque é favorecida em partículas maiores do que aquelas requeridas para a reforma;
- ✓ Acelerar a gaseificação das espécies carbonáceas;
- ✓ Utilizar metais em suportes de óxidos metálicos que possuam basicidade de Lewis, como os óxidos de terras raras que diminuem significativamente a formação de coque por meio do favorecimento da gaseificação do coque;
- ✓ Trabalhar com excesso de vapor de modo a favorecer a reação de gaseificação do carbono, a qual é favorável em temperaturas acima de 700° C.

Line Envenenamento

A desativação por envenenamento ocorre quando moléculas de veneno quimissorvem irreversivelmente nos sítios ativos. O veneno pode ser um reagente ou uma impureza presente na corrente de alimentação, como o arsênio, cloreto, metais alcalinos, fósforo, sílica, enxofre (ALBERTON, 2006).

O envenenamento de catalisadores é um dos maiores problemas industriais, pois muitas vezes existem impurezas nas alimentações tecnicamente e/ou economicamente impossíveis de serem removidas que podem ser adsorvidas de modo irreversível nos centros ativos, em competição com as espécies reagentes. Como consequência, há diminuição de sua atividade e o catalisador terá que ser substituído ao fim de um tempo muito curto, já que sua regeneração é no geral impraticável (VASCONCELOS, 2006).

♣ Sinterização

A sinterização é um processo de desativação que ocorre acima de 500° C, é acelerado pela presença de vapor de água e em geral, é cineticamente lento e irreversível. A sinterização provoca a diminuição da área superficial do catalisador seja por aglomeração de cristais e crescimento das partículas de metal depositadas sobre o suporte ou por diminuição do tamanho ou fechamento dos poros no interior da partícula de um catalisador.

Embora as condições pelas quais o catalisador seja exposto influenciem o processo, o fenômeno de sinterização é basicamente dominado pela temperatura.

Alberton (2006) comentou que a temperatura mínima de sinterização pode ser estimada a partir da temperatura de fusão do sólido, em Kelvin, pela equação 1:

$$\alpha = 0.3 \times Temp._{Fusão}$$
 (1)

Como a temperatura de fusão do níquel é 1726 K (1999° C), pela equação acima sabese que a sinterização do níquel começa a partir de 517 K (790° C) (ALBERTON, 2006).

Uma estratégia para evitar a sinterização é utilizar suportes com boa resistência mecânica e elevada estabilidade térmica, que também ajudam na remoção de coque. Os suportes básicos são os mais indicados, pois promovem a reação entre vapor e carbono (NETO, 2009).

Alguns autores afirmam que a deposição de coque é a principal responsável pela desativação para os catalisadores com suportes de características ácidas, já o efeito da sinterização predomina quando se utiliza suportes com características básicas (ALBERTON, 2006).

2.2.3.1 *Suportes*

Inicialmente, os suportes eram vistos apenas como uma matriz inerte, onde metal ativo ficava disperso. No entanto, atualmente, o suporte é de fundamental importância e cuidadosamente escolhido, já que é responsável pela melhoria das propriedades mecânicas, geométricas e químicas do catalisador (JOSUINKAS, 2012).

Certos tipos de suportes possuem uma interação maior com o metal, que podem alterar o comportamento catalítico do metal. Este efeito será abordado melhor posteriormente. É necessária muita cautela, pois assim como pode retardar a desativação do catalisador, uma escolha errada do suporte pode até acelerar este processo (GUARIDO, 2007).

Para a reforma a vapor do metano, é imprescindível que o suporte tenha boa resistência térmica e mecânica, grande volume de poros e baixa sinterização. Um suporte típico para a reforma é a alumina, já que possui alta estabilidade térmica, é inerte sob o ponto de vista catalítico e é mais barato (VASCONCELOS, 2006).

A seguir estão listados alguns suportes utilizados na reforma a vapor do metano (JOSUINKAS, 2012).

- ♣ A alumina (Al₂O₃) é o suporte tradicionalmente empregado na reforma a vapor do metano devido à sua maior viabilidade, elevada resistência térmica e mecânica e elevada área superficial, que permite obter maior dispersão da fase ativa. A alumina possui certa acidez que pode ainda conferir atividade catalítica.
- ♣ O óxido de cério ou céria (CeO₂) têm características básicas, excelente resistência térmica e propriedades redox. Funciona como um armazenador de oxigênio, além de conferir maior dispersão aos metais suportados.
- ♣ A sílica (SiO₂) possui estabilidade térmica e química e em condições ácidas, a sílica apresenta uma maior estabilidade se comparada com a alumina, que pode ter sua estrutura comprometida.
- ♣ O óxido de titânio (TiO₂) proporciona uma maior interação com a fase metálica quando comparado com a sílica e a alumina -, apresenta alta porosidade e elevada área específica. No entanto, seu custo é muito elevado.
- ♣ As zeólitas são alumino silicatos hidratados com alta cristalinidade, que possuem estrutura porosa uniforme e elevada área específica.

Um outro tipo de suporte também muito empregado na catálise é o pentóxido de nióbio ou nióbia (Nb₂O₅). Este óxido não ocorre no seu estado livre e os principais países produtores são o Brasil (60% da produção total), Canadá, Nigéria e Zaire (GUARIDO, 2007).

Materiais à base de nióbio tem sido bastante empregados em catálise heterogênea, exercendo diversas funções seja como catalisador, suporte ou promotor. Os compostos de nióbio têm algumas propriedades especiais, como elevada acidez, forte interação metal-suporte (SMSI) e propriedades redox (RODRIGUES, 2012).

Ko et al. (1984) estudaram catalisadores de níquel suportados em nióbia para as reações de hidrogenólise do etano e hidrogenação do monóxido de carbono. E concluíram que este sistema aumenta a atividade da reação de hidrogenação do CO.

Tanabe (1990) estudou o pentóxido de nióbio como suporte em vários catalisadores metálicos para diversas reações. Como exemplos, o autor utilizou Rh/Nb₂O₅ na reação de produção de hidrocarbonetos a partir de CO e H₂; Ni/Nb₂O₅ para formação de olefinas a partir de CO e H₂; Pd/Nb₂O₅ para a síntese de metil isobutil cetona a partir da acetona. E em todos

os casos, a nióbia obteve atividade/seletividade maior quando comparada com outros suportes.

Li et al. (2004) prepararam catalisadores de níquel e níquel-cobre ambos suportados em nióbia com o intuito de usá-los na reação de decomposição do metano e obter hidrogênio livre de monóxido de carbono. Os autores concluiram que a nióbia é um dos suportes mais eficazes para catalisadores de níquel na reação de decomposição do metano, além da sílica.

2.2.3.2 Efeito SMSI

O efeito SMSI (Strong Metal Suport Interaction) é atribuído à migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície metálica. A presença desse efeito altera as propriedades do catalisador em diversas reações. A interpretação deste fenômeno é ainda discutida na literatura por dois modelos principais: o efeito geométrico e o efeito eletrônico. O efeito geométrico explica este fenômeno pela diluição das partículas metálicas pelas espécies reduzidas do suporte, influenciando as reações pela sua sensibilidade à estrutura de partículas metálicas. Já o efeito eletrônico envolve a transferência de elétrons dos óxidos reduzidos para o metal, alterando assim a energia de adsorção das moléculas hidrocarbônicas.

Nehring e Dreyer, em 1960, foram os primeiros a observarem a presença deste efeito quando apresentaram uma competição entre as reações de desidrogenação versus as reações de hidrogenólise do cicloexano.

Esta interação metal-suporte ocorre sobre TiO₂ e também em óxidos redutíveis como V₂O₅, Nb₂O₅, MnO, La₂O₃, CeO₂ e ZrO₂ (GUARIDO, 2007).

Uchijima (1996) estudou a temperatura de redução do catalisador ródio suportado em Nb₂O₅. E constatou que espécies parcialmente reduzidas de NbO_x migravam para a superfície do Rh. Segundo o pesquisador, esta interação metal-suporte depende das condições de preparação, da razão atômica e da temperatura de calcinação, que já pode ser observada a partir de 700° C.

Hoffer et al. (1991) explicaram de onde se origina o efeito promotor da nióbia. A primeira característica seria a sua redutibilidade parcial que favorece a migração para a superfície metálica, pelo subóxido de nióbio móvel, que causa uma mudança significativa na quimissorção e na reatividade do metal. E a segunda característica é que a nióbia perde sua acidez de Brönsted e a maioria da acidez de Lewis quando aquecida a 500° C.

2.2.3.3 Efeito da Adição de Promotores

Os promotores são utilizados com o intuito de melhorar a dispersão metálica, minimizar a aglomeração de espécies metálicas e reduzir o depósito de carbono, de forma a incrementar o desempenho e a vida útil dos catalisadores.

A adição de promotores pode resultar em mudanças significativas de atividade e/ou seletividade dos catalisadores. Podem ocorrer interações promotor/suporte e promotor/fase ativa resultando em alterações na área específica bem como na interação metal/suporte e na seletividade. Essas possíveis interações podem inibir reações indesejáveis e conter a deposição de carbono na superfície do catalisador, aumentando assim o tempo de vida do mesmo e, consequentemente evitando a sua desativação (VASCONCELOS, 2006).

Os promotores mais usados são os óxidos de metais alcalinos, alcalinos-terrosos (como MgO, CaO, SrO, Na₂O e K₂O) e de terras raras (como o lantânio (La), cério (Ce) e ítrio (Y)). Ainda há relatos do efeito de supressão da formação de carbono pela adição de metais dos grupos 14-15, como o germânio (Ge), estanho (Sn), chumbo (Pb), arsênio (As), antimônio (Sb) e bismuto (Bi).

Deve-se ter muita atenção ao estudá-los em altas temperaturas, pois alguns óxidos metálicos podem se volatilizar em baixas temperaturas, como o MoO₃ (PF=795° C) e MnO₂ (PF=535° C). O mesmo cuidado se deve ter com os suportes, já que estes devem ser termicamente estáveis na temperatura de reação (QUITETE, 2012).

Parizotto et al. (2007) estudaram o efeito da adição de prata nos catalisadores de níquel suportados em alumina para o uso na reforma a vapor do metano e constataram que houve uma maior resistência à deposição de coque.

Maluf et al. (2009) adicionaram molibdênio (Mo) ao catalisador de níquel suportado em alumina e testaram na reação de reforma a vapor do metano. Os autores observaram que uma pequena quantidade de Mo além de diminuir a taxa de coqueamento, retarda o início do mesmo.

Lertwittayanon et al. (2010) utilizaram CaO e ZrO₂ como promotores para os catalisadores de níquel suportados em alumina com o intuito de melhorar a estabilidade dos catalisadores.

Quitete (2012), em sua tese, afirma que o emprego de óxidos de zircônio, lantânio, cério, ítrio e tungstênio possibilita o aumento da resistência à sinterização na seguinte ordem: Zr<Y<La<W<Ce, sendo que o tungstênio diminui a atividade do catalisador e aumenta a

resistência ao enxofre. E que o potássio melhora a redutibilidade dos catalisadores de reforma a vapor.

Por mais que o processo de reforma a vapor seja o procedimento mais utilizado para a produção de gás de síntese, este ainda apresenta certas limitações, como a reversibilidade de suas reações, condições severas de operação, resistência à difusão, formação de carbono e desativação do catalisador, baixas taxas de transferência de calor, grande gradiente de temperatura dentro do leito catalítico e a falta de uniformidade de temperatura dentro do reator (DEHKORDI, 2009).

Diante da rápida desativação de catalisadores à base de níquel devido à formação de coque e/ou à sinterização, pesquisas têm sido realizadas com o propósito de encontrar um catalisador com alta atividade catalítica e estabilidade térmica. Essas características são encontradas em perovskitas, que, além disso, produzem partículas do metal ativo muito pequenas e bem dispersas na superfície de um suporte, após redução (MORADI, 2012).

2.3 PEROVSKITAS

2.3.1 Estrutura

Perovskitas são óxidos cerâmicos mistos com estrutura química do tipo ABO₃, onde A é geralmente um metal alcalino terroso ou terras raras e B um metal de transição. Os sítios A são ocupados por cátions com maiores raios iônicos que têm número de coordenação 12, enquanto que nos sítios B estão os cátions com menores raios iônicos com número de coordenação 6.

A Figura 2.4 ilustra uma célula unitária de ABO₃, na qual o cátion A ocupa o centro do cubo, os cátions B se localizam nos vértices e os ânions oxigênio se centralizam nas arestas do cubo (AL-AHMED et al., 2010). O sítio A e os átomos de oxigênio formam uma conformação mais próxima da cúbica, enquanto que o sítio B está contido nos vazios octaédricos do empacotamento. Se os raios iônicos são r_A , r_B e r_O , o fator de tolerância t, onde $t = (r_{A+}r_O)/\sqrt{2} \ x \ (r_B + r_O)$, deve ficar dentro da faixa de 0.8 < t < 1.0, e $r_A > 0.090$ nm $r_B > 0.051$ nm para formar uma estrutura cristalina para a perovskita (TANAKA et al., 2001).

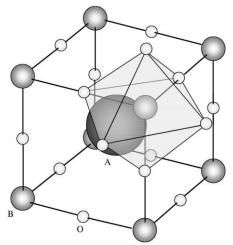


Figura 2.4 - Estrutura da perovskita ABO_3 : a bola preta é o sítio A, as bolas cinzas são os sítios B e as bolas brancas são os íons de oxigênio (TANAKA et al., 2001).

As perovskitas possuem estruturas bem definidas, sendo a cúbica a ideal. Entretanto, essas estruturas aparecem frequentemente distorcidas, principalmente para as simetrias 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.

Além da relação entre o tamanho dos raios iônicos de A e B, outra condição para formação da estrutura perovskita é a eletroneutralidade, em que a soma das cargas dos cátions deve ser igual à soma das cargas dos ânions oxigênio (SILVA, 2010).

2.3.2 Atividade Catalítica

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 (SILVA, 2010).

A estrutura de uma perovskita ABO_3 pode também ser apropriadamente modificada pela substituição parcial dos átomos dos sítios A e/ou B, passando a adquirir uma nova fórmula $A_{(1-x)}A_xB_{(1-y)}B_yO_3$, na qual x e y representam o grau de substituição dos sítios A e B, respectivamente. Em geral, o cátion A confere resistência térmica e estrutural ao catalisador, enquanto B é o responsável pela atividade catalítica. Entretanto, a substituição parcial do cátion A pode afetar fortemente a atividade catalítica de B, devido à estabilização de estados

de oxidação não usuais desse metal e devido à formação simultânea de defeitos estruturais. Além disso, a substituição parcial do cátion B pode modificar a atividade catalítica, ao passo que interfere diretamente no estado eletrônico do orbital *d*, na energia de estabilização do campo cristalino e na energia de ligação B-O.

A substituição parcial é uma ferramenta importantíssima para obtenção de materiais ativos, seletivos e estáveis para diversas aplicações, como a produção de gás de síntese (AL-AHMED et al., 2010).

Outra característica das perovskitas que pode afetar a atividade catalítica é a não-estequiometria delas, ou seja, a deficiência de cátions nos sítios A e/ou B e também oxigênio. Essa deficiência gera vacâncias que é uma das responsáveis pela mobilidade de oxigênio dentro da rede cristalina; assim, quanto mais vacâncias, maior é a mobilidade de oxigênio. Essas vacâncias iônicas afetam a atividade catalítica ao favorecer ou não a adsorção de reagentes da fase gasosa.

As perovskitas possuem os requisitos de estabilidade para as reações de reforma, no entanto só podem ser utilizadas como precursores catalíticos se forem submetidas a um processo de redução, onde são formadas espécies ativas sobre o devido suporte. No caso da perovskita hipotética ABO₃, após redução o metal B estaria bem disperso e estável sobre a matriz óxida AO_x (TONIOLO, 2010).

Muita atenção tem sido dada às perovskitas a base de lantânio (LaBO₃) onde B pode ser Co, Ni e Mn, devido à alta atividade e estabilidade térmica em reações de oxidação de hidrocarbonetos. Por também evitar a formação de carbono, as perovskitas já são consideradas excelentes suportes. O niquelato de lantânio (LaNiO₃) é um dos tipos de perovskitas mais estudados para a reação de reforma a vapor e oxidação parcial do metano.

Sauvet et al. (2004) testaram a perovskita do tipo $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ (x=0,1,0,2,0,3,0,4 e y=0,05,0,1) como material para anodo de célula a combustível de óxido sólido (SOFC). Os autores concluíram que esta perovskita possui certa atividade catalítica para a reação de reforma a vapor do metano, além de diminuir a deposição de coque no anodo.

Urasaki et al. (2005) estudaram a atividade catalítica e resistência à deposição de coque de catalisadores de níquel suportado em LaAlO₃, LaFeO₃, SrTiO₃, BaTiO₃, La_{0.4}Ba_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ} e compararam os resultados com os encontrados para o Ni/ α -Al₂O₃ na reação de reforma a vapor do metano. E concluíram que as mais altas atividades catalíticas são obtidas quando o níquel é suportado em LaAlO₃ ou SrTiO₃.

Caillot et al. (2007) estudaram catalisadores de rutênio (Ru) sobre La_{0,8}Sr_{0,2}CrO₃ como materiais para anodo de células a combustível de óxido sólido (SOFC). Foi observado que o

sistema Ru/ La_{0,8}Sr_{0,2}CrO₃ é muito ativo para a reforma a vapor do metano e pouca quantidade de carbono foi formada durante a reação.

Zeppieri et al. (2010) desenvolveram um trabalho cujo objetivo era dopar o zirconato de bário com metais nobres, como a platina, paládio e ródio. Diante dos resultados, os autores pesquisaram a perovskita BaRh_xZr_{1-x}O₃ na reação de reforma a vapor e concluíram que essa perovskita é uma alternativa válida como suporte de metais nobres, pois garante boa estabilidade térmica e atividade com um baixo custo.

He et al. (2012) sintetizaram e caracterizaram perovskitas do tipo $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0,1, 0,3, 0,5, 0,9) para serem utilizadas na reforma do metano e concluíram que esta perovskita é um material promissor para carrear oxigênio na reação de reforma.

2.3.3 <u>Métodos de Síntese</u>

O método de preparo do catalisador exerce grande influência sobre a distribuição dos sítios ativos, o grau de interação metal-suporte, bem como sobre a resistência à sinterização nas altas temperaturas em que ele é empregado (VASCONCELOS, 2006).

Há uma grande variedade de métodos químicos para a produção de óxidos do tipo perovskitas, tais como co-precipitação, método citrato, Pechini e combustão. Dentre eles, o método de combustão apresenta várias vantagens como baixo custo de processamento, simplicidade e alta taxa de produção (SILVA, 2013).

A base desta técnica de síntese deriva de conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, utilizando sais metálicos como reagentes oxidantes, e um combustível, como agente redutor (NEIVA, 2012).

Consiste em levar uma solução aquosa, contendo sais metálicos e um combustível orgânico, a temperaturas na faixa de 400-600° C. Os sais metálicos geralmente são nitratos, devido à sua boa solubilidade em água e baixa temperatura de fusão. A mistura aquosa entra em ebulição e em seguida, ocorre uma reação química exotérmica muito rápida e autosustentável, que resulta em um material em pó, geralmente com estrutura cristalina, dentro de um curto período de tempo. A grande quantidade de gases formados pode resultar na formação de chamas, que podem alcançar altas temperaturas, superiores a 1000° C.

Uma característica interessante desta técnica é que o calor necessário para conduzir a síntese é fornecido através da reação exotérmica que ocorre entre os reagentes, por esta razão a quantidade de calor que tem de ser fornecida por uma fonte externa é reduzida. É a combinação dos nitratos com o agente combustível que provoca a ignição da mistura, liberando o calor necessário para a síntese, como mostra a Figura 2.5. Deste modo, o processo de combustão não precisa ocorrer em altas temperaturas por um longo período de tempo, minimizando então o aparecimento de partículas sinterizadas.



Figura 2.5 – Foto do momento em que uma amostra entra em ignição e ao lado, o pó formado ao final da combustão (SILVA, 2010).

Um dos pontos importantes deste método é que os reagentes são misturados em água, com uma boa homogeneidade química, facilitando a reação quase instantânea entre os reagentes.

A síntese de combustão apresenta várias vantagens, tais como: obtenção de pós com tamanho de partícula nanométrica; elevada área superficial; alto grau de pureza; baixo custo das matérias-primas; processo de preparação é relativamente simples e rápido; obtêm- se pó fino com alta homogeneidade; além de ser um método barato, devido à economia de energia. Mas por outro lado, as reações envolvidas são bastante complexas. Seu mecanismo não é ainda bem compreendido, provavelmente devido ao tempo curto de síntese e aos diversos parâmetros que influenciam o processo (BIAMINO et al., 2004).

O combustível é um componente importante para a preparação de óxidos pelo método de combustão. Para a produção uniforme dos pós de óxidos com estequiometria controlada com precisão, reagentes como ureia e glicina são utilizados. Outros compostos orgânicos são amplamente estudados, como: alanina, asparagina, serina, metil-celulose de amônio, citrato de

amônio e tartarato de amônio. Há ainda trabalhos publicados sobre a combinação de combustíveis, como o ácido cítrico e ácido succínico; ácido cítrico e glicina, ureia, alanina, etc (ARUNA et al., 2008). No geral, um bom combustível deve reagir de forma não violenta, produzir gases não tóxicos e agir como um complexante para os íons do metal.

A temperatura da reação afeta diretamente o grau de cristalização do pó gerado; uma vez que, se a temperatura de cristalização não for alcançada, o pó precursor semi-decomposto obtido resultará em um material amorfo.

Certos parâmetros, como o tamanho do cristalito, a área superficial, a extensão e a natureza da aglomeração dos produtos são influenciados consideravelmente pela temperatura da chama gerada durante a combustão, que é dependente da natureza da relação nitrato/combustível (SILVA, 2008).

O método de combustão é uma técnica de preparo de catalisador muito utilizada na literatura, alguns exemplos são citados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Exemplos de perovskitas sintetizadas pelo método de combustão.

Autores	Tipo de Perovskitas	Agente Combustível	Objetivo do Estudo
Valderrama et al. (2005)	La _{1-x} Sr _x NiO ₃	Glicina	Reforma a Seco de Metano
Wang et al. (2006)	LaMO ₃ (M=Fe, Co, Ni)	Glicina	Decomposição de NH ₄ ClO ₄
Gallego et al. (2008)	LaNi _{1-y} B _y O ₃ (B=Mg, Co)	Glicina	Reforma a Seco de Metano
Chen et al. (2010)	LaMO ₃ (M = Ni, Co, Fe, Mn)	Ácido Cítrico e Etilenoglicol	Reforma Autotérmica de Etanol
Gallego et al. (2010)	LaNiO ₃	Glicina	Produção de H ₂ e Nanotubo de Carbono
Silva et al. (2011)	LaNi _{1-x} Co _x O ₃ (x = 0, 0,2 e 0,4)	Ureia	Oxidação Parcial de Metano
He et al. (2012)	La _{1-x} Sr _x FeO ₃	Glicina	Reforma de Metano
Silva et al. (2013)	LaNiO ₃	Ureia	Reforma de Etanol

Villoria et al. (2011) sintetizaram cobaltitas de lantânio (LaCoO₃) pelo método de coprecipitação, sol-gel e combustão,utilizando glicina como agente combustível. Os autores estudaram a influência do método de síntese na perovskita que foi usada para reforma oxidativa de diesel.

Silva et al. (2012a) prepararam cromitas de lantânio dopadas com estrôncio a partir de diferentes agentes combustíveis, ácido cítrico, alanina, etilenoglicol, glicina e ureia para observar a influência de cada um sobre o produto final desejado. Os autores perceberam que as amostras sintetizadas com a alanina, glicina e ureia apresentaram uma combustão mais completa e a sintetizada com etilenoglicol obteve uma combustão de menor intensidade, enquanto que a amostra com ácido cítrico nem teve combustão. Após outras análises, eles então concluíram que a amostra sintetizada com ureia apresentava melhor formação de fase, menor tamanho de cristalito e maior porosidade, devido à combustão mais lenta e maior produção de gases.

Pereñiguez et al. (2012) sintetizaram LaNiO₃ por diversos métodos, como o de combustão, hidrotérmico, spray pirólise e spray pirólise-combustão, um método combinado proposto pelos autores. O objetivo do trabalho era obter um bom precursor para reforma de metano com CO₂. Os autores observaram que as amostras de LaNiO₃ preparadas pelos métodos hidrotérmico e spray pirólise apresentavam propriedades mais favoráveis para a reforma do que aquela preparada pelo método de combustão. E explicaram que isso se deve à grande presença da fase NiO que induz a formação de partículas grandes de Ni° após a redução, diminuindo assim a sua atividade.

Silva et al. (2012b) prepararam cromitas e manganitas de lantânio dopadas com estrôncio para estudar a influência do agente combustível, no caso a glicina e a ureia, nos pós dopados e nos não-dopados também. Os autores constataram que a ureia é o propelente mais adequado para a síntese de perovskitas, uma vez que sua reação de combustão é mais lenta, com evolução de grande quantidade de gases, que resultam em partículas com apenas uma fase cristalina, menores cristalitos e maior porosidade. Já a combustão com glicina é mais violenta e incompleta, com grande quantidade de resíduos orgânicos e formação de fases secundárias até mesmo após a calcinação.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os reagentes e os agentes combustíveis, listados na Tabela 3.1, foram pesados na proporção adequada e adicionados em um cadinho de porcelana e, em seguida, aquecidos à 80° C sob agitação constante, até a formação de um gel. A mistura reacional foi então colocada em uma mufla, já previamente aquecida em 300° C, até a amostra sofrer ignição. Por fim, as amostras foram calcinadas em fluxo de ar na faixa de 600 a 1000° C por 6 horas. A Figura 3.1 mostra o fluxograma da síntese das amostras preparadas pelo método de combustão.

Tabela 3.1 – Reagentes e combustíveis utilizados para a síntese de LaNi_{0.5}Nb_{0.5}O₃.

Nome dos Reagentes	Fórmula Molecular	Fabricante	Pureza (%)
Nitrato de Lantânio	La(NO ₃) ₃ . 6 H ₂ O	Vetec	99%
Nitrato de Níquel	Ni(NO ₃) ₂ . 6 H ₂ O	Vetec	97%
Oxalato Amoniacal de Nióbio	NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)].(H ₂ O) _n	CBMM	*
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	Vetec	99,5%
Glicina	C ₂ H ₅ NO ₂	Vetec	98,5%
Ureia	(NH ₂) ₂ CO	Vetec	P.A.

^{*-} Não informado quando a amostra foi doada para este trabalho.

A proporção de combustível:oxidante escolhida para este trabalho foi de 2:1 e levou em consideração a teoria do propelente. A massa dos agentes combustíveis é obtida a partir da expressão $\sum n_i \times v_i = 0$, onde n_i é o número de mols dos nitratos e do combustível e v_i é o número de oxidação dos respectivos reagentes. A Tabela 3.2 mostra a valência equivalente de cada reagente utilizado na síntese, com o objetivo de calcular o número de moles e em seguida a massa dos agentes combustíveis escolhidos para este trabalho. Os cálculos e as massas tanto dos reagentes quanto dos agentes combustíveis estão no Apêndice A.

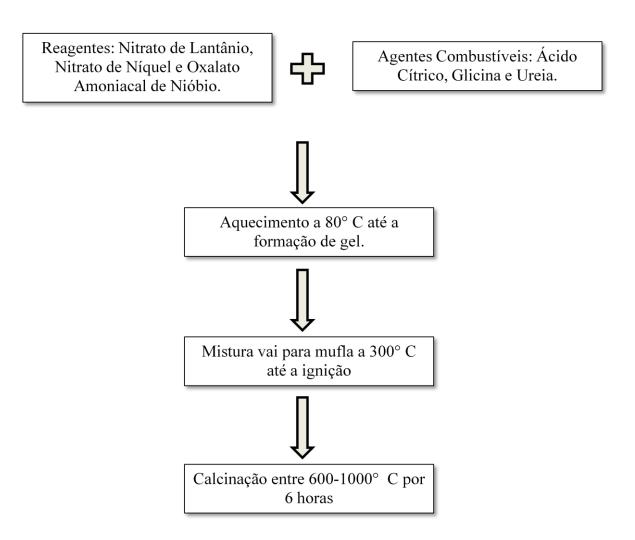


Figura 3.1 – Fluxograma da síntese dos catalisadores preparados pelo método de combustão.

Tabela 3.2 – Reagentes utilizados e suas respectivas valências equivalentes.

Reagentes	Valência Equivalente
La(NO ₃) ₃ . 6 H ₂ O	-15
Ni(NO ₃) ₂ . 6 H ₂ O	-10
NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)].(H ₂ O) _n	+ 4
$C_6H_8O_7$	+ 18
C ₂ H ₅ NO ₂	+ 9
(NH ₂) ₂ CO	+ 6

3.2 <u>CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES</u>

3.2.1 <u>Temperatura Máxima de Chama e Temperatura de Ignição</u>

Esses parâmetros foram obtidos na etapa de preparação dos catalisadores, através do monitoramento da variação da temperatura com o auxílio de um termopar. Assim, foi possível observar a temperatura máxima de chama que a amostra alcançou e o tempo necessário para início da reação de combustão.

3.2.2 <u>Fluorescência de Raios X (FRX)</u>

Para obter informações quanto à porcentagem de cada elemento nas amostras, foram realizadas análises de fluorescência de raios X, que foram feitas em um espectrômetro da marca *Rigaku*, modelo *Primini*.

3.2.3 Análise Termogravimétrica (ATG) e Termodiferencial (ATD)

As análises foram realizadas em uma termobalança da marca *TA*, modelo *SDT Q600*. As amostras foram submetidas a aquecimento até 1000° C a uma taxa de 5°C/min sob fluxo de 50 mL/min de ar sintético.

3.2.4 <u>Difração de Raios X (DRX)</u>

Para determinar as fases cristalinas e os parâmetros de rede dos catalisadores sintetizados, foi utilizada a difração de raios X (DRX). Cada amostra foi colocada numa pequena placa de vidro e analisada no difratômetro da marca *Rigaku MiniFlex II* com tubo de Cu e monocromador, com velocidade de 2°min⁻¹ e variação do ângulo de 10 a 90°.

3.2.5 <u>Área Superficial Específica BET</u>

A determinação das propriedades texturais dos catalisadores foi feita através da técnica de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a - 196° C. A amostra, previamente seca em estufa, foi submetida à pré-tratamento no próprio equipamento, que consiste no aquecimento sob vácuo até 300° C por 1 hora para a retirada de água adsorvida, processo chamado de desgaseificação. Após o pré-tratamento, a amostra foi pesada e seguiu para a seção de análise do equipamento, onde se iniciou a medida da área BET.

3.2.6 Redução à Temperatura Programada (TPR)

O aparato para análise consiste de um reator de quartzo acoplado a uma unidade dotada de forno com controle de temperatura, válvulas micrométricas para o controle da vazão do gás redutor, *i.e.*, 1,5% H₂/Ar, e detector de condutividade térmica (TCD).

Primeiramente foi feita uma etapa de pré-tratamento, onde a amostra foi seca pela passagem de fluxo de Ar a 150° C por 30 minutos. Depois, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e o fluxo trocado para uma mistura de 1,5% de H₂/Ar, onde os precursores óxidos começaram a ser reduzidos por aquecimento até 1000° C e a quantidade de hidrogênio consumida foi monitorada por detector de condutividade térmica.

3.3 <u>TESTE CATALÍTICO</u>

Nesta etapa foram avaliadas as atividades dos três catalisadores na reforma a vapor do metano. Em um micro-reator tubular de leito fixo, 50 mg do catalisador foram reduzidos com H_2 e N_2 com vazão de 15 mL/min e 60 mL/min, respectivamente, até 1000° C por 2 horas. Após a redução, uma corrente de 100 mL/min de 10% CH₄/He e vapor d'água, adicionado por meio de um saturador com temperatura igual a 43,7° C , com proporção de H_2O :CH₄ igual a 1:1, foi inserida no reator para dar início à reação de reforma a vapor do metano.

Para a realização dos testes catalíticos entre 400 e 900° C, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 10° C/min até a temperatura desejada e após 40 min. de estabilização, os dados eram coletados.

Os gases envolvidos na reação foram analisados em um cromatógrafo a gás *Shimadzu GC-2014* utilizando os detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID), que é acoplado a um metanador. Com estes detectores ligados em série, foi utilizada a coluna *Carboxen 1010*.

Em seguida, foram gerados cromatogramas, exemplo na Figura 3.2, cujos picos foram identificados pelo seu tempo de retenção, como mostra a Tabela 3.3, e medidos com o intuito de quantificar os gases envolvidos, como CH₄, H₂, CO e CO₂. Em posse desses resultados, foi possível calcular a conversão do metano e razão H₂/CO no gás de síntese produzido.

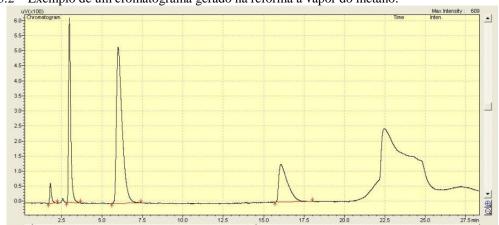


Figura 3.2 – Exemplo de um cromatograma gerado na reforma a vapor do metano.

Tabela 3.3 – Tempo de retenção dos compostos envolvidos na reação de reforma a vapor.

Composto	Tempo de Retenção (minutos)
H_2	1,75 – 2
СО	3
CH ₄	6-7
CO_2	17
H ₂ O	22

Para realizar uma comparação nos testes catalíticos, foi sintetizada a perovskita LaNiO₃ a partir do agente combustível que apresentou o melhor desempenho. Dessa forma, é possível verificar se há vantagem em dopar o niquelato de lantânio com nióbio ou não para a reação de reforma a vapor de metano.

Após a análise dos dados de conversão contra temperatura, uma temperatura foi selecionada para o teste de estabilidade, onde o catalisador permanece na dada temperatura por 24 horas. O objetivo desse teste é conhecer melhor a desativação dos catalisadores.

Depois de utilizados no teste de estabilidade, os catalisadores foram analisados por termogravimetria com o intuito de se obter informações quanto ao grau de deposição de coque.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 TEMPERATURA MÁXIMA DE CHAMA E TEMPO DE IGNIÇÃO

Com o objetivo de determinar a temperatura máxima de chama e o tempo de ignição relacionados às reações de combustão, foi feito, através de um termopar inserido no meio reacional, o acompanhamento da temperatura do sistema de combustão em função do tempo de reação. A Figura 4.1 mostra o comportamento da temperatura da amostra com o passar do tempo, utilizando diferentes combustíveis.

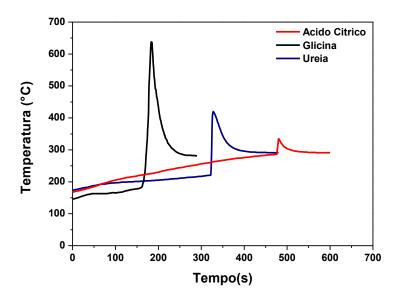


Figura 4.1 – Medidas da temperatura de chama utilizando como agentes combustíveis ácido cítrico, glicina e ureia.

Como pode ser visto pela Figura 4.1 e Tabela 4.1, a amostra sintetizada com ácido cítrico apresentou um maior tempo de ignição e a menor temperatura máxima de chama, sugerindo uma combustão incompleta, já que não houve energia suficiente para transformar os reagentes completamente. O material final fica com grande quantidade de resíduo orgânico, devido à combustão incompleta, que pode ser explicada por seu baixo calor de combustão.

A amostra com glicina apresentou a mais elevada temperatura máxima de chama e menor tempo de ignição, o que favorece a formação de estados aglomerados e grande quantidade de resíduos orgânicos, consequentemente má formação de fase. Essa combustão violenta que ocorre com a glicina pode ser explicada por seu elevado valor de calor de combustão.

Já a amostra com ureia apresentou temperatura máxima de chama e tempo de ignição intermediários ao comparar com as outras duas amostras, perfil típico de uma amostra com combustão completa. Como sua ignição não se deu de forma violenta e permitiu uma maior formação de gases, o material final apresenta boa cristalinidade, alta porosidade e menos resíduo orgânico. A observação acima é corroborada pelo valor do calor de combustão deste agente combustível. Como não é um valor elevado, sua combustão não é violenta e consequentemente, não alcança elevadas temperaturas de chama.

Essas discussões quanto à geração de resíduos orgânicos e combustão completa ou não serão confirmadas com a análise termogravimétrica.

Tabela 4.1 – Tempo de ignição e temperatura máxima de chama para cada agente combustível.

Agente Combustível	Tempo de Ignição (segundos)	Temperatura Máxima de Chama (°C)	Calor de Combustão (KJ/g)
Ácido Cítrico	476	335	9,3
Glicina	160	638	13,0
Ureia	322	420	10,5

Silva et al. (2012a) avaliaram a síntese de cromitas de lantânio dopadas com estrôncio pelo método de combustão a partir de cinco agentes combustíveis: ácido cítrico, alanina, etilenoglicol, glicina e ureia. As amostras sintetizadas com ácido cítrico tiveram um pequeno e lento aumento de temperatura, sem combustão visível, em virtude possivelmente do seu baixo calor de combustão. Ao analisarem as amostras com ureia, observaram que o tempo de ignição é grande e a temperatura máxima de chama foi alcançada em 471° C, temperatura próxima encontrada neste trabalho.

Em outro trabalho, Silva et al. (2012b) estudaram a síntese de cromitas e manganitas de lantânio dopadas com estrôncio pelo método de combustão a partir da glicina e ureia, como agentes combustíveis. E observaram que as perovskitas formadas com a ureia apresentaram um maior tempo de ignição e menor temperatura máxima de chama, quando comparado com as formadas com a glicina. Os autores concluíram que o processo de combustão com a glicina não é completo, pois este é mais violento e rápido, gerando uma grande quantidade de resíduo orgânico e estruturas agregadas. A elevada temperatura máxima de chama da amostra com glicina é devido ao seu alto calor de combustão. Já as amostras sintetizadas a partir da ureia,

obtiveram condições (temperatura máxima de chama ideal num dado intervalo de tempo) para sua combustão completa.

4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A análise de fluorescência de raios X (FRX) permite saber a quantidade de cada elemento em uma amostra. Na Tabela 4.2, encontram-se os resultados para cada uma das três amostras.

Tabela 4.2 – Composição química experimental das amostras após calcinação.

Amostra /	Composição Experimental (%)			Composição	
Porcentagem em peso	Ácido Cítrico 1000° C	Glicina 800° C	Ureia 900° C	Teórica (%)	
La	47,83	49,33	48,78	52,87	
Ni	11,64	11,56	11,60	11,17	
Nb	20,34	19,18	19,60	17,68	

Observa-se que a composição experimental das três amostras é próxima ao valor teórico. Em relação à composição nominal, o lantânio foi quem apresentou maior desvio, entre 3,64 e 5,04%. Quanto ao níquel, o desvio foi menor que 1% em todas as amostras, já o nióbio apresentou um desvio entre 1,50 e 2,66% comparado com a composição teórica. Tais diferenças podem estar associadas a erros ocorridos durante a preparação e/ou ao erro do equipamento.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMODIFERENCIAL

A Figura 4.2 mostra a perda de massa para as amostras sintetizadas com cada agente combustível, antes da calcinação, enquanto que as Figuras 4.3 e 4.4 são resultados das análises termogravimétrica diferencial e termodiferencial das três amostras estudadas.

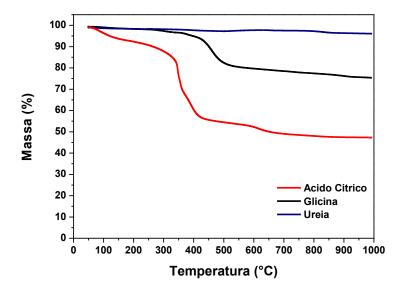


Figura 4.2 - Curvas ATG das amostras sintetizadas com ácido cítrico, glicina e ureia.

Nota-se que as três curvas de ATG são bem distintas, enquanto a amostra com ácido cítrico perde aproximadamente 50% de sua massa, já a amostra com ureia perde menos de 5%.

Na curva do ácido cítrico, a primeira etapa de decomposição é observada até 300° C aproximadamente, que é atribuída à perda de água e voláteis da amostra. A segunda etapa, entre 300 e 650° C, pode ser oriunda da decomposição dos resíduos orgânicos que não foram queimados totalmente durante a síntese. Na curva da glicina, há apenas uma etapa de decomposição que está entre 400 e 500° C, que se atribui à decomposição de resíduos orgânicos, com perda de aproximadamente 25% de sua massa. Já na curva da ureia, praticamente não há perda de massa significativa.

Silva et al. (2012a) obtiveram resultados semelhantes. Os autores mostraram que suas amostras sintetizadas com ureia apresentaram pouca perda de massa (4%), que relacionaram com a mínima formação de resíduos orgânicos. Já as amostras com ácido cítrico, devido à ausência de ignição e grande quantidade de resíduos orgânicos, tiveram 72% de perda de massa.

As curvas de DTG da Figura 4.3 corroboram o que as curvas ATG mostraram anteriormente. A amostra com ácido cítrico apresentou uma maior perda de massa a 350° C aproximadamente e uma menor perda em seguida. Já o material com a glicina apresentou a maior perda de massa a 450° C, enquanto com a ureia não se observa nenhum pico significativo de decomposição.

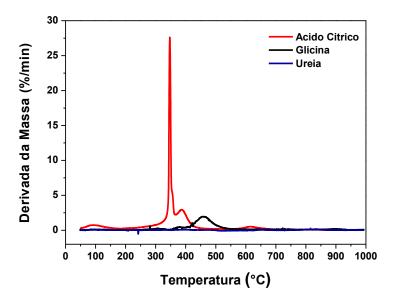


Figura 4.3 - Curvas DTG das amostras sintetizadas com ácido cítrico, glicina e ureia.

Na Figura 4.4 a curva de análise termodiferencial da amostra preparada com ácido cítrico mostra três picos exotérmicos. Dois deles estão na faixa compreendida entre 300 e 500° C, o terceiro está cerca de 600° C. Na curva da amostra com glicina aparecem dois pequenos picos exotérmicos, um após o outro, entre 350 e 500° C, enquanto que a amostra sintetizada com ureia não tem picos definidos.

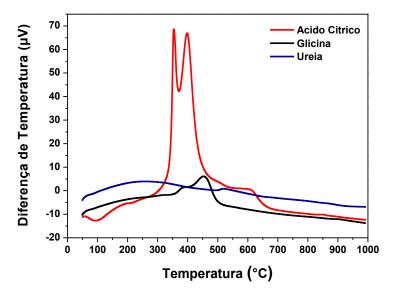


Figura 4.4 – Curvas ATD das amostras sintetizadas com ácido cítrico, glicina e ureia.

4.4 <u>DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)</u>

A partir dos difratogramas das amostras não calcinadas, apresentados na Figura 4.5, é possível observar que apenas a amostra sintetizada com a ureia foi capaz de formar um produto com fase cristalina. Já as amostras com ácido cítrico e glicina apresentaram difratogramas sem picos definidos.

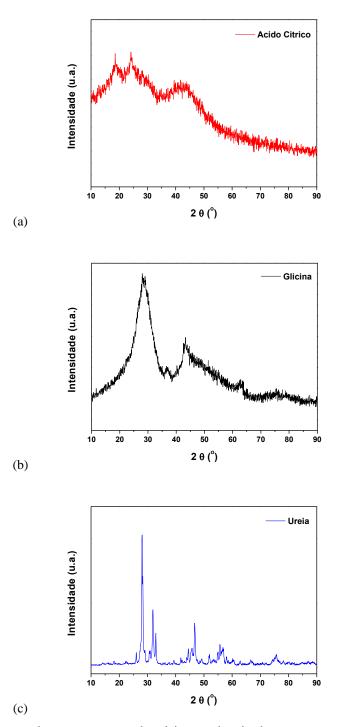


Figura 4.5 – Difratogramas das amostras antes da calcinação sintetizadas com os seguintes agentes combustíveis: ácido cítrico (a), glicina (b) e ureia (c).

Todas as amostras foram calcinadas em diversas temperaturas, na faixa de 600 a 1000° C, com o intuito de se obter a menor temperatura de calcinação que permita a formação de uma amostra cristalina. A Figura 4.6 mostra que, utilizando o ácido cítrico como agente combustível, apenas a 1000° C obtêm-se uma fase cristalina bem definida.

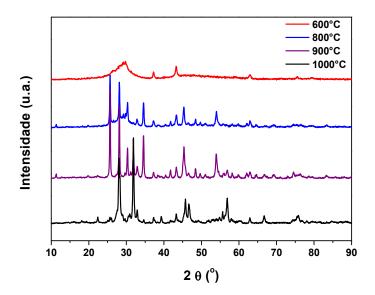


Figura 4.6 – Difratogramas da amostra sintetizada com ácido cítrico, calcinada nas temperaturas de 600, 800, 900 e 1000° C.

A Figura 4.7 mostra os difratogramas para as amostras sintetizadas com a glicina, indicando que a menor temperatura de calcinação que forma fase cristalina é a de 800° C.

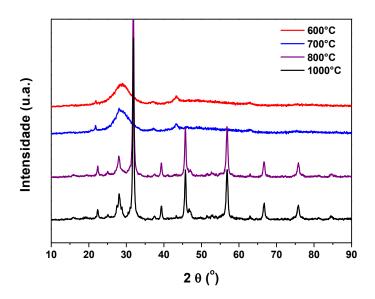


Figura 4.7 – Difratogramas da amostra sintetizada com glicina, calcinada nas temperaturas de 600, 700, 800 e 1000° C.

Já a Figura 4.8 mostra que na temperatura de 900° C, a amostra sintetizada com a ureia já forma fase cristalina.

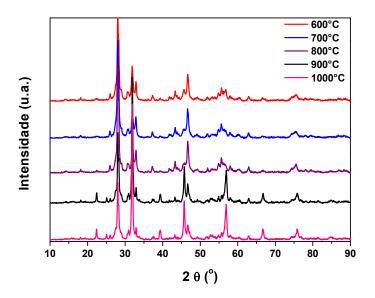


Figura 4.8 – Difratograma da amostra sintetizada com ureia, calcinada nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000° C.

Sendo assim, as temperaturas mínimas de calcinação para as amostras sintetizadas com ácido cítrico, glicina e ureia foram, respectivamente, 1000, 800 e 900° C, para uma boa formação de fase cristalina. De acordo com essas temperaturas, as seguintes nomenclaturas foram adotadas: AC 1000, GLI 800 e UR 900.

Sabendo a temperatura mínima de calcinação para cada amostra, o próximo passo foi identificar quais compostos estão presentes. Foram realizadas análises qualitativas para cada uma das três amostras a partir de seus respectivos difratogramas (Figuras 4.9 a 4.11).

Em nenhum dos difratogramas, a perovskita LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O₃ foi identificada, porque não há ficha cristalográfica para este composto.

As amostras sintetizadas com o ácido cítrico e calcinadas a 1000° C, têm em sua composição o NiO (ficha JCPDS 47-1049), Ni₂O₃ (ficha JCPDS 14-0481), La₃NbO₇ (ficha JCPDS 36-0671) e La_{0.33}NbO₃ (ficha JCPDS 36-0126), como mostra a Figura 4.9.

.

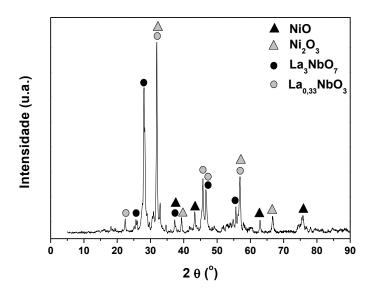


Figura 4.9 – Difratograma da amostra sintetizada com ácido cítrico e calcinada a 1000º C.

Já as amostras sintetizadas com a glicina e calcinadas a 800° C, têm em sua composição o Ni₂O₃ (ficha JCPDS 14-0481) e La_{0,33}NbO₃ (ficha JCPDS 36-0126), como mostra a Figura 4.10.

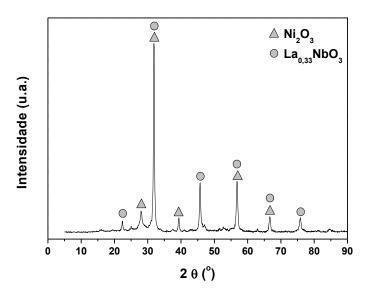


Figura 4.10 – Difratograma da amostra sintetizada com glicina e calcinada a 800° C.

E as amostras sintetizadas com a ureia e calcinadas a 900° C têm em sua composição o Ni_2O_3 (ficha JCPDS 14-0481), La_2NiO_4 (ficha JCPDS 34-0984) e $La_{0,33}NbO_3$ (ficha JCPDS 36-0126), como mostra a Figura 4.11.

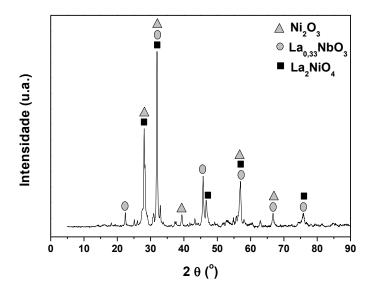


Figura 4.11 – Difratograma da amostra sintetizada com ureia e calcinada a 900° C.

Para uma comparação final dos resultados, foi sintetizada a perovskita LaNiO₃ utilizando a ureia como agente combustível, já que essa proporcionou uma combustão completa, e calcinada a 900° C. A Figura 4.12 mostra o difratograma do niquelato de lantânio.

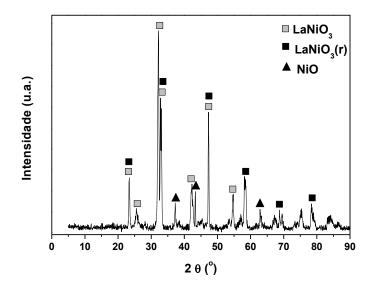


Figura 4.12 – Difratograma do LaNiO₃ sintetizado com ureia e calcinado a 900° C.

A Figura 4.12 indica a presença da fase principal, LaNiO₃ (fichas JCPDS 12-0751 e 33-0711, sendo a última romboédrica) e como fase secundária, o NiO (ficha JCPDS 47-1049).

Valderrama et al. (2005) estudaram a perovskita $La_{1-x}Sr_xNiO_3$, que foi sintetizada a partir da glicina pelo método de combustão, para reforma seca do metano. A perovskita com x = 0 foi calcinada a 700, 800 e 900° C e as análises de DRX mostraram que, nos três casos, só aparecem os picos característicos do LaNiO₃.

Wang et al. (2006) prepararam pelo método de combustão as perovskitas LaFeO₃, LaNiO₃ e LaCoO₃,utilizando a glicina como propelente. Pelas análises de DRX, somente apareceram os picos correspondentes a cada perovskita analisada.

Gallego et al. (2008) sintetizaram LaNiO₃, LaNi_{1-x}Mg_xO₃ e LaNi_{1-x}Co_xO₃ através do método de combustão usando a glicina como promotor de ignição. Depois da calcinação realizada a 700° C, o difratograma do LaNiO₃ continha apenas os picos característicos dessa perovskita.

Chen et al.(2010) prepararam perovskitas do tipo LaMO₃ (M = Ni, Co, Fe, Mn) pelo método de combustão utilizando como agentes combustíveis o ácido cítrico e etilenoglicol. Após ser calcinado a 700° C por 6 h, o niquelato de lantânio apresentou apenas os seus picos característicos.

Silva et al. (2011) estudaram perovskitas do tipo LaNi_{1-x}Co_xO₃ (x= 0, 0,2 e 0,4) sintetizadas pelo método de combustão, cujo agente combustível utilizado foi a ureia. A amostra com LaNiO₃ não-dopado apresentou em seu difratograma apenas picos dessa mesma perovskita, já as amostras dopadas apresentaram também picos de NiO e La(OH)₃.

Pereñiguez et al. (2012) sintetizaram LaNiO₃ pelos métodos hidrotérmico, combustão (ácido cítrico como agente combustível), spray pirólise e spray pirólise -combustão. A perovskita sintetizada pelo método de combustão e calcinada a 600° C foi a única que apresentou picos de La₂NiO₄ e de NiO, além daqueles característicos do niquelato de lantânio.

4.5 <u>ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BET</u>

A Tabela 4.3 apresenta os valores da área específica para as amostras calcinadas. Os valores obtidos para as três amostras são muito baixos, menores que 10 m²/g. Esses resultados estão coerentes, já que as perovskitas em geral não possuem elevada área superficial, em função da alta temperatura de calcinação que é empregada. Analisando outros trabalhos na literatura, é possível perceber essa característica das perovskitas.

Tabela 4.3 – Valores da área BET para cada uma das amostras sintetizadas.

Amostra	Área BET (m²/g)
AC 1000	3,3
GLI 800	3,0
UR 900	2,2

Valderrama et al. (2005) estudaram a dopagem de estrôncio na perovskita LaNiO₃, que foi preparada pelo método de combustão, e observaram como a área superficial BET muda de acordo com a temperatura de calcinação. Os autores verificaram que a área específica de seus catalisadores diminui com o aumento da temperatura de calcinação e explicaram que isso se deve à sinterização dos sólidos quando expostos a altas temperaturas.

Gallego et al. (2008) estudaram a dopagem de magnésio e cobalto em LaNiO₃, sintetizado pelo método de combustão. Silva et al. (2011) analisaram a área superficial BET de três amostras, uma perovskita LaNiO₃ não-dopada e duas dopadas com cobalto. Os resultados encontrados pelos autores citados acima estão na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Resultados da área específica BET encontrados por alguns autores. Temp. de				
Autores	Amostras	Calcinação (° C)	Áreas BET (m²/g)	
	LANG	700°	8,3	
	LaNiO ₃	800°	4,8	
		900°	3,4	
		700°	8,5	
Valderrama et al. (2005)	$La_{0,9}Sr_{0,1}NiO_3$	800°	4,8	
valuerrama et al. (2003)		900°	2,9	
	$La_{0,8}Sr_{0,2}NiO_3$	900°	3,2	
	$La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$	900°	3,3	
	$La_{0,6}Sr_{0,4}NiO_3$	900°	3,1	
	Ni (5%)/La ₂ O ₃	700°	22,0	
	LaNiO _{3-δ}		11,0	
	$LaNi_{0,98}Mg_{0,02}O_{3\text{-}\delta}$		12,3	
	$LaNi_{0,9}Mg_{0,1}O_{3\text{-}\delta}$		10,6	
Gallego et al. (2008)	$LaNi_{0,9}Co_{0,1}O_{3-\delta}$	700°	10,2	
	LaNi _{0,5} Co _{0,5} O _{3-δ}		10,3	
	$LaNi_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$		11,0	
	LaCoO _{3-δ}		10,6	
	LaNiO ₃		11,2	
Silva et al. (2011)	$LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_{3} \\$	LaNi _{0,8} Co _{0,2} O ₃ 750°		
	LaNi _{0,6} Co _{0,4} O ₃		5,4	
	$La_{0,9}Sr_{0,1}FeO_3$		4,7	
He et al. (2012)	$La_{0,7}Sr_{0,3}FeO_3$	900°	5,2	
110 00 411 (2012)	$La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_3$		6,3	
	$La_{0,1}Sr_{0,9}FeO_3$		5,0	

4.6 <u>REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)</u>

Esta análise é de grande importância, pois indica em que temperatura se deve reduzir o catalisador para que este esteja na forma ativa (Ni metálico) para ser utilizado nas reações. A Figura 4.13 mostra os perfis de redução para as amostras sintetizadas com ácido cítrico, glicina e ureia.

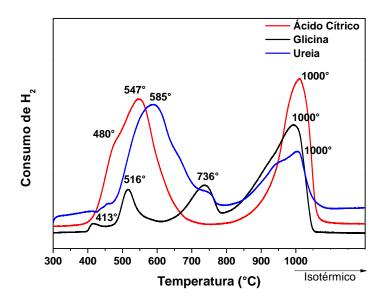


Figura 4.13 – Perfis de redução à temperatura programada das amostras sintetizadas com o ácido cítrico, glicina e ureia.

Os picos a 480° C do ácido cítrico e a 413° C da glicina podem estar associados à redução das espécies Ni^{3+} a Ni^{2+} , gerando, por exemplo, $\mathrm{La_2Ni_2O_5}$, NiO e/ou $\mathrm{La_2NiO_4}$.

Já os picos a 547° C do ácido cítrico, 516° C da glicina e 585° C da ureia são característicos da redução do Ni²⁺ a níquel metálico (Ni°).

Na amostra sintetizada com glicina aparece um pico a 736° C que pode estar associado a uma redução do níquel que tem interação mais forte com o suporte, no caso a nióbia (Nb_2O_5) .

Já o pico de 1000° C, que aparece nas três figuras, pode ser característico da redução parcial da nióbia, que ocorre em altas temperaturas. Por ser um suporte redutível, a nióbia então interage com o níquel metálico, gerando o efeito SMSI, já discutido anteriormente. A redução de níquel já é bem estudada na literatura, no entanto poucos artigos abordam da redução da nióbia. No entanto, não se descarta a possibilidade deste pico estar relacionado com a redução do níquel também.

Mendes et al. (2003) prepararam amostras com x % Nb₂O₅/Al₂O₃ (x = 5, 10, 20 e 30 %) a partir do oxalato amoniacal de nióbio e pela técnica de TPR, obtiveram o perfil de redução da nióbia, que apresenta dois picos de redução. O primeiro pico está a 661° C, enquanto que o segundo está a 899° C.

Li et al. (2004) estudaram catalisadores de níquel e cobre suportados em nióbia e nos resultados de TPR da amostra 32% Ni/Nb₂O₅, os autores observaram que a redução do NiO se deu entre 440 e 600° C, com o máximo em 560° C. Como a redução foi realizada até 700° C, nenhuma informação sobre a redução da nióbia foi dada.

Jasik et al. (2005) realizaram estudos com alguns catalisadores suportados em nióbia e o perfil de redução do Ni/Nb₂O₅ apresentou dois largos picos entre 527 e 687° C, gerados da redução de diferentes espécies de níquel com forte interação com o suporte, a nióbia. Os autores explicaram que a redução das espécies de níquel depende da natureza do suporte e com a nióbia, esta interação é muito forte.

Valderrama et al. (2005) prepararam niquelatos de lantânio dopados com estrôncio pelo método de combustão usando como agente combustão a glicina e afirmaram que a 780° C ocorre a total redução da perovskita (La_{1-x}Sr_xNiO₃) gerando Ni°, La₂O₃ e SrO.

Pengpanich et al. (2007), ao estudarem nióbia suportada em Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, concluíram que essas amostras são difíceis de serem reduzidas, já que sua redução ocorre a temperaturas maiores que 800° C.

Gallego et al. (2008) sintetizaram $LaNi_{1-y}B_yO_3$ (B = Mg, Co) pelo método de combustão utilizando glicina como agente combustível. E constataram que $LaNiO_3$ (y = 0) possui três etapas de redução:

$$4 \text{ LaNiO}_3 + 2 \text{ H}_2 \rightarrow \text{La}_4 \text{Ni}_3 \text{O}_{10} + \text{Ni}^\circ + 2 \text{ H}_2 \text{O}$$
 entre 250 e 360° C
 $\text{La}_4 \text{Ni}_3 \text{O}_{10} + 3 \text{ H}_2 \rightarrow \text{La}_2 \text{NiO}_4 + 2 \text{ Ni}^\circ + \text{La}_2 \text{O}_3 + 3 \text{ H}_2 \text{O}$ entre 360 e 430° C
 $\text{La}_2 \text{NiO}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^\circ + \text{La}_2 \text{O}_3 + \text{H}_2 \text{O}$ entre 470 e 610° C

Silva (2010) sintetizou LaNi_{1-x}Co_xO₃ e LaNi_{1-x}Fe_xO₃ pelos métodos de co-precipitação e combustão, usando a ureia como propelente. Em geral a redução de LaNiO₃ possui duas etapas, a primeira em aproximadamente 420° C que corresponde à redução do Ni³⁺ para Ni²⁺ e a segunda em cerca de 550° C correspondendo à formação de níquel metálico. No entanto, em seu estudo para x = 0, foram identificados três picos de redução para ambos os métodos de preparo, concluindo que o primeiro pico correspondia à redução do Ni³⁺ para Ni²⁺ da estrutura da perovskita com formação de La₂Ni₂O₅, o pico intermediário correspondia à redução do

Ni²⁺ para Ni° da fase NiO e o último correspondia à redução de Ni²⁺ a Ni° da estrutura perovskita.

Pereñiguez et al. (2012) prepararam LaNiO₃ pelos métodos hidrotérmico, combustão, spray pirólise e spray pirólise – combustão, e observaram a presença de uma fase amorfa de NiO. Em seus resultados para a síntese de combustão, o niquelato de lantânio apresentou dois picos de redução:

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O \quad a \ 370^{\circ} \ C$$

$$2 \ LaNiO_3 + 3 \ H_2 \rightarrow 2 \ Ni + La_2O_3 + 3 \ H_2O \quad a \ 515^{\circ} \ C$$

Os autores explicaram que na literatura há controvérsia quanto à ordem da redução das espécies de níquel. A outra hipótese seria a seguinte:

$$LaNiO_3 + H_2 \rightarrow La_2Ni_2O_5$$
, La_2NiO_4 a 370° C
 $La_2Ni_2O_5$, $La_2NiO_4 + H_2 \rightarrow Ni^\circ + La_2O_3$ a 515° C

Silva et al. (2013) sintetizaram niquelato de lantânio pelo método de combustão utilizando como agente combustível a ureia. Foi observada a presença de dois picos de redução para o LaNiO₃, sendo o primeiro a 400° C responsável pela formação de La₂Ni₂O₅ ou La₂NiO₄ e o segundo a 500° C pela formação de níquel metálico (Ni°) e óxido de lantânio (La₂O₃).

$$2 \text{ LaNiO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5 + 2 \text{ H}_2 \rightarrow 2 \text{ NiO} + \text{La}_2\text{O}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$

$$\text{La}_2\text{NiO}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Com este estudo, é possível concluir que, para a obtenção do níquel metálico, as amostras devem ser reduzidas aproximadamente a 736° C. Através da quantificação dos perfis de TPR até essa temperatura foram obtidos graus de redução de 36,3%, 18,3% e 46,3% para as amostras sintetizadas com ácido cítrico (AC1000), glicina (GLI800) e ureia (UR900) respectivamente. A amostra preparada com glicina obteve menor grau de redução, mostrando uma maior interação do níquel com a nióbia, o que se vê no perfil de TPR pelo pico a 736° C; isso pode estar associado a maior temperatura de chama alcançada por essa amostra. Os cálculos para obtenção desses graus de redução estão demonstrados no Apêndice B.

Oemar et al. (2013) estudaram o efeito da adição de ferro na perovskita LaNi_xFe_{1-x}O₃ para produção de hidrogênio pela reforma a vapor do tolueno. A perovskita foi sintetizada pelo método de sol-gel e ao reduzir o LaNiO₃ a 600° C, os autores observaram que o níquel foi completamente reduzido, obtendo grau de redução de 99,5%. Ao dopar a perovskita com ferro, menor era o consumo de hidrogênio, mostrando que esse é afetado principalmente pela quantidade de níquel, cuja redutibilidade é maior se comparada com a do ferro.

Palma et al. (2014) sintetizaram perovskita do tipo LaNiO₃, que foi suportada em alumina por impregnação, para avaliar o efeito da adição de ouro na atividade catalítica na reação de reforma a vapor do metano. Após reduzir o niquelato de lantânio a 900° C, os autores verificaram que o níquel possui grau de redução igual a 48%. E ao adicionarem 0,5 e 1,0 % de ouro, o grau de redução do níquel aumenta para 52 e 72%, respectivamente.

4.7 <u>DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) APÓS REDUÇÃO</u>

Com o intuito de reconhecer a fase ativa e o suporte gerados após a redução de cada catalisador, depois que as amostras passaram pelo TPR, estas foram analisadas por difração de raios X (DRX). As Figuras 4.14 - 4.16 mostram os difratogramas dos três catalisadores reduzidos.

Após a redução, a amostra sintetizada com o ácido cítrico apresentou em sua composição o NiO (ficha JCPDS 47-1049), Ni (ficha JCPDS 04-0850), La₃NbO₇ (ficha JCPDS 36-0671), Nb₂O₅ tetragonal (ficha JCPDS 18-0911) e La₂O₃ (ficha JCPDS 05-0602), como mostra a Figura 4.14.

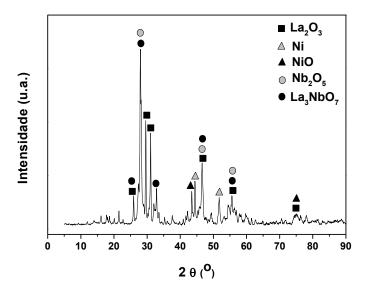


Figura 4.14 – Difratograma da amostra sintetizada com o ácido cítrico (AC 1000) após redução.

Já a amostra sintetizada com a glicina, depois de ser reduzida, apresentou em sua composição o Ni (ficha JCPDS 04-0850), NiO (ficha JCPDS 47-1049), La₃NbO₇ (ficha JCPDS 36-0671), LaNbO₄ (ficha JCPDS 23-0319), Nb₂O₅ monoclínico (ficha JCPDS 20-0804) e La₂O₃ (ficha JCPDS 22-0641), como mostra a Figura 4.15.

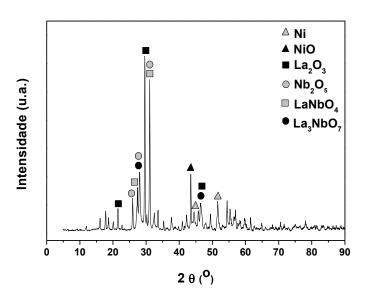


Figura 4.15 – Difratograma da amostra sintetizada com a glicina (GLI 800) após redução.

E por último, após a redução, a amostra sintetizada com a ureia apresentou em sua composição o NiO (ficha JCPDS 47-1049), Ni (ficha JCPDS 04-0850), La₃NbO₇ (ficha JCPDS 36-0671), Nb₂O₅ tetragonal (ficha JCPDS 18-0911) e LaNbO₄ (ficha JCPDS 23-0319), como mostra a Figura 4.16.

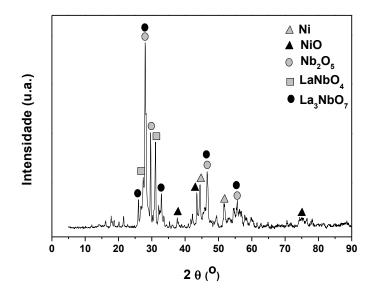


Figura 4.16 – Difratograma da amostra sintetizada com a ureia (UR 900) após redução.

Valderrama et al. (2005) estudaram a perovskita La_{1-x}Sr_xNiO₃, que foi sintetizada a partir da glicina pelo método de combustão, para reforma seca do metano. Pela análise de DRX, os autores verificaram que a perovskita LaNiO₃ calcinada a 800° C quando reduzida a 420°C forma a fase La₂Ni₂O₅. Para a redução em 610° C, há formação de Ni, NiO e La₂O₃, enquanto que a redução completa ocorre em 690° C gerando Ni e La₂O₃.

Gallego et al. (2008) sintetizaram LaNiO₃, LaNi_{1-x}Mg_xO₃ e LaNi_{1-x}Co_xO₃ através do método de combustão usando a glicina como promotor de ignição. Ao reduzir LaNiO₃ a 700° C, a estrutura da perovskita foi destruída e deu lugar a Ni⁰ e La₂O₃. E quando substituiu o magnésio para $x \ge 0,5$, os autores verificaram que não havia apenas linhas características desse tipo de perovskitas, mas também de NiO, MgO e La₂NiO₄, o que se deve à decomposição parcial da fase romboédrica do LaNiO₃.

Chen et al.(2010) prepararam perovskitas do tipo LaMO₃ (M = Ni, Co, Fe, Mn) pelo método de combustão utilizando como agentes combustíveis o ácido cítrico e etilenoglicol. Após reduzir a perovskita LaNiO₃ a 500° C por 40 minutos, os autores observaram a presença de Ni⁰, La₂O₃ e La(OH)₃.

Pereñiguez et al. (2012) sintetizaram LaNiO₃ por quatro diferentes métodos, sendo um deles o de combustão utilizando o ácido cítrico como agente combustível. Após redução a 800° C, a amostra oriunda da combustão já não apresentava mais picos da perovskita e sim, picos de La₂O₃, La(OH)₃ e Ni°.

4.8 TESTE CATALÍTICO

As conversões de metano e razões H_2/CO para o intervalo de temperatura estudado (400-900° C) são apresentadas nas Figuras 4.17 e 4.18.

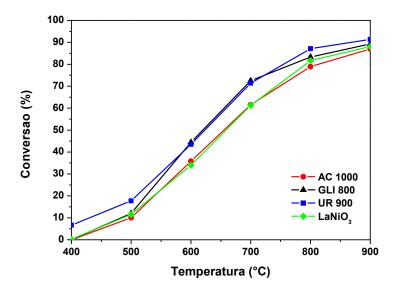


Figura 4.17 – Conversão de metano entre 400 e 900° C dos quatro catalisadores testados.

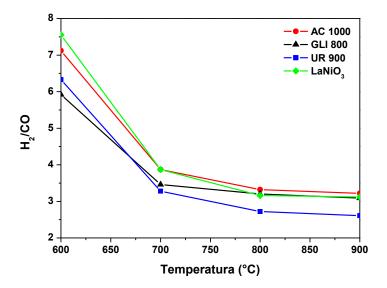


Figura 4.18 – Razão H₂/CO encontrada para os quatros catalisadores testados.

Na Figura 4.17 é possível observar que altas conversões de metano são alcançadas em elevadas temperaturas. Os catalisadores obtiveram resultados próximos em todo intervalo de temperatura estudado, mas foi o catalisador sintetizado com ureia que obteve maior conversão de metano, 91,4% a 900° C. A perovskita LaNiO₃ apresentou perfil semelhante, o que sugere que a adição de nióbio não implica em um aumento efetivo na conversão de metano.

A Figura 4.18 mostra que a razão de H_2/CO varia entre 7,1 e 2,6, sendo que a razão estequiométrica para a reação de reforma a vapor de metano é 3/1, que só é obtida a partir de 700° C. A alta razão H_2/CO em temperaturas mais baixas pode ser justificada pelo favorecimento da reação de shift.

Depois de analisar as conversões para cada catalisador, foi escolhida a temperatura de 700° C para a realização do teste de estabilidade, cujos resultados estão nas Figuras 4.19 e 4.20.

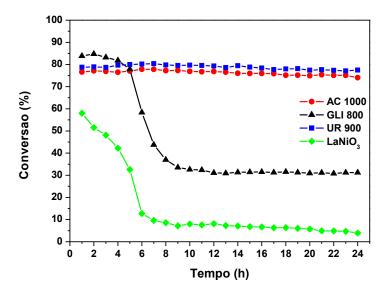


Figura 4.19 – Conversão de metano no teste de estabilidade realizado a 700° C por 24 horas.

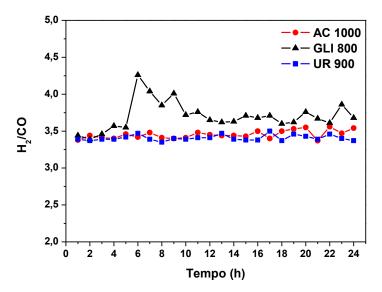


Figura 4.20 – Razão H₂/CO no teste de estabilidade a 700° C.

A Figura 4.19 mostra que os catalisadores sintetizados com ácido cítrico e ureia não sofrem desativação durante o período de teste, 24 horas, já que os valores de conversão de metano se mantém estáveis. No entanto, o mesmo comportamento não é visto para o catalisador sintetizado com glicina, cujo valor de conversão de metano diminuiu de 83,3% para 31,2% após as 24 horas de teste. E o LaNiO₃ teve sua conversão reduzida de 58% a 4%, mostrando que essa perovskita não dopada com nióbio desativou por completo durante o teste.

A Figura 4.20 indica que a razão H₂/CO dos catalisadores sintetizados com ácido cítrico e ureia varia muito pouco, com valores aproximadamente 3, como se é esperado para a reação de reforma a vapor de metano.

Após o teste de estabilidade, os catalisadores utilizados foram analisados por termogravimetria para verificar a deposição ou não de coque. A Figura 4.21 mostra a curva da perda de massa em função do aumento da temperatura.

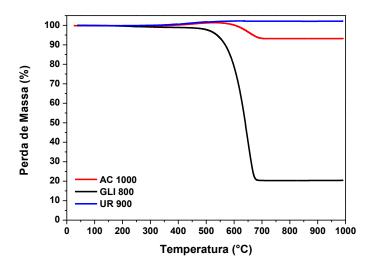


Figura 4.21 – Curvas ATG dos três catalisadores após uso no teste de estabilidade.

Nota-se que os catalisadores preparados com ácido cítrico e ureia não tiveram deposição de coque, pois se houvesse, a amostra perderia massa, uma vez que em 1000° C todo o coque já teria sido oxidado. O que se observa é que esses dois catalisadores citados anteriormente apresentam um pequeno aumento de massa, que pode ser explicado pela oxidação do níquel. Já o catalisador preparado com glicina perdeu aproximadamente 80% de sua massa, associado ao coque depositado durante o teste de estabilidade.

Como o catalisador sintetizado com glicina foi o único que apresentou aumento no tamanho do leito catalítico, devido à deposição de grande quantidade de coque, foi possível analisar essa amostra por difração de raios X para observar os compostos presentes após longo tempo de reação, como mostra a Figura 4.22.

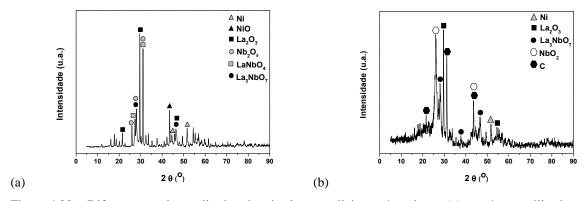


Figura 4.22 – Difratograma do catalisador sintetizado com glicina após redução (a) e após ser utilizado no teste de estabilidade (b).

A Figura 4.22 (b) mostra a presença de carbono (ficha JCPDS 46-0945), corroborando os resultados encontrados no teste de estabilidade que indicou uma desativação considerável do catalisador sintetizado pela glicina. Além do coque, foram encontradas fases de La₃NbO₇ (ficha JCPDS 36-0671), Ni (ficha JCPDS 04-0850), La₂O₃ (ficha JCPDS 05-0602) e NbO₂ (ficha JCPDS 19-0859).

Ao comparar com o difratograma da mesma amostra antes do teste de estabilidade, mostrado na Figura 4.22 (a), observa-se que as fases NiO, Nb₂O₅ e LaNbO₄ desapareceram, enquanto que as fases NbO₂ e C surgiram. E nota-se também uma mudança clara na cristalinidade da amostra após as 24 h de reação.

Provendier et al. (2001) prepararam $LaNi_xFe_{1-x}O_3$ ($0 \le x \le 1$) pelo método de sol-gel para analisar a sua performance na reação de reforma a vapor de metano, que foi realizada entre 600 e 800° C com razão H_2O/CH_4 igual a 1. Os autores planejaram o estudo de forma que a conversão de metano fosse analisada em função do valor de x e da temperatura usada. E observaram que as maiores conversões de metano (> 95%) foram obtidas para x igual a 0,3 e 0,7 a 800° C. Com estas perovskitas, $LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O_3$ e $LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$, os autores fizeram o teste de estabilidade a 800° C por 200 horas. Em função do rendimento de CO, eles concluíram que, após as 200 horas de teste, o $LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O_3$ se mantinha ativo com rendimento maior que 90%, enquanto que $LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ teve redução de 90 a 40% .

Sauvet et al. (2004) estudaram a atividade catalítica da perovskita La_{1-x}Sr_xCr_{0,95}Ni_{0,05}O_{3-δ} (x = 0,1, 0,2 e 0,3) na reação de reforma a vapor de metano. A perovskita foi sintetizada pelo método de estado sólido e calcinada a 1400° C por 4 h. A razão H₂O/CH₄ usada foi igual a 1 e as reações foram realizadas entre 700 e 860° C. Os autores observaram que a maior conversão de metano (~ 35%) ocorreu com a perovskita que continha 30% de estrôncio e concluíram que a atividade catalítica era função da quantidade de estrôncio na perovskita. Após os testes catalíticos, eles também observaram que em nenhuma das composições foi detectada deposição de carbono.

Urasaki et al. (2005) sintetizaram diversas perovskitas pelo método de sol-gel, no entanto apenas com a perovskita LaAlO₃ foi realizado o teste de estabilidade a 800° C por 24 horas e razão H₂O/CH₄ igual a 1. Para fazer comparações, esse mesmo teste foi feito com Ni/α-Al₂O₃. Os resultados mostraram que no caso do Ni/α-Al₂O₃, a conversão de metano diminui de 83% para 75% em 24 horas, enquanto que LaAlO₃ se manteve estável, mantendo conversões entre 77-80% durante toda a corrida.

Vasconcelos (2006) estudou catalisadores de níquel em alumina promovidos com nióbia para reação de reforma a vapor. Os catalisadores sem nióbio eram mais ativos e estáveis que os promovidos, e o decréscimo na atividade catalítica foi associado ao efeito SMSI, uma vez que espécies de NbO_x eram formadas na redução e recobriam a superfície do metal, reduzindo assim o número de sítios ativos disponíveis para a reação.

Choi et al. (2009) sintetizaram a perovskita $La_{1-x}Ce_xFe_{0,7}Ni_{0,3}O_3$ ($0,1 \le x \le 0,5$) pelo método de Pechini com o objetivo de avaliar sua performance na reação de reforma a vapor de metano à medida que a perovskita era dopada com cério. As reações foram realizadas em condições reacionais severas ($H_2O/CH_4 = 1$) e leves ($H_2O/CH_4 = 3$). Em ambos os casos, a conversão de metano aumentava com o aumento da quantidade de cério adicionado até x = 0,2 - 0,3, mas diminuía significativamente em grandes quantidades. A maior conversão de metano para a condição severa foi de $\sim 50\%$ quando x = 0,2 e para a condição leve foi de $\sim 60\%$ quando x = 0,3. Por fim, os autores realizaram um teste de estabilidade para a perovskita $La_{0,8}Ce_{0,2}Fe_{0,7}Ni_{0,3}O_3$ por 20 horas a 700° C. Os resultados mostraram que praticamente não houve desativação desse catalisador e houve deposição de apenas 0,2% em peso de carbono nesta amostra.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 <u>CONCLUSÕES</u>

A amostra sintetizada com a ureia como propelente obteve combustão completa, já que se deu de forma lenta, não alcançou alta temperatura de chama e pela análise termogravimétrica, constatou-se que havia poucos resíduos orgânicos, uma vez que perdeu menos de 5% de massa. A amostra com ácido cítrico não obteve combustão, enquanto que aquela com glicina apresentou uma combustão violenta, gerando muito resíduo orgânico.

Pela análise de FRX, observou-se que as perovskitas produzidas possuem composição experimental próxima ao valor teórico. O lantânio apresentou um desvio entre 3,64 e 5,04%, o níquel menor que 1% e o nióbio um desvio entre 1,50 e 2,66% comparado com a composição teórica.

Após análise de DRX, foi possível observar que o agente combustível influi bastante na temperatura mínima de calcinação para as três amostras. As perovskitas sintetizadas com ácido cítrico, glicina e ureia foram calcinadas a 1000, 800 e 900° C, respectivamente, para uma boa formação de fase.

Como não há ficha cristalográfica para a perovskita em questão, foram identificados então alguns outros compostos de níquel e nióbio presentes nas amostras após a calcinação. A amostra sintetizada com ácido cítrico obteve como fases os seguintes compostos NiO, Ni₂O₃, La₃NbO₇ e La_{0,33}NbO₃. A amostra com glicina apresentou apenas Ni₂O₃ e La_{0,33}NbO₃ como fases e por fim, a ureia com Ni₂O₃, La_{0,33}NbO₃ e La₂NiO₄.

As medidas de fisissorção de N_2 mostraram que perovskitas possuem de fato baixa área específica, menor que $10 \text{ m}^2/\text{g}$, como já se era esperado devido às elevadas temperaturas de calcinação.

Foi constatado que para a redução completa do níquel, a temperatura mínima a ser usada é de 736° C e que o agente combustível influencia o grau de redução do níquel. As perovskitas geradas a partir do ácido cítrico, glicina e ureia apresentaram grau de redução de 36,1, 18,3 e 46,3 %, respectivamente. Isso indica que a amostra com ureia, após a redução, tem mais níquel ativo para a reação de reforma a vapor de metano, enquanto que o níquel da amostra sintetizada com glicina deve possuir uma forte interação com a nióbia, justificando assim o menor grau de redução obtido dentre as amostras analisadas.

O DRX, após a redução, indicou que alguns compostos estavam presentes nas três amostras, como o Ni, fase metálica de interesse, e fases secundárias como NiO, La₃NbO₇, Nb₂O₅ e LaNbO₄. Além dos compostos citados, foram identificados também LaNbO₄ na amostra com ácido cítrico e La₂O₃ nas amostras com glicina e ureia.

Com base nos resultados dos testes catalíticos, é possível afirmar que os três catalisadores possuem atividades semelhantes, já que há aumento de conversão à medida que a temperatura é elevada. As maiores conversões são 86,9, 89,2 e 91,4% para AC 1000, GLI 800 e UR 900, respectivamente, e são obtidas a 900° C. Comparando com os valores encontrados para a perovskita LaNiO₃, conclui-se que dopá-la com nióbio não aumenta a conversão de metano.

Os testes de estabilidade a 700° C mostraram que os catalisadores sintetizados com ácido cítrico e ureia não sofreram desativação por todo o tempo de teste, 24 horas, uma vez que os valores de conversão de metano se mantiveram estáveis. O catalisador sintetizado com glicina desativou com o passar do tempo, sendo que os valores de conversão de metano decaíram de 83,8 para 31,2%. Essa desativação da amostra com glicina pode ser explicada pela combustão incompleta no momento da síntese e pelo baixo grau de redução de seu níquel metálico. Já o niquelato de lantânio desativou por completo após as 24 horas de teste.

Assim, as perovskitas a base de níquel e nióbio não aumentam significativamente a conversão de metano na reação de reforma a vapor, no entanto são muito mais estáveis que o niquelato de lantânio. Dessa forma, pode-se concluir que a adição de nióbio permite uma maior estabilidade química e menor formação de coque.

Por fim, as perovskitas a base de níquel e nióbio mostraram ser precursores promissores para catalisadores de reforma a vapor de metano. E ao dopá-las, o agente combustível mais indicado para a síntese é a ureia, já que essa apresentou combustão completa, maior grau de redução, maior valor de conversão de metano e não desativou durante o teste de estabilidade.

5.2 <u>SUGESTÕES</u>

A realização de alguns experimentos adicionais seria interessante para um melhor entendimento do sistema catalítico, como:

- Sintetizar perovskitas LaNiO₃ com os mesmos agentes combustíveis e testar na reação de reforma a vapor de metano, para servir como referência.
- Fazer análise de Rietveld na perovskita LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O₃.
- Sintetizar a perovskita a partir de outros agentes combustíveis, como alanina, etilenoglicol, etc.
- Realizar o teste de estabilidade por 100 horas para observar a desativação dos catalisadores.
- Estudar os catalisadores com razões de H₂O/CH₄ diferentes de 1.

REFERÊNCIAS

AL-AHMED, A.; HOSSAIN, S.; MUKHTAR, B.; RAHMAN, S.U.; ABUALHAMAYEL, H.; ZAIDI, J.; 2010; "Hydrogen Highway: An Overview"; **IEEE International Energy Conference**; p. 642-647.

ALBERTON, A.L.; 2006; **Reforma a vapor de etanol sobre catalisadores de Ni/Al₂O₃**; Dissertação de Mestrado; UFRJ; Rio de Janeiro.

ALMEIDA, A.T.; MOURA, P.S.; 2006; **Hidrogénio e Células de Combustível**; Gazeta de Física; v. 29; p. 51-55.

ARUNA, S.T.; MUKASYAN, A.S.; 2008; "Combustion synthesis and nanomaterials"; **Solid State and Materials Science**; v. 12; p. 44–50.

BERGAMASCHI, V.S.; 2005; **Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia. Uso na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio**; Tese de Doutorado; USP; São Paulo.

BIAMINO, S.; BADINI, C.; 2004; "Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: Investigation of process mechanism by DTA–TGA–MS"; **Journal of the European Ceramic Society**; v. 24; p. 3021–3034.

CAILLOT, T.; GÉLIN, P.; DAILLY, J.; GAUTHIER, G.; CAYRON, C.; LAURENCIN, J.; 2007; "Catalytic steam reforming of methane over La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ based Ru catalysts"; **Catalysis Today**; v. 128; p. 264-268.

CHEN, H.; YU, H.; PENG, F.; YANG, G.; WANG, H.; YANG, J.; TANG, Y.; 2010; "Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over perovskite LaNiO₃"; **Chemical Engineering Journal**; v. 160; p. 333–339.

CHOI, S.O.; MOON, S.H.; 2009; "Performance of La_{1-x}Ce_xFe_{0,7}Ni_{0,3}O₃ perovskite catalysts for methane steam reforming"; Catalysis Today; v. 146; p. 148-153.

DEHKORDI, A.M.; MEMARI, M.; 2009; "Compartment model for steam reforming of methane in a membrane-assisted bubbling fluidized-bed reactor"; **International Journal of Hydrogen Energy**; v. 34; p. 1275-1291.

EXXON MOBIL; Disponível em http://www.exxonmobil.com. Acesso em 26/02/2013.

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

- GALLEGO, G.S.; BARRAULT, J.; BATIOT-DUPEYRAT, C.; MONDRAGÓN, F.; 2010; "Production of hydrogen and MWCNTs by methane decomposition over catalysts originated from LaNiO₃ perovskite"; **Catalysis Today**; v. 149; p. 365–371.
- GANGADHARAN, P.; KANCHI, K.C.; LOU, H.H.; 2012; "Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane"; **Chemical Engineering Research and Design**; v. 90; p. 1956-1968.
- GHOSE, R.; HWANG, H.T.; VARMA, A.; 2013; "Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method"; **Applied Catalysis A: General**; v. 452; p. 147–154.
- GUARIDO, C.E.M.; 2007; Catalisadores para geração de hidrogênio a partir do etanol; Tese de doutorado; UFRJ; Rio de Janeiro.
- HE, F.; LI, X.; ZHAO, K.; HUANG, Z.; WEI, G.; LI, H.; 2012; "The use of $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ perovskite-type oxides as oxygen carriers in chemical-looping reforming of methane"; **Fuel**; v. 108; p. 465-473.
- HOFFER, T.; GUCZI, L.; 1991; "Promoter effect of niobia on Pt/Al₂O₃ catalysts. Part I. Methanol-deuterium exchange on samples containing 5% Nb₂O₅"; **Journal of Molecular Catalysis**; v. 70; p. 85-98.
- JASIK, A.; WOJCIESZAK, R.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M.M.; 2005; "Study of nickel catalysts supported on Al₂O₃, SiO₂ or Nb₂O₅ oxides"; **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**; v. 242; p. 81–90.
- JOSUINKAS, F.M.; 2012; **Reforma a vapor do alcatrão com catalisadores de níquel derivados de compostos tipo hidrotalcita**; Dissertação de mestrado; UFRJ; Rio de Janeiro.
- KO, E.I.; HUPP, J.M.; WAGNER, N.J.; 1984; "Ethane Hydrogenolysis and Carbon Monoxide Hydrogenation over Niobia-Supported Nickel Catalysts: A Hierarchy to Rank Strong Metal-Support Interaction"; **Journal of catalysis**; v. 86; p. 315-327.
- LERTWITTAYANON, K.; ATONG, D.; AUNGKAVATTANA, P.; WASANAPIARNPONG, T.; WADA, S.; SRICHAROENCHAIKUL, V.; 2010; "Effect of CaO-ZrO₂ addition to Ni supported on γ-Al₂O₃ by sequential impregnation in steam methane reforming"; **International Journal of Hydrogen Energy**; v. 35; p. 12277-12285.
- LI, J.; LU, G.; LI, K.; WANG, W.; 2004; "Active Nb₂O₅-supported nickel and nickel–copper catalysts for methane decomposition to hydrogen and filamentous carbon"; **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**; v. 221; p. 105–112.

MACEDO NETO, O.R.; 2009; Catalisadores de níquel derivados de compostos tipo hidrotalcita contendo cério para a reforma do metano; Dissertação de Mestrado; UFRJ; Rio de Janeiro.

MALUF, S.S.; ASSAF, E.M.; 2009; "Ni catalysts with Mo promoter for methane steam reforming"; **Fuel**; v. 88; p. 1547-1553.

MENDES, F.M.T.; PEREZ, C.A.; SOARES, R.R.; NORONHA, F.B.; SCHMAL, M.; 2003; "Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts"; **Catalysis Today**; v. 78; p. 449–458.

MORADI, G.R.; KHOSRAVIAN, F.; RAHMANZADEH, M.; 2012; "Effects of partial substitution of Ni by Cu in LaNiO₃ perovskite catalyst for dry methane reforming"; **Chinese Journal of Catalysis**; v. 33; p. 797-801.

NEIVA, L.S.; COSTA, A.C.F.M.; ANDRADE, H.M.C.; GAMA, L.; 2012; "Reforma catalítica do metano sobre 1,5% Ni/α-Al₂O₃ dopado com elementos metálicos diferentes"; **Cerâmica**; v. 58; p. 186-194.

OEMAR, U.; ANG, P.S.; HIDAJAT, K.; KAWI, S.; 2013; "Promotional effect of Fe on perovskite LaNi_xFe_{1-x}O₃ catalyst for hydrogen production via steam reforming of toluene"; **International Journal of Hydrogen Energy**; v. 38; p. 5525-5534.

PALMA, S.; BOBADILLA, L.F.; CORRALES, A.; IVANOVA, S.; ROMERO-SARRIA, F.; CENTENO, M.A.; ODRIOZOLA, J.A.; 2014; "Effect of gold on a NiLaO₃ perovskite catalyst for methane steam reforming"; **Applied Catalysis B: Environmental**; v. 144; p. 846-854.

PARIZOTTO, N.V.; ROCA, K.O.; DAMYANOVA, S.; PASSOS, F.B.; ZANCHET, D.; MARQUES, C.M.P.; BUENO, J.M.C.; 2007; "Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: Effect of Ag on the control of coke formation"; **Applied Catalysis A: General**; v. 330; p. 12-22.

PENGPANICH, S.; MEEYOO, V.; RIRKSOMBOON, T.; SCHWANK, J.; 2007; "The Effect of Nb Loading on Catalytic Properties of Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Catalyst for Methane Partial Oxidation"; **Journal of Natural Gas Chemistry**; v. 16; p. 227–234

PEREÑIGUEZ, R.; GONZALEZ-DELACRUZ, V.M.; CABALLERO, A.; HOLGADO, J.P.; 2012; "LaNiO₃ as a precursor of Ni/La₂O₃ for CO₂ reforming of CH₄: Effect of the presence of an amorphous NiO phase"; **Applied Catalysis B: Environmental**; v. 123–124; p. 324–332.

PORTELA, L.S.; 2007; Estudo de catalisadores de níquel na produção de hidrogênio a partir do gás natural e GLP; Dissertação de Mestrado; UFRJ; Rio de Janeiro.

PROVENDIER, H.; PETIT, C.; KIENNEMANN, A.; 2001; "Steam reforming of methane on LaNi_xFe_{1-x}O₃ ($0 \le x \le 1$) perovskites. Reactivity and characterization after test"; **Chemistry**; v. 4; p. 57-66.

QUITETE, C.P.B.; 2012; Catalisadores de níquel suportados em hexa-aluminatos para a reforma a vapor do alcatrão; Tese de Doutorado; UFRJ; Rio de Janeiro.

RODRIGUES, R.; ISODA, N.; GONÇALVES, M.; FIGUEIREDO, F.C.A.; MANDELLI, D.; CARVALHO, W.A.; 2012; "Effect of niobia and alumina as support for Pt catalysts in the hydrogenolysis of glycerol"; **Chemical Engineering Journal**; v. 198-199; p. 457-467.

SANTOS, F.M.S.M.; SANTOS, F.A.C.M.; 2005; **O Combustível "Hidrogénio"**; Revista do ISPV; v. 31; p. 252-270.

SAUVET, A.L.; IRVINE, J.T.S.; 2004; "Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterisation of La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}"; **Solid State Ionics**; v. 167; p. 1-8.

SILVA, A.A.A.; DA COSTA, L.O.O.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B.; 2013; "The study of the performance of Ni-based catalysts obtained from LaNiO₃ perovskite-type oxides synthesized by the combustion method for the production of hydrogen by reforming of ethanol"; **Catalysis Today**; v. 213; p. 25-32.

SILVA; A.L.A; CASTRO, G.G.G.; SOUZA, M.M.V.M.; 2012^(a); "Synthesis of Sr-doped LaCrO₃ powders by combustion method: influence of the fuel agent"; **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**; v. 109; Issue 1; p. 33-38.

SILVA, A.L.A.; CONCEIÇÃO, L.; ROCCO, A.M.; SOUZA, M.M.V.M.; 2012^(b); "Synthesis of Sr-doped LaMnO₃ and LaCrO₃ powders by combustion method: structural characterization and thermodynamic evaluation"; **Cerâmica**; v. 58; p. 521-528.

SILVA, A.O.S.; 2004; **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**; Tese de doutorado; Universidade Federal do Rio Grande do Norte; Rio Grande do Norte.

SILVA, C.A.; 2008; Técnicas de produção e caracterização de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido; Dissertação de Mestrado; UFRJ; Rio de Janeiro.

SILVA, C.R.B.; 2010; **Perovskitas a base de níquel para a oxidação parcial do metano**; Dissertação de Mestrado; UFRJ; Rio de Janeiro.

SILVA, C.R.B.; CONCEIÇÃO, L. RIBEIRO, N.F.P.; SOUZA, M.M.V.M.; 2011; "Partial oxidation of methane over Ni–Co perovskite catalysts"; **Catalysis Communications**; v. 12; p. 665–668.

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

SOUZA, B.F.; 2004; Scale-up das unidades de geração de gás de síntese para tecnologias gás to liquid – GTL; Projeto Final de Curso; UFRJ; Rio de Janeiro.

TANABE, K.; 1990; "Application of niobium oxides as catalysts"; **Catalysis Today**; v. 8; p. 1-11.

TANAKA, H.; MISONO, M.; 2001; "Advances in designing perovskite catalysts"; Current Opinion in Solid State and Materials Science; v. 5; p. 381–387.

TONIOLO, F.S.; 2010; Óxidos mistos do tipo perovskita para a geração de gás de síntese; Tese de Doutorado; UFRJ; Rio de Janeiro.

UCHIJIMA, T.; 1996; "SMSI effect in some reducible oxides incluiding niobia"; **Catalysis Today**; v. 28; p. 105-117.

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

VALDERRAMA, G.; GOLDWASSER, M.R.; NAVARRO, C.U.; TATIBOUËT, J.M.; BARRAULT, J.;BATIOT-DUPEYRAT, C.; MARTÍNEZ, F.; 2005; "Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides"; **Catalysis Today**; v. 107–108; p.785–791.

VASCONCELOS, N.; 2006; **Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia**; Dissertação de Mestrado; UFF; Rio de Janeiro.

VAZZOLER, A.; 2013; Oxidação parcial do propano para geração de hidrogênio em catalisadores Ni/CeO₂/Al₂O₃; Dissertação de Mestrado; UFRJ; RJ.

VILLORIA, J.A.; ALVAREZ-GALVAN, M.C.; AL-ZAHRANI, S.M.; PALMISANO, P.; SPECCHIA, S.; SPECCHIA, V.; FIERRO, J.L.G.; NAVARRO, R.M.; 2011; "Oxidative reforming of diesel fuel over LaCoO₃ perovskite derived catalysts: Influence of perovskite synthesis method on catalyst properties and performance"; **Applied Catalysis B: Environmental**; v. 105; p. 276–288.

YIN, X.; HONG, L.; 2009; "Partial oxidation of methane to syngas over the catalyst derived from double perovskite ($La_{0.5}Sr_{0.5}$)₂FeNiO₆₋₈"; **Applied Catalysis A: General**; v. 371; p. 153-160.

WANG, Y.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X.; 2006; "Experimental study on preparation of LaMO₃ (M = Fe, Co, Ni) nanocrystals and their catalytic activity"; **Thermochimica Acta**; v. 443; p. 225–230.

ZEPPIERI, M.; VILLA, P.L.; VERDONE, N.; SCARSELLA, M.; FILIPPIS, P.; 2010; "Kinetic of methane steam reforming reaction over nickel- and rhodium-based catalysts"; **Applied Catalysis A: General**; v. 387; p. 147-154.

APÊNDICE A

MASSA MOLECULAR DOS REAGENTES

Nos cálculos abaixo foram considerados os valores da água de hidratação determinados por termogravimetria.

$$La(NO_3)_3. 5,7 H_2O \rightarrow 427,51 g/mol$$

$$Ni(NO_3)_2$$
. 6,38 H₂O \rightarrow 297,55 g/mol

$$NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)].(H_2O)_{5,4} \rightarrow 418,11 \text{ g/mol}$$

$$C_6H_8O_7 \rightarrow 192,0 \text{ g/mol}$$

$$C_2H_5NO_2 \rightarrow 75,0 \text{ g/mol}$$

$$(NH_2)_2CO \rightarrow 60,0$$
 g/mol

$$LaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_3 \rightarrow 262,72 \text{ g/mol}$$

<u>VALÊNCIA EQUIVALENTE DOS REAGENTES</u>

La(NO₃)₃. 5,7 H₂O
$$\rightarrow$$
 (+3) + (-2 x 9) + (+1 x 12) + (-2 x 6) = -15

$$Ni(NO_3)_2$$
. 6,38 $H_2O \rightarrow (+2) + (-2 \times 6) + (+1 \times 12,76) + (-2 \times 6,38) = -10$

$$NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)].(H_2O)_{5,4} \rightarrow (+4) + 2 - 2 + (+4 \times 4) + (-2 \times 8) + 2 - 2 + (+1 \times 10,8) + (-2 \times 5,4) = +4$$

$$C_6H_8O_7 \rightarrow (+4 \times 6) + (+1 \times 8) + (-2 \times 7) = +18$$

$$C_2H_5NO_2 \rightarrow (+4 \times 2) + (+1 \times 5) + (-2 \times 2) = +9$$

$$(NH_2)_2CO \rightarrow (+1 \times 4) + 4 - 2 = +6$$

CÁLCULO DA MASSA DOS REAGENTES

Para 3 gramas de amostra final de LaNi_{0.5}Nb_{0.5}O₃:

262,72 g - 1 mol
3 g -
$$x \leftrightarrow x = 1,14 \times 10^{-2}$$
 moles

 $La(NO_3)_3 + 0.5 \ Ni(NO_3)_2 + 0.5 \ NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)].(H_2O)_n \rightarrow LaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_3$

1 mol : 0,5 mol : 0,5 mol : 1 mol

k : y : z : 1,14 x 10⁻² moles

$$k = 1,14 \times 10^{-2} \text{ moles}$$

$$y = 5.71 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$z = 5,71 \times 10^{-3}$$
 moles

$$La(NO_3)_3 \rightarrow 1.14 \times 10^{-2} \times 427.51 = 4.8821 g$$

$$Ni(NO_3)_2 \rightarrow 5.71 \times 10^{-3} \times 297.55 = 1.6990 g$$

$$NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)].(H_2O)_n \rightarrow 5.71 \times 10^{-3} \times 418.11 = 2.3874 g$$

CÁLCULO DA MASSA DOS AGENTES COMBUSTÍVEIS

- Ácido Cítrico:

$$(-15 \times 2) + (-10 \times 1) + (+4 \times 1) + (+18 \times a) = 0$$

 $a = 2,0$ moles

2,0 moles de ácido cítrico - 1 mol de LaNi
$$_{0,5}$$
Nb $_{0,5}$ O $_3$
$$x - 1,14 \ x \ 10^{-2} \ moles de LaNi}_{0,5}$$
Nb $_{0,5}$ O $_3$
$$x = 0.02284 \ moles de ácido cítrico$$

1 mol de ácido cítrico - 192 gramas
$$0.02284$$
 moles - y $y = 4.3852$ gramas

Como a proporção combustível:oxidante é 2:1, então deve ser usado **8,7705** gramas de ácido cítrico.

- Glicina:

$$(-15 \times 2) + (-10 \times 1) + (+4 \times 1) + (+9 \times b) = 0$$

b = 4.0 moles

4,0 moles de glicina - 1 mol de LaNi
$$_{0,5}$$
Nb $_{0,5}$ O $_3$
$$z - 1,14 \times 10^{-2} \ moles de LaNi $_{0,5}$ Nb $_{0,5}$ O $_3$
$$z = 0,04568 \ moles de glicina$$$$

1 mol de glicina - 75 gramas
$$0,04568$$
 moles - k $k = 3,4260$ gramas

Como a proporção combustível:oxidante é 2:1, então deve ser usado **6,8520** gramas de glicina.

- Ureia:

$$(-15 \times 2) + (-10 \times 1) + (+4 \times 1) + (+6 \times c) = 0$$

 $c = 6,0$ moles

6,0 moles de ureia - 1 mol de LaNi
$$_{0,5}$$
Nb $_{0,5}$ O $_3$
$$j \qquad - 1,14 \ x \ 10^{-2} \ moles de LaNi}_{0,5}$$
Nb $_{0,5}$ O $_3$
$$j = 0,06852 \ moles de ureia$$

1 mol de ureia - 60 gramas
$$0,06852$$
 moles - m $m = 4,1112$ gramas

Como a proporção combustível:oxidante é 2:1, então deve ser usado **8,2223** gramas de ureia.

APÊNDICE B

CÁLCULO DO GRAU DE REDUÇÃO DAS AMOSTRAS

$$4\;LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O_3-1\;Ni_2O_3$$

$$4\;x\;262,7\;g.\;de\;LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O_3-135,4\;g.\;de\;Ni_2O_3$$

$$1\;g.\;de\;LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O_3-\;x$$

$$x = 0.1574$$
 g. $Ni_2O_3/$ g. perovskita

$$Ni_2O_3 + 3 H_2 \rightarrow 2 Ni^{\circ} + 3 H_2O$$

$$Consumo~Te\'orico~de~H_2 = \frac{3~moles~H_2 \times \frac{10^6 \mu mol}{mol}}{1~mol~Ni_2O_3 \times \frac{165,4~g.}{mol} \times \frac{1~g.perovskita}{0,1574~g.}}$$

Consumo Teórico de $H_2 = 2854,90 \ \mu mol H_2/g$. perovskita

Consumo Experimental:

$$\text{\'area dos picos} \times \text{\it vaz\~ao de} \stackrel{H_2}{/_{Ar}} \times \text{\it teor de H_2 no g\'as redutor}$$

$$Volume \ de \ H_2 \ (mL) = \frac{}{altura \ do \ delta}$$

Número de moles de
$$H_2$$
 (mol) = $\frac{P \times V_{H_2}}{R \times T} = \frac{1 \times V_{H_2}}{82.05 \times 273}$

Número de moles de
$$H_2\left(\mu mol\ H_2/g.\ catalisador\right) = \frac{n_{H_2} \times 10^6\ \mu mol/mol\ massa\ do\ catalisador}{massa\ do\ catalisador}$$

$$\textit{Grau de Redu}$$
ção (%) = $\frac{\textit{Consumo Experimental}}{\textit{Consumo teórico}} \times 100$

Dados das amostras:

- Ácido Cítrico:

Teor de H₂ no gás redutor = 1,8%

Massa do catalisador = 0,2000 g.

Vazão de $H_2/Ar = 30,36 \text{ mL/min.}$

Altura do Delta = 127,22 mV

Área dos Picos = $1081,98 \text{ mV} \times \text{min}$.

- Glicina:

Teor de H_2 no gás redutor = 1,8%

Massa do catalisador = 0,1472 g.

Vazão de $H_2/Ar = 29,13$ mL/min.

Altura do Delta = 121,61 mV

Área dos Picos = 400,19 mV x min.

- Ureia:

Teor de H_2 no gás redutor = 1,8%

Massa do catalisador = 0,1576 g.

Vazão de $H_2/Ar = 30,86 \text{ mL/min.}$

Altura do Delta = 122,19 mV

Área dos Picos = 1025,77 mV x min.