



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)**

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL SUPORTADOS EM
PEROVSKITAS DO TIPO $Ce_xAl_{2-x}O_3$ PARA A REFORMA A
SECO DO METANO**

Tomaz Rodrigues de Araújo

Orientador:

Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Março de 2019

Natal – RN

TOMAZ RODRIGUES DE ARAÚJO

**CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL SUPORTADOS EM
PEROVSKITAS DO TIPO $Ce_xAl_{2-x}O_3$ PARA A REFORMA A
SECO DO METANO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais da Universidade Federal do Rio Grande Norte para obtenção do título de grau mestre em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Março de 2019

Natal – RN

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Araújo, Tomaz Rodrigues de.

Catalisadores a base de Níquel suportados em perovskitas do tipo $Ce_{x}Al_{2-x}O_{3}$ para a reforma a seco do Metano / Tomaz Rodrigues de Araújo. - 2019.

129 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Natal, RN, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antonio de Freitas Melo.

1. Perovskitas - Dissertação. 2. $Ce_{x}Al_{2-x}O_{3}$ - Dissertação. 3. One-step - Dissertação. 4. Reforma a seco do metano - Dissertação. 5. Autocombustão - Dissertação. 6. Micro-ondas - Dissertação. I. Melo, Marcus Antonio de Freitas. II. Título.

TOMAZ RODRIGUES DE ARAÚJO

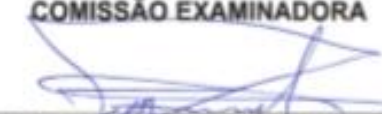
**CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL SUPORTADOS EM
PEROVSKITAS DO TIPO $Ce_xAl_{2-x}O_3$ PARA A REFORMA A SECO DO
METANO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais da Universidade Federal do Rio Grande Norte para obtenção do título de grau mestre em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

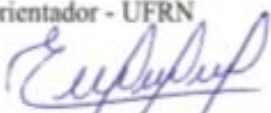
Orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Aprovada em 15 de março de 2019.

COMISSÃO EXAMINADORA




Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo
Orientador - UFRN



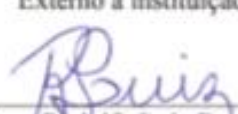
Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho
Externo ao Programa – UFRN



Prof. Dra. Renata Martins Braga
Externo ao Programa – UFRN



Prof. Dr. Rodrigo Cesar Santiago
Externo à instituição – UFRSA



Pesquisador: Rodolfo Luiz Bezerra de Araújo Medeiros
Externo à instituição - CNPQ

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Raimundo Plácido de Araújo e
Rosa Macedo de Araújo e aos meus irmãos e irmãs.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas infinitas misericórdias derramadas a cada manhã sobre a humanidade.

Ao professor Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo pela orientação na execução deste trabalho e pela confiança depositada em mim.

A professora Dra. Dulce Maria de Araújo Melo pela confiança, paciência e apoio durante esta jornada.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código de financiamento 001.

A banca examinadora pelas contribuições aferidas na estrutura deste trabalho e na minha formação acadêmica.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas propostas 20170978, 20170994, 20180480 e 20180464.

Agradeço à equipe (Rodolfo, Rodrigo Melo, Ângelo, Heloisa, Marcelo, Maria de Fátima, Cássia, Alexandre, Talitha, Átila, Thalita, Gilvan, Thaís, Prof. Rodrigo Santiago, Rebecca, Juliana, Marcel, Prof^{ra}. Renata, Janduír, Lorena, Fernando, Flávia, Maitê, Marcela, Pedro Paulo, Karine, etc, etc, etc...) do Laboratório de Tecnologias Ambientais – LABTAM pelo apoio na realização deste trabalho, pela amizade e contribuições na expansão do conhecimento.

Agradeço a toda à equipe de Professores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) e do departamento de Engenharia de Materiais pelas contribuições na minha formação acadêmica.

...Louvai ao SENHOR, porque ele é bom,
porque a sua benignidade dura para sempre.

SALMOS 136

CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL SUPORTADOS EM PEROVSKITAS DO TIPO $Ce_xAl_{2-x}O_3$ PARA A REFORMA A SECO DO METANO

RESUMO

O aluminato de cério é uma perovskita do tipo $A_mB_nO_3$ que tem propriedades catalíticas ainda pouco estudadas quando sintetizada por autocombustão assistida por micro-ondas. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi produzir aluminato de cério via combustão assistida por micro-ondas em etapa única usando ureia (250% excesso) como combustível e aplicá-los como suporte para catalisadores destinados à produção de gás de síntese via reforma a seco do metano. Os suportes foram denominados por $Ce_xAl_{2-x}O_3$, onde x é o teor em mol de cério ($x = 0,25; 0,50; 0,75$ e 1); após a síntese os suportes foram impregnados por via úmida com 10% de níquel em massa e posteriormente calcinados à 500°C por 3 h à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo denominados por $Ni/Ce_xAl_{2-x}O_3$ (catalisadores). Uma $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi usada como referência ($Ni/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). A difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS e MEV-FEG), análise termogravimétrica, densidade por picnometria a gás hélio, redução a temperatura programada e espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível foram às técnicas usadas nas caracterizações, além do teste catalítico “in situ” realizado na linha XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron analisando a estabilidade e evolução da estrutura cristalina por DRX. Os resultados mostram que houve formação do aluminato na síntese com início do aumento da refletividade em 380 nm; a presença dos defeitos microestruturais e macroestruturais impactaram na variação da refletividade na região do UV-visível e na variação dos valores das densidades ($5,06$ a $5,96\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$); morfologias heterogêneas expressadas por superfícies diversificadas, relevos acidentados, particulados tendendo à simetria equiaxiais e sinais de perfurações circunferenciais, além de cristais prismáticos crescendo paralelamente a superfície. Da reforma a seco do metano, as conversões de CO_2 e CH_4 ficaram acima de 60 %, mesmo havendo formação de coque na forma de nanotubos, todavia, não houve desativação dos catalisadores após 20 h de reação. Todos os catalisadores contendo cério apresentaram maior conversão de CH_4 e CO_2 e melhor estabilidade do que o catalisador $Ni/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, os catalisadores com 0,50 e 0,75 em mol de cério apresentaram maior seletividade para o CO_2 e maior quantidade de coque. O catalisador com percentual 0,25 em mol de cério apresentou os maiores percentuais de conversões, melhor estabilidade e menor formação de coque. O catalisador $Ni/Ce_1Al_1O_3$ apresentou melhor razão H_2/CO (1,02). O teste catalítico “in situ” mostra estabilidade da estrutura cristalina (CeAlO_3) e da fase $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ no em um dos catalisadores. Estes resultados mostram-se pertinentes, visto que o trabalho produziu em etapa única suportes catalíticos de perovskitas ($Ce_xAl_{2-x}O_3$) com estruturas estáveis que influenciaram positivamente no desempenho dos catalisadores a base de níquel aplicados na produção do gás de síntese, além de otimizar o processo de fabricação destes catalisadores com a eliminação da etapa de calcinação do suporte.

Palavras-chave: Perovskitas, $Ce_xAl_{2-x}O_3$, one-step, reforma a seco do metano, autocombustão e micro-ondas.

NICKEL-BASED CATALYSTS SUPPORTED ON PEROVSKITES OF TYPE $Ce_xAl_{2-x}O_3$ FOR THE DRY REFORMING OF METHANE

ABSTRACT

Cerium aluminate is a perovskite of the type $A_mB_nO_3$ which has little studied catalytic properties when synthesized by microwave assisted self-combustion. Therefore, the objective of this work was to produce cerium aluminate via microwave-assisted combustion in a single step using urea (250 % excess) as fuel and apply them as support for catalysts for the production of synthesis gas via methane dry reforming. The supports were named by $Ce_xAl_{2-x}O_3$, where x is the mol content of cerium ($x = 0,25; 0,50; 0,75$ e 1); After synthesis, the supports were impregnated in water with 10 % nickel by weight and then calcined at $500^\circ C$ for 3 h at $10^\circ C \cdot min^{-1}$, being denominated by $Ni/Ce_xAl_{2-x}O_3$ (catalysts). An $\alpha-Al_2O_3$ was used as a reference ($Ni/\alpha-Al_2O_3$). The x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM-EDS and SEM-FEG), thermogravimetric analysis, density the helium gas by pycnometry, programmed temperature reduction, absorption spectroscopy in the region of ultraviolet and visible were the techniques used in the characterizations, beyond the catalytic test "*in situ*" accomplished in XPD line in National Synchrotron Light Laboratory analyzing stability and evolution of the crystal structure by XRD. The results show that there was aluminate formation in the synthesis with the beginning of the reflectivity increase in 380 nm; the presence of microstructural and macrostructural defects impacted the reflectivity variation in the UV-visible region and in the variation of density values (5.06 to $5.96 g \cdot cm^{-3}$); heterogeneous morphologies expressed by diversified surfaces, rugged reliefs, particulates tending to equiaxial symmetry and signs of circumferential perforations, in addition to prismatic crystals growing parallel to the surface. From methane dry reforming, the conversions of CO_2 and CH_4 were above 60%, even though there was nanotube coke formation, however, there was no deactivation of the catalysts after 20 h of reaction. All cerium-containing catalysts showed higher CH_4 and CO_2 conversion and better stability than the catalyst $Ni/\alpha-Al_2O_3$. The catalysts with 0.50 and 0.75 mols of cerium presented higher CO_2 selectivity and higher coke content. The 0.25 mol percent cerium catalyst presented the highest conversion percentages, better stability and lower coke formation. The $Ni/Ce_1Al_1O_3$ catalyst presented better ratio of H_2/CO (1.02). The catalytic test "in situ" shows stability of the crystal structure ($CeAlO_3$) and the $CeAl_{11}O_{18}$ phase in one of the catalysts. These results are pertinent, since the work produced in one step perovskite catalytic supports ($Ce_xAl_{2-x}O_3$) with stable structures that positively influenced the performance of nickel-based catalysts applied in the synthesis gas production, besides optimizing the manufacturing process of these catalysts by eliminating the calcining step of the support.

Keywords: Perovskites, $Ce_xAl_{2-x}O_3$, one-step, dry reforming methane, self-combustion and microwave

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1.1.1 – Constantes de equilíbrio de reações envolvendo CH ₄ e CO ₂ a pressão atmosférica e em diferentes temperaturas	25
Figura 3.1.3.1 – Constantes de equilíbrio de reações na RSM em função das temperaturas de reações	29
Figura 3.1.3.2 – As quatro etapas do mecanismo de reação da RSM: a) Adsorção dissociativa do metano; b) Adsorção dissociativa de CO ₂ ; c) Formação de grupos hidroxílicos e (d) Oxidação de espécies de S-CH _x	31
Figura 3.2.1 – Ilustrações da estrutura cúbica do óxido de cério	34
Figura 3.3.1 – Equações químicas ilustrando as fases transitórias e a formação da fase alfa da alumina	37
Figura 3.4.1 – Ilustração da estrutura cúbica ideal do CeAlO ₃ e os sítios atômicos (A _m B _n O _p)	40
Figura 3.5.1 – Ilustração do mecanismo de aquecimento do forno convencional e do forno micro-ondas	45
Figura 4.1 – Fluxograma do trabalho	48
Figura 4.5.1 – Ilustração da configuração experimental dos testes catalíticos na RSM	55
Figura 5.1.1.1 – Resultados da difração de raios-X dos suportes após combustão por micro-ondas.....	58
Figura 5.1.3.1 – Microscopia eletrônica de varredura das perovskitas C _x Al _{2-x} O ₃	69
Figura 5.1.4.1 – Microscopia eletrônica por emissão de campo (MEV-FEG) das perovskitas Ce _x Al _{2-x} O ₃	71
Figura 5.1.5.1 – Espectro de refletância difusa na região do UV-Vis dos suportes.....	73
Figura 5.2.1.1 – Difração de raios-X dos catalisadores no estado fresco.....	76
Figura 5.2.2.1 – Microscopia eletrônica por emissão de campo (MEV-FEG) dos catalisadores no estado fresco	82
Figura 5.2.3.1 – Mapeamento elemento químico na superfície dos catalisadores pela espectroscopia por EDS.....	85
Figura 5.2.4.1 – Redução à temperatura programada dos catalisadores	87
Figura 5.3.1.1 – Conversão do metano à 700 °C na RSM	91
Figura 5.3.2.1 – Conversão do CO ₂ à 700 °C na RSM	94
Figura 5.3.3.1 – Rendimento do monóxido de carbono à 700 °C na RSM.....	96

Figura 5.3.4.1 – Rendimento de gás hidrogênio à 700 °C na RSM	98
Figura 5.3.5.1 – Razão do H ₂ /CO à 700 °C da RSM	101
Figura 5.4.1 – Evolução da estrutura cristalina por difração de raios x “ <i>in situ</i> ” dos catalisadores	103
Figura 5.5.1.1 – Análise termogravimétrica (TG) dos catalisadores pós RSM.....	106
Figura 5.5.2.1 – Micrografia eletrônica (MEV) dos catalisadores após a RSM	109
Figura 5.5.3.1 – Micrografia eletrônica por emissão de campo (MEV-FEG) dos catalisadores após RSM	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.2.1 – Reações químicas envolvidas na reforma do metano	27
Tabela 4.1.1 – Reagentes utilizados na formulação dos suportes e dos catalisadores	49
Tabela 4.3.1 – Relação em mol e formulação dos suportes e dos catalisadores.....	51
Tabela 5.1.1.1 – Parâmetros cristalográficos e densidade dos suportes	61
Tabela 5.1.1.2 – Propriedades cristalográficas dos suportes	65
Tabela 5.1.2.1 – Densidade por picnometria a gás hélio das perovskitas	67
Tabela 5.2.1.1 – Parâmetros cristalográficos e densidade dos catalisadores no estado fresco	78
Tabela 5.2.1.2 – Propriedades cristalográficas dos catalisadores no estado fresco.....	80
Tabela 5.3.1.1 – Resultado do desempenho catalítico na conversão de CH ₄ na RSM.....	89
Tabela 5.3.2.1 – Resultado do desempenho catalítico na conversão de CO ₂ na RSM.....	93

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS, SÍMBOLOS

mm	Milímetro
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UV-VIS	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível
eV	Elétrons-volts
Band-gap	Banda de energia
DRX	Difração de raios X
TG	Termogravimétrica
mL	Mililitros
nm	Nanômetro
rpm	rotação por minuto
α	Alpha
γ	Gama
β	Beta
θ	Teta
η	eta
δ	Delta
h	Hora
M	Metal impregnado na perovskita $Ce_xAl_{2-x}O_3$
2θ	Ângulo de difração
a, b, c	Parâmetros de rede (dimensões das arestas)
α, β, γ	Parâmetros de rede (dimensões angulares)
λ	Comprimento de onda
T_c	Tamanho do cristalito
Å	Angström
min	Minutos
$m^2 \cdot g^{-1}$	Metro ao quadrado por grama
(°)	Grau (ângulo)
RSM	Reforma a Seco do Metano
RSM (“ <i>in situ</i> ”)	Reforma a Seco do Metano (“ <i>in situ</i> ”)
OPM	Oxidação Parcial do Metano

RVM	Reforma a Vapor do Metano
GHSV	Gas-hourly-space-velocity (Velocidade espacial hora gás)
Cu κ	Radiação correspondente ao evento $\kappa\alpha$ do cobre
%	Porcentagem
%p	Porcentual em massa do elemento níquel
°C	Graus Celsius
K	Kelvin
GHz	Giga Hertz
He	hélio
°C.min ⁻¹	Graus Celsius por minuto
SE	Secondary Electrons - Elétrons secundários
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
RTP-H ₂	Redução a Temperatura Programada - Hidrogênio
EDS	Energy Dispersive Scanning
m ²	Metro quadrado
KV	Quilo volts
g	Gramas
cm ⁻¹	Centímetros elevado a menos um ou 1 sobre centímetros
mV	Milivolts
mA	Miliampere
“x”	Coeficiente estequiométrico para o percentual de cério na composição da perovskita
“2-x”	Coeficiente estequiométrico para o percentual de alumínio na composição da perovskita
mol	Mols – unidade de quantidade de substância
MW	MicroWave
mg	Miligrama
TCD	Thermal Conductivity Detector
σ (S.cm ⁻¹)	Condutividade elétrica
cm ² .g ⁻¹	Centímetro ao quadrado por grama
ϵ_r	Constante dielétrica
cm	Centímetro
cm ³	Centímetro cúbico

$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	Centímetro cúbico por grama
W	Watts
Hz	Hertz
$\text{mL}.\text{min}^{-1}$	Mililitros por minuto
$\text{L}.\text{h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Litros por hora grama
Ce : Al	Relação estequiométrica do cério alumínio na síntese
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cério hexahidratado
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de níquel hexahidratado
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de Alumínio nonahidratado
H_2/CO	Razão gás hidrogênio monóxido de carbono
$\text{A}_m\text{B}_n\text{O}_p$	Estrutura de uma perovskita – sítios atômicos
$\text{Cos}(\theta)$	Cosseno do ângulo teta
$\%.\text{h}^{-1}$	Porcentagem por hora – taxa de desativação por hora
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
rad	Radiano
hkl	Índice de Miller para os planos atômicos
fwhm	Full width at half-maximum
u.a.	Unidade adimensional
(g)	Gasoso – gás
ρ	Densidade – grama por centímetro cúbico
XPD	Difração de raios X em policristais - linha de luz Síncrotron
Å^3	Angström ao cubo
F-T	Fischer Tropsch
$\text{Kj}.\text{mol}^{-1}$	Quilo joule por mol – energia por quantidade de substância
ΔGr°	Energia livre

SUMÁRIO

Capítulo 1	17
1 INTRODUÇÃO	18
Capítulo 2	20
2 OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
Capítulo 3	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 REFORMA A SECO DO METANO (RSM).....	23
3.1.1 Principais reações químicas envolvidas na RSM.....	25
3.1.2 Termodinâmica da reação	25
3.1.3 Mecanismo de reação	28
3.1.4 Catalisadores utilizados na reforma a seco do metano	32
3.2 ÓXIDO DE CÉRIO	33
3.3 ALFA-ALUMINA (α -Al ₂ O ₃).....	35
3.4 ALUMINATO DE CÉRIO.....	38
3.5 COMBUSTÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS.....	43
Capítulo 4	47
4 METODOLOGIA	48
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	49
4.2 SÍNTESE DOS SUPORTES	49
4.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	50
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS	51
4.4.1 Difração de raios-X (DRX)	51
4.4.2 Espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e do visível.....	52
4.4.3 Picnometria a gás Hélio (Densidade)	52

4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).....	53
4.4.5	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).....	53
4.4.6	Mapeamento por energia dispersiva (MEV-EDS).....	53
4.4.7	Redução à temperatura programada (RTP-H2)	53
4.4.8	Análise termogravimétrica (TG)	54
4.5	TESTE CATALÍTICO DA REFORMA A SECO DO METANO	54
4.6	TESTE CATALÍTICO DA REFORMA A SECO DO METANO “ <i>in-situ</i> ”	56
Capítulo 5		57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1	CARACTERIZAÇÕES DOS SUPORTES	58
5.1.1	Difração de raios-X.....	58
5.1.2	Picnometria a gás Hélio (Densidade.....	66
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).....	68
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campos (MEV-FEG)	70
5.1.5	Espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e do visível.....	72
5.2	CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES NO ESTADO FRESCO.....	75
5.2.1	Difração de raios-X.....	75
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG).....	81
5.2.3	Mapeamento por Dispersão de Energia (MEV-EDS)	84
5.2.4	Redução à temperatura programada (RTP-H2)	86
5.3	DESEMPENHO CATALÍTICO NA REFORMA A SECO DO METANO	89
5.3.1	Conversão de CH4	89
5.3.2	Conversão de CO2	92
5.3.3	Rendimento de monóxido carbono (CO).....	95
5.3.4	Rendimento de Hidrogênio (H2)	97
5.3.5	Razão H2/Co.....	99
5.4	TESTE CATALÍTICO DA REFORMA A SECO DO METANO “ <i>in-situ</i> ”	102

5.5	ANÁLISE QUANTITATIVA E MORFOLÓGICA DO COQUE.....	105
5.5.1	Análise termogravimétrica (TG)	105
5.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS).....	108
5.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG).....	110
Capítulo 6	113
6	CONCLUSÕES.....	114
Capítulo 7	117
	REFERÊNCIAS.....	118



Capítulo 1 -
Introdução



1 INTRODUÇÃO

Na atualidade industrial, a elevada emissão de dióxido de carbono (CO_2) e gás metano (CH_4) na atmosfera é um problema ambiental que tem recebido grandes esforços de capital e intelectual para conversão desses gases em matéria-prima para a indústria do gás de síntese (H_2 e CO). O CO_2 e CH_4 são gases nocivos à saúde ambiental e humana, porém, segundo a literatura ^(1,2) quando convertidos em H_2 e CO tornam-se bastantes rentáveis e atrativos para a indústria de hidrocarbonetos, por causa da tecnologia de baixo custo empregada nesse processo de conversão e pelo fato desse processo de conversão já estar relativamente estabelecido ⁽¹⁾.

O processo de conversão do metano e dióxido de carbono em gás de síntese (CO e H_2) conhecido como reforma a seco do metano (RSM) é uma tecnologia que vem estimulando as pesquisas em novos catalisadores, ou aperfeiçoando os já empregados que ofereçam resistência à formação do coque e com baixo custo ⁽³⁾ de produção. Isso vem se tornando um desafio tecnológico visto que catalisadores à base de níquel oferecem baixo custo, mas, apresentam baixa resistência ao coque, e isso tem estimulado às pesquisas na utilização de elementos de terras raras para serem aplicados na função de suporte e/ou de promotores para a fase ativa.

Por oferecer baixo custo, comumente são usados os catalisadores a base de níquel suportado em óxidos de metais não nobres, tais como: SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , entre outros ^(4,1,3), $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁶⁾; peneiras moleculares mesoporosas: MCM-41 ^(7,8); em óxidos de metais alcalinos ⁽⁹⁾ e também podendo ser utilizados elementos de terras raras como cério ⁽¹⁰⁾ cério com zircônia ⁽¹¹⁾, Lantânio ⁽¹²⁾ e vários catalisadores metálicos como Rutênio, Ródio, Platina, Paládio, Irídio, Níquel e Cobalto ⁽¹³⁾. Todavia os elementos de terras raras oferecem maior custo de produção. Na função de suporte, o cério foi usado como aluminato (CeAlO_3) e apresentou bom desempenho na gaseificação do carbono ⁽¹⁴⁾, especificamente quando sintetizado por co-precipitação sendo posteriormente calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h. Nesse sentido, ressalva-se a projeção de uma rota de síntese que viabilize a obtenção de aluminato de cério (CeAlO_3) com propriedades físicas, morfológicas e texturais que proporcionem bom desempenho para catalisadores à base de níquel na RSM.

Na autocombustão, a sintetização dos produtos é devido ao calor liberado durante a reação química que é de natureza de oxido-redução e/ou de transferência dos elétrons ⁽¹⁵⁾. Nessa síntese há um gradiente abruuto de temperatura e possível formação da fase secundária em virtude das condições termodinâmicas presentes nos mecanismos da autocombustão assistida

por micro-ondas. E por isso houve a necessidade desse estudo sobre os efeitos que síntese por autocombustão assistida por micro-ondas, usando um único combustível, pudesse atribuir nas propriedades texturais e morfológicas das perovskitas do aluminato de cério. Sendo assim, houve uma necessidade de avaliar as propriedades físicas, morfológicas, microestruturais e a produção de nanoparticulados que a síntese por autocombustão assistida por micro-ondas pudesse atribuir na perovskita $CeAlO_3$. Outro fator estimulante é a análise da variação do teor de cério na composição do aluminato, bem como seus efeitos na formação e nas propriedades desta perovskita; visto que na literatura foram encontrados alguns trabalhos que avaliaram as propriedades físicas, mecânicas, morfológicas, estruturas cristalinas, catalíticas, entre outras, apenas da composição estequiométrica de elemento cério ($CeAlO_3$), conforme exemplifica ^(16, 17,18,19,20,21,22,23).

Nesse sentido este trabalho objetivou desenvolver catalisadores a base de níquel suportado em perovskitas do tipo $Ce_xAl_{2-x}O_3$ e aplicá-los na reforma a seco do metano. Para isso, utilizou-se da síntese por autocombustão assistida por micro-ondas para obtenção do aluminato de cério vislumbrando a redução do tempo de fabricação do catalisador e a eliminação do tratamento térmico aplicado ao suporte. Além disso o trabalho propôs uma avaliação dos efeitos que a variação do percentual do cério pode conferir à formação e estabilidade da estrutura cristalina do aluminado de cério, e conseqüentemente os efeitos que essa variação pode atribuir ao desempenho catalítico da RSM. E, também os efeitos desta variação na redução ou na minimização da formação de espécies carbonáceas (coque). Neste sentido, a análise da variação torna-se pertinente visto que estudos se concentraram em avaliar as formulações estequiometricamente balanceadas ^(24,5).



Capítulo 2 -
Objetivos



2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar aluminato de cério ($Ce_xAl_{2-x}O_3$) por combustão assistida por micro-ondas em *one-step* variando o percentual de cério em mol e avaliando os respectivos efeitos dessa variação na formação da estrutura cristalina do $Ce_xAl_{2-x}O_3$. Além disso, utilizar as perovskitas $Ce_xAl_{2-x}O_3$ como suportes para catalisadores à base de níquel ($Ni/Ce_xAl_{2-x}O_3$) destinados para a reforma a seco do metano.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para a execução deste trabalho foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Sintetizar perovskitas de aluminato de cério por *one-step* via autocombustão assistida por micro-ondas;
- ✓ Avaliar os efeitos da variação do percentual de cério na formação da(s) estrutura(s) cristalina do aluminato de cério e na reforma a seco do metano;
- ✓ Avaliar os efeitos da variação do teor de cério na estabilidade da estrutura do aluminato durante o teste catalítico da reforma a seco do metano “*in situ*”;
- ✓ Caracterizar as propriedades físicas (densidade e óptica), morfológicas e microestruturas dos aluminatos de cério sintetizados por autocombustão assistida por micro-ondas.



Capítulo 3 -
Revisão bibliográfica



3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 REFORMA A SECO DO METANO (RSM)

Com a dominância dos combustíveis fósseis na economia global os impactos ambientais gerados por esta matriz energética vêm levantando questionamentos recentemente, por causa dos seus respectivos efeitos provocados ao meio ambiente, essencialmente. Em sentido contrário a esses efeitos e na busca pela preservação ambiental, novas tecnologias estão sendo estudadas com o propósito de promover uma nova ordem mundial que trata da preservação ambiental focando na busca por novas formas de geração de energia ⁽⁷⁴⁾.

Um critério importante na produção do gás de síntese é o fato dele ser considerado um alicerce nesse segmento industrial, e portanto, pode ser introduzido como reagentes em outras aplicações tais como síntese de Fischer-Tropsch, metanol, combustíveis líquidos valiosos, produtos químicos ^(25,1), etanol ⁽¹⁾ e éter-dimetílico ^(9,26,27). E neste contexto, a reforma do metano é o método, comum, mais utilizado pela indústria para gerar o gás de síntese. Existem três tipos de processos na reforma do metano: a oxidação parcial do metano (OPM), a reforma a vapor do metano (RVM) e a reforma a seco do metano (RSM) ^(28,1, 9). A reforma a seco do metano é o processo que proporciona uma razão H₂/CO muito próxima de 1, valor adequado para a síntese de produtos químicos oxigenados ⁽²⁹⁾ e também para processo Fischer-Tropsch para produção de hidrocarbonetos ⁽³⁰⁾.

O processo da RSM em si, constitui-se de uma reação catalítica entre um hidrocarboneto (geralmente o CH₄) e o dióxido de carbono (CO₂), gerando uma mistura de monóxido de carbono (CO) e gás hidrogênio (H₂), mistura essa denominada por gás de síntese. Dos processos de reforma relatados até o momento, esse (RSM) é o que apresenta menor razão de H₂/CO, razão esta que é muito desejada para produção de hidrocarbonetos por meio do processo de Fischer-Tropsch. Do ponto de vista ambiental, vale salientar que o CH₄ e o CO₂ são os gases que oferecem maiores contribuições para o efeito estufa, o que viabiliza a beneficência do processo de RSM para com a questão ambiental. A reação global de processo é mostrada na Reação 1, sendo um processo endotérmico e estudos termodinâmicos indicam o favorecimento dessa reação em temperaturas superiores à 640 °C ⁽³¹⁾.

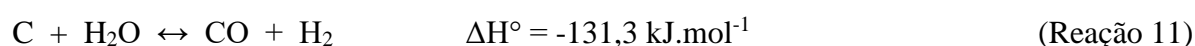
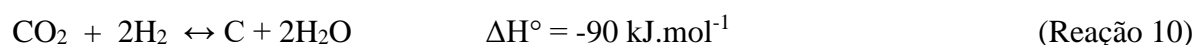
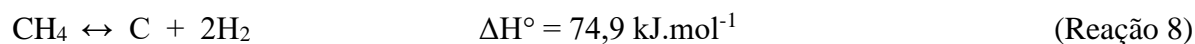
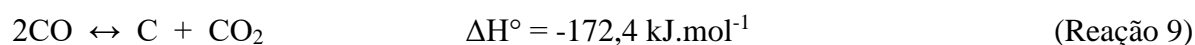


O primeiro estudo sobre a reforma do metano com o dióxido de carbono é datado de 1928 por Fischer e Tropsch. Já do ponto de vista ambiental e energético a reação de reforma do

metano é muito atraente por apresentar uma série de vantagens tanto da questão ambiental quanto de agregação de valor:

- ✓ Consumo de CH₄ e CO₂, que são gases responsáveis pelo efeito estufa;
- ✓ Conversão do gás natural em gás de síntese (H₂ + CO), produto com maior valor agregado;
- ✓ Produção de H₂ que pode ser usado como energia limpa.

Na reforma a seco do metano mediante certas condições de operações e da termodinâmica do sistema, pode ocorrer à formação de reações paralelas indesejáveis ⁽³²⁾. Dentre elas, estão a formação do carbono devido à reação de Boudouard (Reação 9); a de decomposição do metano (Reação 8) ⁽⁹⁾, a de troca gás-água (Reação 4) e a reação de gaseificação do carbono (Reação 11). Alguns trabalhos ⁽³³⁾ identificaram que a reação de Boudouard; a de decomposição do metano juntamente com a de hidrogenação do monóxido de carbono e a reação de hidrogenação do gás carbono são as responsáveis pela formação da espécie carbonácea no processo da reforma a seco do metano.

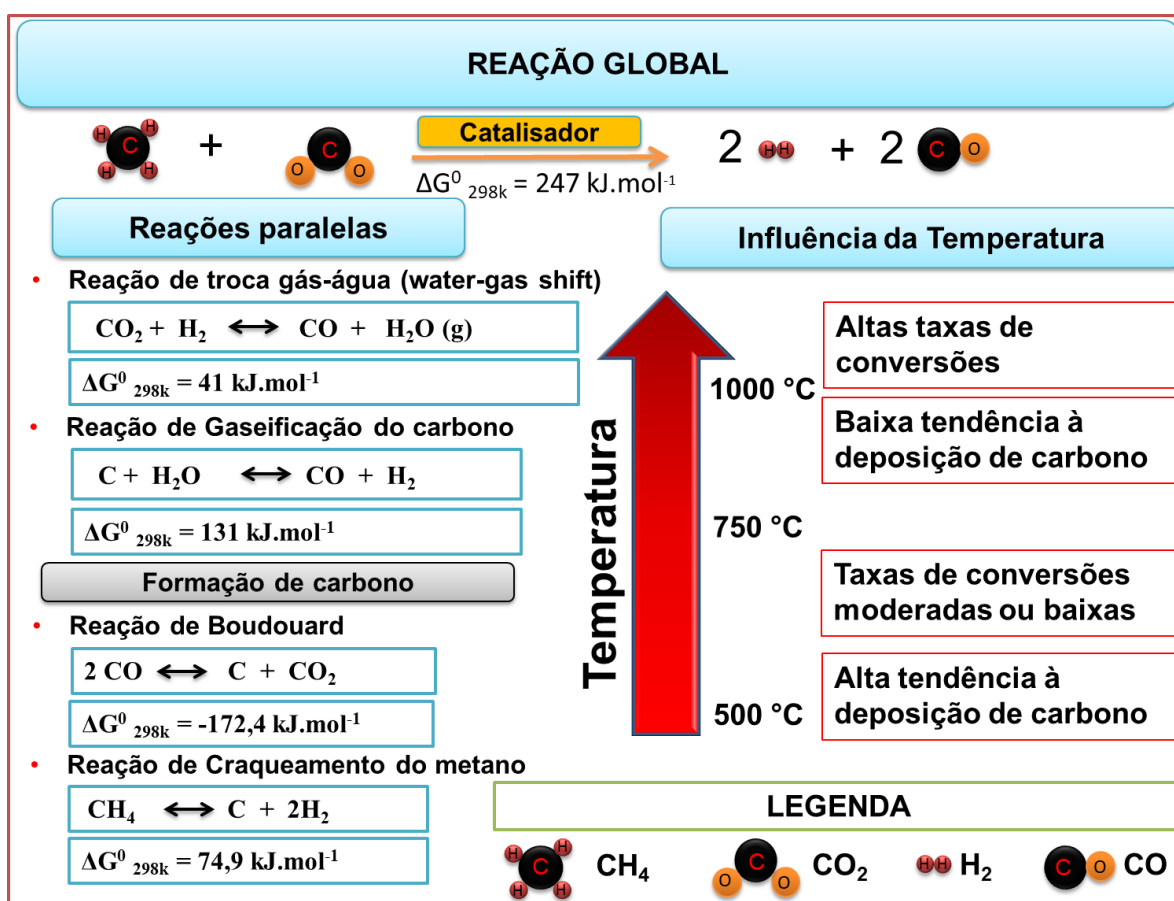


Foi verificado que existe uma tendência à deposição de carbono que a partir do gás de alimentação usando as razões de O/C e H/C pode-se fazer uma estimativa desse depósito. Uma alta tendência à formação de depósitos da espécie carbonácea tinha sido observada em testes com baixas razões de O/C e H/C. E considerando os processos de geração de gás de síntese, temos que a reforma a seco de metano as razões são: CH₄/CO₂ = 1; a O/C = 1 e a razão H/C = 2. Já na reforma a vapor tem-se as razões CH₄/H₂O = 1, a razão O/C = 1 e a alta razão do H/C = 6. Entretanto a oxidação parcial do metano (2CH₄/O₂) mostrou as razões de O/C = 1 e H/C = 4 ⁽³⁴⁾. Tendo em vista os valores das razões mencionadas para esses três processos de reforma, fica evidente que na reforma a seco do metano há maior tendência à deposição da espécie carbonácea ^(9,25,32).

3.1.1 Principais reações químicas envolvidas na RSM

Assim como todo processo químico, na reforma a seco do metano também é regido por eventos químicos de caráter endotérmico e exotérmico. Sendo assim, as principais reações químicas envolvidas na RSM são: uma reação principal (global) consiste na formação do gás de síntese a partir dos reagentes (CH_4 e CO_2) mediante condições físicas (temperatura) e químicas (catalisador); a reação de troca gás-água; reação de gaseificação do carbono; a reação Boudouard e a reação de craqueamento do metano, sendo elas apresentadas na Figura 3.1.1.1.

Figura 3.1.1.1 – Constantes de equilíbrio de reações envolvendo CH_4 e CO_2 a pressão atmosférica e em diferentes temperaturas



Fonte: Adaptada de Medeiros, 2014 ⁽⁴²⁾.

3.1.2 Termodinâmica da reação

Alguns autores ⁽³³⁾ realizaram a análise termodinâmica correspondente e apresentam as diferentes reações da RSM juntamente com suas respectivas constantes de equilíbrio em função da temperatura. O método de minimização de energia livre de Gibbs foi usado para análise da composição de equilíbrio do sistema reacional. E concluíram que a reação global da RSM é,

obedecendo a termodinâmica do sistema, favorecida em temperaturas reacionais acima dos 1000 K ⁽³⁵⁾.

Segundo a termodinâmica de um sistema, a espontaneidade de uma reação é estabelecida pela mudança negativa da energia de Gibbs (ΔG_r), e a não espontaneidade da reação ocorre pela mudança positiva da energia. Sendo que a constante de equilíbrio (K) na Equação 1 estabelece em que medida a reação deve ocorrer ⁽³³⁾.

$$K = \exp\left(\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right) \quad \text{Eq. (1)}$$

Quando a constante de equilíbrio for expressivamente maior do que 1 as reações não poderão ser deslocadas para o lado oposto o que levaria a alteração da proporção molar dos reagentes. Entretanto quando os limites da constante K tende ao valor de 1, a variação da razão molar dos respectivos reagentes sofre uma considerável influência na distribuição dos produtos. Termodinamicamente, para que ocorra uma reação espontânea a energia livre de Gibbs (ΔG_r) sempre será negativa, e um maior valor do $\ln(K)$ será necessário ⁽³⁷⁾. A Tabela 3.1.2.1 expõe as reações químicas envolvidas na reforma do metano.

Tabela 3.1.2.1 – Reações químicas envolvidas na reforma do metano

Nº	Reação química	kJ.mol ⁻¹
1	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247
2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41
3	$2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	106
4	$2\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{H}_6 + 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	284
5	$\text{CH}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$	136
6	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-90,6
7	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49,1
8	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	74,9
9	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172,4
10	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90
11	$\text{H}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	-131,3
12	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 3\text{CO} + 3\text{H}_2$	258,4
13	$3\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	136
14	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	204,8
15	$2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-37
16	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165
17	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206,2

Fonte: Adaptado de NIKOO, M. K. e AMIN, N. A. S., 2011⁽³³⁾

Já foi demonstrado que em uma mistura estequiométrica de reagentes químicos há uma relação entre as forças oxidantes e redutoras total e o calor da reação dessa mistura. Essa força é calculada a partir calores de formação dos reagentes e dos produtos da reação ⁽³⁶⁾.

3.1.3 Mecanismo de reação

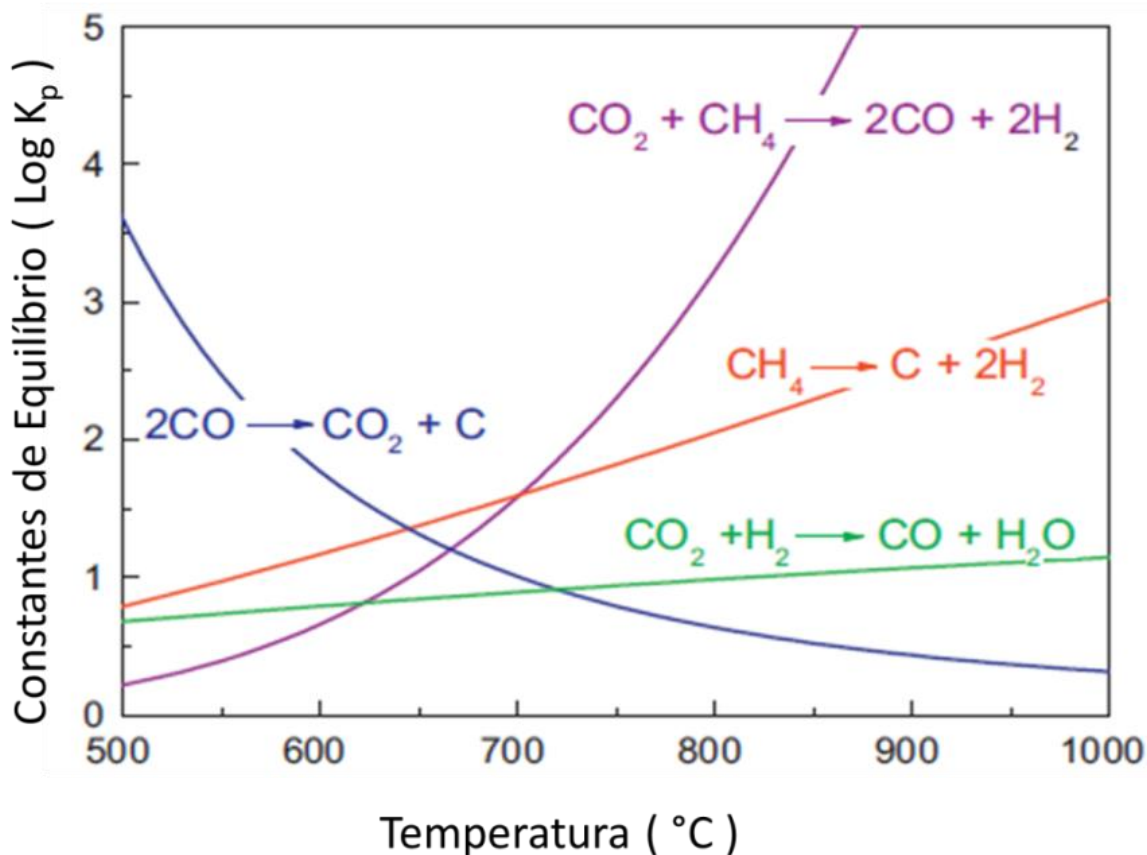
Como o processo de reforma a seco do metano envolve parâmetros termodinâmicos, mecanismos de formação de carbono, reação de dissociação de metano e CO_2 , é de suma importância conhecer os mecanismos das reações envolvidas, bem como a seleção das melhores condições das operações vinculadas a esse processo.

Para tanto, é sabido que o maior desafio tecnológico no uso de catalisadores à base do metal níquel está no fato dele oferecer um elevado potencial termodinâmico para a deposição de espécie carbonácea, o que, por consequência, induz a desativação do catalisador, eleva a queda de pressão, bloqueia o leito do reator e esmaga os particulados do catalisador^(38,10). E por essa razão que a formação do coque tem sido um dos principais obstáculos para a industrialização do processo de reforma a seco do metano. Sendo assim, é de suma importância da ênfase aos mecanismos que neutralizam ou bloqueiam a deposição do carbono nos catalisadores.

Similarmente a reforma a vapor do metano, a reação de despropocionamento do CO e a decomposição do CH_4 são os principais caminhos de deposição da espécie carbonácea^(39,40,41). A reação de despropocionamento tem caráter fortemente exotérmico e é favorecido em baixas temperaturas e mediante maior pressão, enquanto que a decomposição é termodinamicamente favorecida em condições inversas⁽¹⁰⁾.

No entanto, não existe um consenso em torno do mecanismo que rege a reação de reforma. O que é geralmente aceito na cientificamente é que os reagentes (CH_4 e CO_2) passam por um processo de quimissorção e dissociação dominada pela transferência de elétrons na superfície formada pelos metais de transição⁽⁴²⁾. Na Figura 3.1.3.1 estão expostas as constantes de equilíbrio das reações

Figura 3.1.3.1 – Constantes de equilíbrio de reações na RSM em função das temperaturas de reações



Fonte: Adaptado de CHEN, W., et al., 2013 ⁽¹⁰⁾

A presença indesejável de carbono na superfície do catalisador é devido ao fato dos sítios ativos produzirem espécies do tipo CH_x_{ads} enquanto o metano está adsorvido na sua superfície. E a reatividade do carbono adsorvido irá depender de fatores físico-químicos, tais como: interação da superfície catalítica, temperatura e tempo dos ciclos térmicos ^(43,44,45,42).

O mecanismo de reforma a seco catalítica do metano consiste na adsorção dissociativa do metano e do dióxido do carbono; na formação de grupos hidroxílicos e na oxidação e dessorção de intermediários. Ele é detalhado por PAPADOPALOU, C. et al. (2012) ⁽⁴⁶⁾ em quatro etapas, seguintes:

1. Adsorção dissociativa do metano: mesmo que a energia de dissociação das ligações CH_x-H dependa das propriedades da superfície, geralmente têm-se determinado que a dissociação do metano no catalisador é o passo determinante da velocidade de reação. Todas as espécies de CH_x parcialmente dissociadas se adsorvem preferencialmente em um sítio que completa sua tetravalência, com CH₃ adsorvendo no

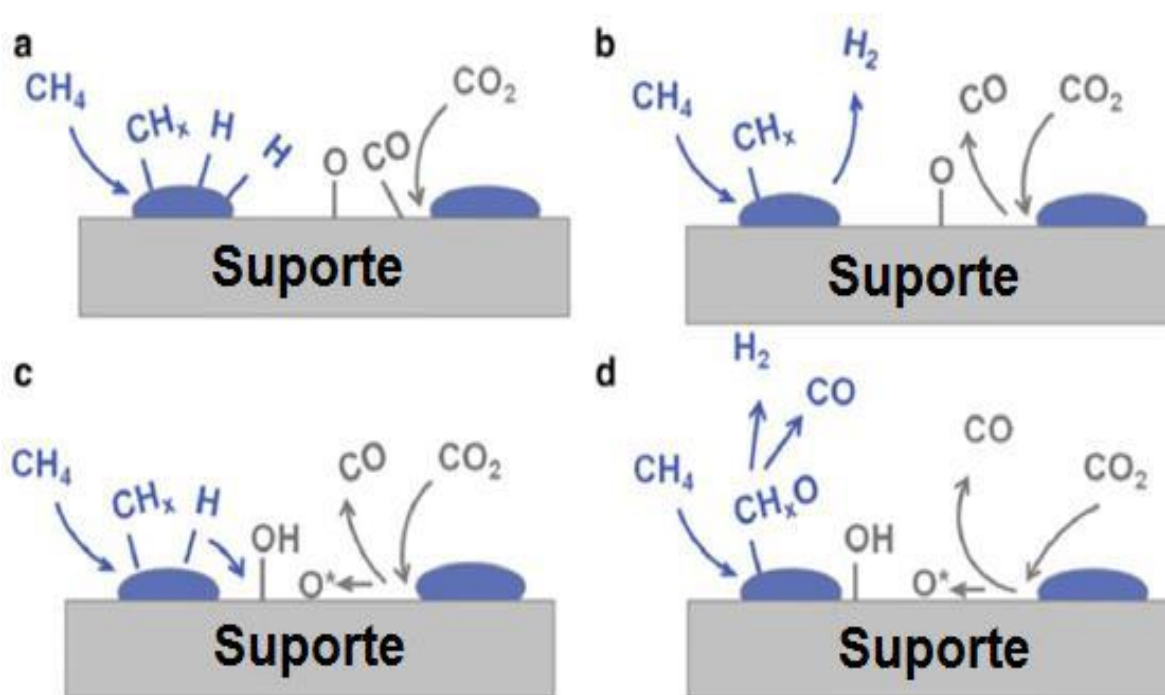
topo do átomo de metal, enquanto CH_2 adsorve entre dois átomos de metal (adsorção em ponte). Passo a passo, os sítios vão se tornando mais ativos para adsorção e dissociação de metano do que superfícies densas.

2. Adsorção dissociativa de CO_2 : a estrutura superficial e os defeitos também afetam a adsorção e a dissociação do CO_2 , que podem ocorrer de três formas: coordenação C-solitário, coordenação C e O (o carbono e um oxigênio adsorvem na superfície do catalisador e deixam um átomo de oxigênio exposto), ou coordenação O-solitário, com ambos os átomos de oxigênio ligados com a superfície de metal. As duas últimas geometrias de coordenação são mais favoráveis para a reforma a seco. Esta etapa é, geralmente, considerada rápida. O CO_2 tende a adsorver na interface suporte-metal.
3. Formação de grupos hidroxílicos: em relação à reforma a vapor, a reforma a seco apresenta mecanismos menos detalhados. No entanto, sabe-se que a reação de mudança de gás-água encontra-se em equilíbrio, isso significa que as reações superficiais a ela relacionadas são bastante rápidas. Os modelos mais desenvolvidos preveem a migração de hidrogênio da partícula de metal da fase ativa para o suporte onde eles formam grupos hidroxilas a temperaturas abaixo de 1073 K.
4. Oxidação e dessorção de intermediários: O oxigênio na superfície da partícula de metal reage com grupos S- CH_x (suporte interagindo quimicamente com CH_x) para formar S- CH_xO ou S-CO. Alguns autores consideram que os grupos S- CH_xO são precursores da formação de CO enquanto outros afirmam que o CO_2 adsorvido forma carbonatos que são reduzidos ao CO por carbono presente no metal. Outros autores afirmam que o S-CO é formado diretamente sem que haja a formação do intermediário S- CH_xO . Assim como para a reforma a vapor, não existe um consenso claro sobre os detalhes do mecanismo de reação na superfície do catalisador, do impacto da natureza do catalisador e das condições de operação que também são de grande importância. No entanto, em muitos casos, a formação e/ou a decomposição de formiatos (metanoatos) de S- CH_xO em CO e hidrogênio é considerada o passo determinante da velocidade de reação, especialmente sabendo que a dessorção de CO e hidrogênio é rápida.

É provável que a dissociação do metano ocorra preferencialmente sobre a espécie ativa metálica, enquanto a ativação do CO_2 é fortemente influenciada pelas características do suporte ⁽⁴⁵⁾. Entretanto é sabido que a ativação do CH_4 e CO_2 deve ser sincronizada, de tal maneira que não ocorra depósitos de carbono no catalisador. A Figura 3.1.3.2 apresenta uma sequência do mecanismo de dissociação do metano e dióxido de carbono da reforma a seco descrita por

PAPADOPAULOU et al. (2012) ⁽⁴⁶⁾: (a) Adsorção dissociativa de CH_4 na interface metal e metal-suporte, respectivamente; (b) Dessorção rápida de CO e H_2 ; (c) Formação de hidroxilas de superfície e vazamento de oxigênio; (d) Oxidação de espécies de S-CH_x empobrecidas com hidrogênio por hidroxilas de superfície e as espécies oxigenadas havendo formação de CO e H_2 .

Figura 3.1.3.2 – As quatro etapas do mecanismo de reação da RSM: a) Adsorção dissociativa do metano; b) Adsorção dissociativa de CO_2 ; c) Formação de grupos hidroxílicos e (d) Oxidação de espécies de S-CH_x



Fonte: Papadopaulou et al. (2012) ⁽⁴⁶⁾ apud ARAMOUNI, et al., 2018 ⁽³⁵⁾

Há diversas controvérsias com relação aos fatores contribuintes no processo da reforma a seco do metano, dentre eles: a natureza do metal, assim como também do suporte, os tipos de interação metal-suporte, as condições de reação, a faixa de temperatura proporcionam diferente performance e cinética para cada um dos catalisadores ⁽⁴⁷⁾. Normalmente os suportes são inativos, mas quando interagem com os sítios ativos dos metais tornavam efetiva sua participação na reação total, o que ficou explicado pelo mecanismo da bi-funcionalidade ⁽⁴⁸⁾. Outro fator importante para a atividade do catalisador é a basicificidade do seu suporte, além do método de preparação que influencia diretamente na microestrutura do catalisador, especialmente nos bi-metálicos, e a calcinação que afeta a interação do metal-suporte ⁽¹⁾.

3.1.4 Catalisadores utilizados na reforma a seco do metano

Atualmente nos processos de reforma, os catalisadores a base de níquel são os mais estudados, pois possui reatividade comparável aos metais nobres como platina, entretanto oferece menor custo ⁽³⁾ e isso é o que lhe confere maior vantagem para aplicação. Entretanto, a sua tendência em proporcionar alta formação de espécie carbonácea é o que vem se tornando um desafio tecnológico em sua utilização, daí a necessidade de estudos para aumentar à resistência ⁽¹⁰⁾ dos catalisadores a base de níquel em formar carbono, e/ou a introdução de elementos químicos que lhe confira essa propriedade. Nessa introdução, os metais alcalinos podem ser utilizados ⁽⁵⁰⁾, os alcalinos terrosos ⁽⁵¹⁾, também são utilizados elementos de terras raras ⁽⁵²⁾, além das ligas bi-metálicas ⁽⁵³⁾ e os metais de transição ^(54,55). Algumas dessas inclusões afetam a atividade catalítica, mas promove melhoria na estabilidade do catalisador ⁽¹⁰⁾; elas podem ser incorporadas na forma de óxidos e atuam como promotores para a fase ativa do níquel.

A desativação dos catalisadores é o maior problema na reforma a seco, o principal responsável pela desativação é a formação de espécies carbonáceas, seguido dos problemas de sinterização e a oxidação dos sítios metálicos. De acordo com AY e ÜNER (2015) ⁽⁵⁶⁾, a reversibilidade da desativação por depósitos de carbono pode ser conseguida por oxidações rápidas, todavia, é necessário controlar a temperatura para evitar perdas da área específica da fase ativa e sinterização das partículas do metal. Visto que a desativação por sinterização não é um fenômeno reversível.

Com exceção do ósmio, os metais nobres (grupo VIII-A), e não nobres (Cu, Ni e Co) usados na forma de óxidos e depositados em suportes adequados têm sido pesquisados para esse tipo de reação catalítica do metano com o CO₂ ⁽³⁹⁾. Por sua vez, a platina, é um dos metais nobres mais empregados para a atividade catalítica no reator de modo a evitar o acúmulo de depósitos de espécies carbonáceas e conseqüentemente a desativação ⁽⁴⁵⁾, todavia catalisadores à base de platina oferecem alto custo.

Para tentar minimizar a formação de coque provocada pelo níquel, muitos cientistas investigaram a utilização de catalisadores bi-metálicos, como o Rh-Ni suportados em alumina mesoporosa, o qual não apresentou deposição de carbono e melhorou a reatividade, do que os catalisadores monometálicos analisados ⁽¹³⁾. No estudo de GARCIA et. al. (2010) ⁽⁵⁵⁾, que utilizou o catalisador 0,4Pt- Ni/ γ -Al₂O₃ apresentando alta reatividade com metano e baixa deposição de carbono, quando comparado aos catalisadores monometálicos (0,4Pt/ γ -Al₂O₃ e

Ni/ γ -Al₂O₃). Um trabalho de revisão ⁽⁹⁾ relata diversos estudos que apresentaram aumento da reatividade dos catalisadores, quando o níquel é combinado com outros metais.

A viabilidade dos elementos de terras raras em catalisadores a base de níquel já vem sendo estudada, a exemplo: o Lantânio ⁽¹²⁾, usado como suporte na RSM compondo a estrutura de um aluminato (LaAlO₃). O cério, introduzido na forma de óxido (CeO₂) foi usado na função de promotor ⁽⁶⁾ na reforma autotérmica do metano e na reforma a seco do metano ^(14,24,57,58), já na forma de aluminato (CeAlO₃) foi usado como suporte na RSM onde mostrou capacidade para inibição do crescimento de filamento de carbono na superfície do níquel e ativo para decompor o CO₂, mas foi inerte para evitar a formação do carbono amorfo por via do craqueamento térmico do CH₄ ⁽¹⁰⁾.

Os catalisadores a base de níquel são muitos utilizados nas reações de hidrogenação, desidrogenação, metanação de gás de síntese, na reforma a vapor de metano, e na reforma a seco do metano, entre várias outras. Nestes catalisadores, a alumina ou a sílica são os materiais cerâmicos mais utilizados na síntese do suporte, no caso da alumina, as fases gama e alfa são as mais almejadas. Em escala industrial e devido à viabilidade econômica, nas reações de reforma do metano o catalisador mais utilizado é níquel suportado, especialmente, em α -alumina, devido a sua elevada estabilidade térmica, boa atividade catalítica ⁽⁵⁹⁾ e baixo custo ⁽³⁾.

3.2 ÓXIDO DE CÉRIO

Dentre os elementos químicos das terras raras, o cério é o que apresenta maior quantidade na crosta terrestre, quimicamente ele pode assumir dois estados de valência, sendo eles: o Ceroso com valência +3, descrito por Ce⁺³ e o cérico com valência de +4 e apresentado por Ce⁺⁴. Apesar da sua abundância, ele pode ser encontrado em pequenas proporções em vários minerais, todavia, a monasita e a bastinasita são as fontes mais importantes ⁽⁵⁹⁾. O elemento cério apresenta uma configuração eletrônica do tipo [Xe]4f¹5d¹s², e tem um caráter eletropositivo forte por causa do seu baixo potencial de ionização (3,49 kJ.mol⁻¹) para retirada dos três a predominância iônica das suas interações são dominantes ^(60,61,62).

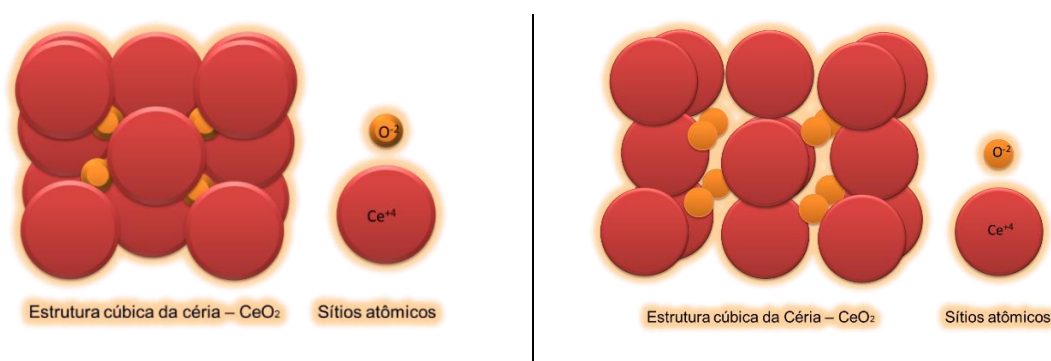
São inúmeros os seguimentos industriais que fazem inclusão do elemento do cério em seus produtos, dentre eles: a metalurgia, vidros, cerâmicas e catalisadores. Na indústria do aço, ele é usado para remover o oxigênio e o enxofre formando oxissulfetos estáveis e retendo traços de elementos indesejáveis como o chumbo e o antimônio ⁽⁵⁹⁾. Nas cerâmicas ele pode ser incorporado à alumina para retardar o aumento da cristalinidade, como introdução de defeitos e fontes de vacâncias de oxigênio para catalisadores ⁽⁶³⁾. Como também em células à

combustíveis e síntese catalíticas para conversões das emissões gasosas automotivas ⁽⁶⁴⁾. Também podendo ser incorporado em catalisadores aplicados na reforma do metano, onde é adicionado como promotor cuja função é o fornecimento de oxigênio através da formação de vacâncias.

Comumente o óxido de cério ou céria (CeO_2) é obtido a partir de uma fonte precursora (sal, hidróxido, óxido hidratado, ou carbonato) que é decomposta pela ação da temperatura. Geralmente utilizam-se os métodos de precipitação ou sol-gel; porém, mais recente, outros métodos são utilizados: decomposição ultrassônica, combustão, mecano-síntese, método de precursores poliméricos e condensação de gás inerte. Estas técnicas demonstraram ser eficientes na síntese da céria com partículas de diâmetro manométrico ⁽⁵⁹⁾. Também pode ser obtida por calcinação ⁽⁵⁷⁾; as reações por combustão em forno convencional; autocombustão por micro-ondas; método ácido cítrico ⁽¹⁴⁾ seguido de tratamento térmico; etc.

Com relação à estrutura cristalina da céria, ela possui um arranjo do tipo fluorita (CaF_2). Nele, um cátion de Ce^{4+} é ligado a oito ânions de oxigênio O^{2-} , e dessa combinação forma-se uma estrutura cúbica de corpo centrado, cujos, cátions tetravalentes do cério (Ce^{4+}) é coordenado por dois ânions de oxigênio (O^{2-}). Todavia, o número de coordenação dos dois íons não é igual de tal forma que quatro íons de Ce^{4+} ficam dispostos tetraedricamente em torno de cada íons O^{2-} ⁽⁶⁵⁾. A Figura 3.2.1 ilustra a estrutura fluorita do óxido de cério.

Figura 3.2.1 – Ilustrações da estrutura cúbica do óxido de cério



Fonte: Próprio Autor (2019)

Em suma, devido as propriedades de redox e caráter ácido-base do óxido de cério (CeO_2), que promovem fortes interações entre metal e suporte as quais influenciam no desempenho catalítico, os catalisadores de metais nobres (Pt, Rh, Pd) contendo a céria como suporte ou na função de promotor, mostraram-se promissores ^(66,57). Essas propriedades podem influenciar diretamente na resistência térmica do suporte; na dispersão dos metais suportados;

na oxidação e na redução dos metais nobres suportados; no comportamento catalítico de metais; na redução da formação das espécies carbonáceas na superfície do catalisador devido à elevada capacidade de armazenar oxigênio da céria. Capacidade essa, causada pelas vacâncias de oxigênio na interface metal-óxido de cério reduzido ⁽⁶⁷⁾.

Outra particularidade, é que os efeitos dos óxidos compósitos baseados em CeO₂ (CeO₂, CeZr, CeZrM (M = terra rara) com metal precioso pode manter o estado do metal através da reação de íons Ce³⁺/Ce⁴⁺. Em comparação com a gama alumina (γ -Al₂O₃) os suportes a base do CeO₂ podem melhorar o desempenho catalítico e restringir a sinterização dos metais preciosos ^(96,69).

3.3 ALFA-ALUMINA (α -Al₂O₃)

A alpha alumina (α -Al₂O₃) é um óxido de alumínio formado a partir do minério de bauxita pelo processo Bayer, mediante temperaturas de aproximadamente 1200 °C. A α -Al₂O₃ é a fase mais estável da alumina ^(70,71) apresenta propriedades bastante interessantes, a começar pela dureza superficial, resistência mecânica e a corrosão, resistência química, baixo coeficiente de expansão térmica ⁽⁷²⁾, estabilidade química, baixa condutividade térmica, estabilidade térmica, ponto de fusão (2050 °C), elevada resistividade elétrica ⁽⁷³⁾. Por ela apresentar essas propriedades pode ser utilizada em várias aplicações industriais, que vão desde materiais abrasivos (polimento, metalização, etc); suporte para catalisadores a base de níquel como exemplificado em outro trabalho ⁽⁷⁴⁾ e até funcionalidade em pastilhas de revestimentos térmicos para fornos.

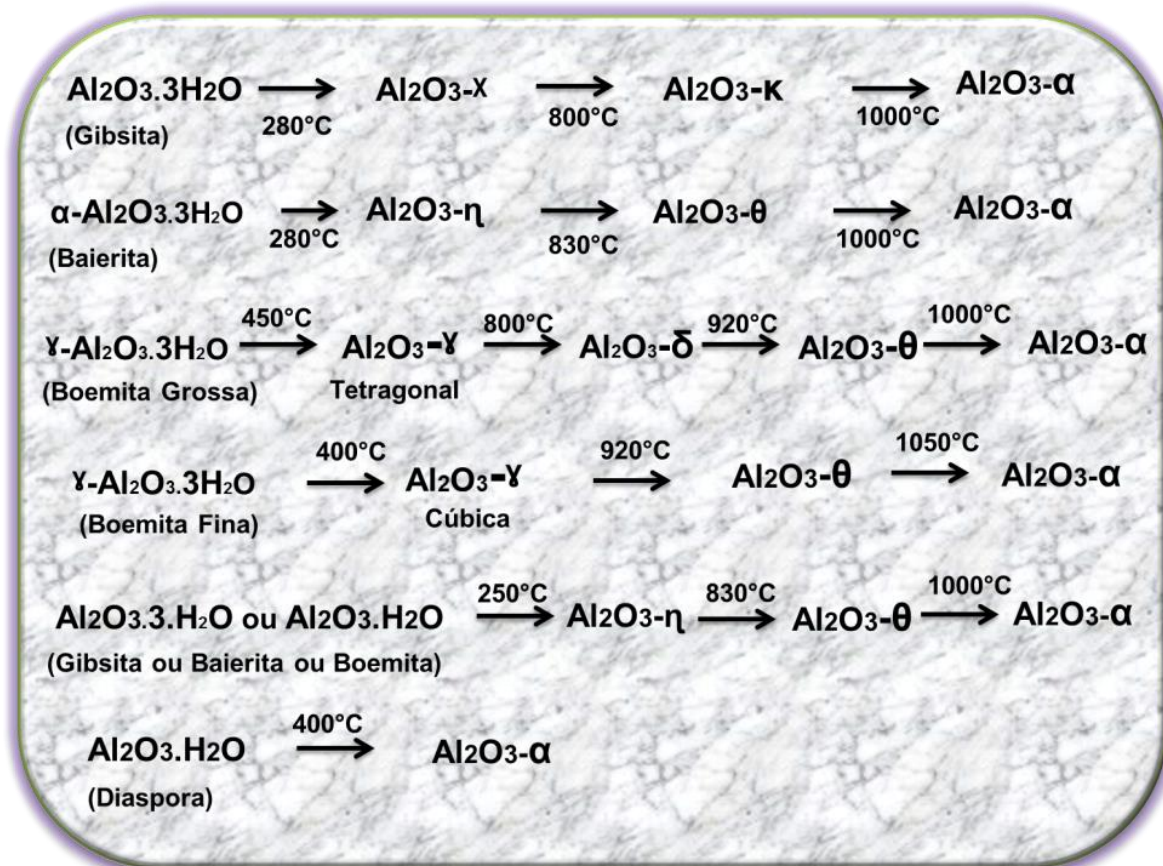
No processo de obtenção da alumina, o processo Bayer, há formação de um pó agregado com particulados com dimensionalidades (granulometrias) elevadas, as quais necessitam ser reduzidas a tamanho menores que sejam adequados para cada tipo de finalidade ^(75,71). Nessa perspectiva, é pertinente destacar que a rota de processamento é de fundamental importância para se atingir a fase desejada, onde na maioria dos casos é a α -Al₂O₃ a fase mais estável desse óxido.

Os precursores da alumina podem ser extraídos a partir do minério bauxita, sendo elas denominadas por aluminas hidratadas (Al₂O₃.xH₂O): A Gibsita, a Bairita, a Boemita e diáspora, quando submetidas aos tratamentos térmicos produzem as fase cristalinas metaestáveis (alumina de transição) denominada por gama (γ), eta (η), kappa (κ), beta (β), Chi (χ), sigma (δ),

teta (θ) e alpha (α). A fase alfa da alumina é cristalina e estável acima dos 1100 °C, com exceção da disporá ^(76,77,78,79,80,73).

A Figura 3.3.1 apresenta as fases apresentadas pela alumina, bem como, seus respectivos precursores com suas temperaturas de transformação de fase. De acordo com o caminho térmico para a obtenção da fase alpha (em todas as transições a fase alpha só é alcançada em altas temperaturas), com exceção da disporá. Isso mostra que o processo de obtenção pode ser projetado de maneira que atinja uma temperatura ou gradiente de temperatura favorável à formação e/ou estabilização da fase desejada. Sendo assim, essencialmente nos métodos de síntese química para produção de nanoparticulados: precipitação, precursores poliméricos, sol-gel, método de Pechini, solução de sais (nitratos), entre outros, aplica-se um tratamento térmico posterior à síntese para alcançar esse propósito. Também é factível à aplicação desse tratamento em métodos de reação por combustão, todavia, nas sínteses por combustão envolvendo altos teores de combustível (reação em solução sólida, autocombustão-assistida por micro-ondas) existe a possibilidade de alcançar a fase desejada, por meio da utilização da quantidade em excesso de combustível, o qual promoveria a elevação da temperatura a gradientes e/ou faixas de valores que proporcionaria a formação da fase desejada, e isso é termodinamicamente possível, visto que o fator físico que delimita a transição e formação da fase é apenas a temperatura.

Figura 3.3.1 – Equações químicas ilustrando as fases transitórias e a formação da fase alfa da alumina



Fonte: Adaptado de ALVES, A.C., 2017 ⁽⁷³⁾

Nessa perspectiva, é pertinente destacar que a rota de processamento é de fundamental importância para se atingir a fase desejada, onde, a depender da aplicabilidade a alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) é a fase pretendida. No entanto, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é caracterizada por apresentar uma baixa área específica em relação as demais fases desse óxido. Conforme relatado, na síntese por auto-combustão assistida por micro-ondas foi possível alcançar uma área de $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e após a calcinação por 3 h a 1000°C a área reduziu $4,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ⁽⁷⁴⁾. No trabalho ⁽⁸¹⁾ que partiu do resíduo de alumínio como matéria-prima e usando um método a base de solução ácida mediante calcinação de 1200°C obteve uma $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com área específica de $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ mediante calcinação a 1200°C . E também em um estudo ⁽⁸²⁾ onde conseguiram uma alumina alfa com área específica de $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ com tamanho de partículas primárias entre 40 a 60 nm e morfologia

distinta. Para tanto usaram o método de síntese por combustão de alumina nanocristalina usando glicina-nitrato.

Com relação ao combustível usado em síntese por combustão a ureia é um dos mais requisitados, por apresentar baixo custo, disponibilidade comercial expressiva e a natureza das suas ligações químicas específicas das duas moléculas do grupo amino responsáveis pela estrutura molecular da ureia. Quando utilizada uma mistura rica desse combustível, poderá acarretar na síntetização de partículas prematuramente ⁽⁸³⁾, ocasionando crescimentos das nanopartículas. Comumente, a ureia já é utilizada para formação da fase mais estável da alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) *in situ* sem tratamento térmico, embora, comumente a dimensionalidade primária dos particulados resultante seja apenas em escala submicrométrica, quando sintetizado por combustão em solução ⁽⁸⁴⁾ e nanométrico quando sintetizados por combustão assistida por micro-ondas ⁽⁸⁵⁾.

3.4 ALUMINATO DE CÉRIO

A literatura relata que o aluminato de cério é um óxido cerâmico com propriedade elétrica ^(86,87,18) e paramagnética ^(17,88) formado partir da reação entre o óxido de cério e a alumina sob atmosfera redutora ⁽⁸⁹⁾, podendo ser com e sem aplicação de vácuo ⁽⁹⁰⁾. Das propriedades elétricas, relatam-se ⁽⁸⁶⁾ uma condutividade (σ) de 10 S.cm^{-1} e uma constante dielétrica (ϵ_r) de 3000 a 10.000, obtidas usando uma frequência de 1 kHz. Já WANG, X., *et al.*, (2005) ⁽⁸⁷⁾ relatou condutividade de $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ e constante dielétrica superior a 600, obtidas num intervalo de frequência de 10 kHz a 10 MHz. Como a ferroeletricidade intrínseca causada pela alta constante dielétrica é descartada devido à estrutura cristalina do CeAlO_3 ser do tipo centrosimétrica, a mesma observação pode ser atribuída aos efeitos dos contornos de grão, e isso implica na necessidade de mais estudos para determinação da natureza dos altos valores da constante dielétrica ⁽¹⁹⁾.

Com propriedades físicas pertinentes, essa perovskita do tipo ABO_3 oferece propriedades ferroelétricas, ópticas e luminescência ^(91,92). Por ser constituída por elemento de terra rara o CeAlO_3 pode apresentar alto ponto de fusão próximo dos 2370 K ^(112,92) e coeficiente de expansão térmica de $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ⁽⁹⁴⁾, densidade de aproximadamente $6,12 \text{ g.cm}^{-3}$ ⁽⁸⁷⁾; $6,64 \text{ g.cm}^{-3}$ ^(18,20) e $6,69 \text{ g.cm}^{-3}$ ⁽⁹²⁾; propriedades fotocatalíticas com intervalo de band-gap de 3,3 eV ⁽⁹⁵⁾, 3,29 eV ⁽⁸⁷⁾ e 3,26 eV ⁽¹⁹⁾. Ele (CeAlO_3) possui estrutura do tipo perovskita e foi utilizado em muitas aplicações como: comunicação ótica, cristal de laser, materiais fotocatalíticos e dielétricos ⁽⁶³⁾. Além disso, há também aplicação do cristal de CeAlO_3 como eletrólitos sólidos,

medidores de gases e catalisadores ^(91,92). Com relação à cor, os espectros de absorção dos cristais de CeAlO_3 são definidos em três bandas separadas com picos a 331, 360 e 380 nm e uma banda larga com um pico a 227 nm. Eles podem corresponder à transição iônica $4f-5d^1$ do Ce^{3+} nessa perovskita ^(97,92) ou do seu análogo cristalino: fase $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$.

Sobre as propriedades catalíticas, um trabalho ⁽⁹⁶⁾ sobre interação metal-suporte em catalisadores de escape automotivos coloca que o CeAlO_3 é prejudicial para o desempenho catalítico. Já um estudo ⁽²⁴⁾ sobre a reforma autotérmica catalítica do metano destacou a formação do CeAlO_3 e que sua presença aumentou a oxidação catalítica do CO para o CO_2 . Neste caso, a oxidação catalítica do coque em CO_2 foi acelerada pelo CeAlO_3 . Também, coloca que o catalisador que reagiu a 850 °C durante 100 h de teste manteve a atividade catalítica e não contiveram coque em quantidade significativa. Em um trabalho sobre catalisadores de Ni/ CeAlO_3 - Al_2O_3 para reforma do CH_4 e CO_2 os autores ⁽¹⁰⁾ concluíram que o CeAlO_3 é capaz de coibir o crescimento dos filamentos de carbono na superfície do níquel metálico, e por natureza, ele oferece atividade de decomposição catalítica do dióxido de carbono, além de formar oxigênio ativo na superfície. Porém, a formação do carbono amorfo por craqueamento térmico do CH_4 independe do aluminato de cério.

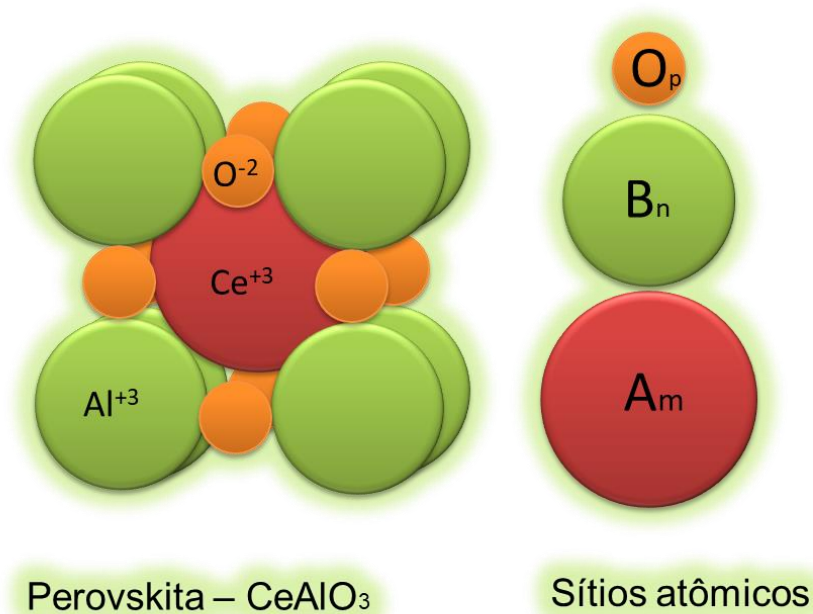
Outra aplicabilidade industrial do CeAlO_3 é nos sistemas de catalisadores onde pode ser adicionado uma quantidade significativa de CeO_2 sobre a camada da gama alumina ⁽⁹⁸⁾. O óxido de cério confere uma admirável estabilidade à superfície da gama alumina devido à formação do CeAlO_3 ^(99,107). Além dessas, a rede de perovskita mostrou uma eficiência na rede hospedeira para propriedades de luminescência ⁽¹⁰²⁾ o que confere outra notável aplicabilidade ao aluminato de cério.

Do ponto de vista estrutural e na formação das fases pertencentes ao aluminato de cério, um trabalho ⁽¹⁰³⁾ mostrou que os primeiros estudos sobre as transições de fase do aluminato de cério datados de 1960 ⁽¹⁰³⁾ observaram, por métodos ópticos, duas fases transitórias para o CeAlO_3 : a romboédrica a 363 K e a fase cúbica em 1253 K, e que as transições da fase romboédrica para a cúbica do CeAlO_3 em 1230 K foram previstas a partir da extrapolação de um composto correspondente (RAlO_3 , R = La, Pr, Nd) a temperatura de transição ⁽¹⁰⁴⁾. Nisso, apenas o ponto de transição de fase da romboédrica para cúbica foi determinado em 1371 K ⁽¹⁰⁵⁾. Em outros estudos com análise termogravimétrica derivada ou diferencial os autores ⁽¹⁰⁶⁾ relatam duas transformações de fase do CeAlO_3 , em 310 K e 450 K, e em outro trabalho ⁽⁸⁶⁾ sobre as propriedades elétricas e ópticas de monocristais dessa perovskita ratifica essas transformações entre 310 K e 440 K, e confirma a transição em alta temperatura para a fase

cúbica, iniciando em 1170 K e finalizando aos 1400 K. Entretanto, não há informações sobre as especificidades estruturais de semelhantes alterações do aluminato de cério, e nem sobre o ciclo térmico do CeAlO_3 ⁽¹⁰³⁾. Dentre os compostos dos orto-aluminatos de lantanídeos, a estrutura do CeAlO_3 oferece uma particularidade interessante, que é a presença de uma simetria distinta das apresentadas pelas estruturas similares (LaAlO_3 e PrAlO_3) em temperatura ambiente.

Um estudo sobre a estrutura do CeAlO_3 ⁽¹⁰⁰⁾ observou que à temperatura ambiente o aluminato de cério (CeAlO_3) apresenta, efetivamente, uma estrutura cristalina do tipo tetragonal, porém possui uma estrutura de super célula ao invés de uma estrutura primitiva. Essa estrutura tetragonal também foi reportada por outro autor ⁽¹⁰¹⁾ como sendo a mais próxima da perovskita ideal. A intensidade das reflexões de superredes, e em uma perovskita do tipo ABO_3 , é determinada pelos desvios atômicos do oxigênio para distâncias maiores das suas posições ideais, quando não existe o deslocamento de cátions ocupantes dos sítios A e B. A Figura 3.4.1. ilustra uma estrutura cúbica do CeAlO_3 e os sítios atômicos construída com base em um estudo sobre a estrutura do aluminato de cério ⁽¹⁰⁰⁾ e no artigo de revisão ⁽¹⁰⁸⁾ sobre perovskitas interlantanídeo. Nesse tipo de estrutura, a depender da origem adotada na célula unitária, os cátions trivalentes de alumínio (Al^{+3}) ficam posicionados nos vértices da célula, e os cátions trivalentes de cério (Ce^{+3}) estão posicionados no centro, enquanto que os íons de oxigênio (O^{-2}) ocupam as arestas da célula unitária ⁽¹⁰⁸⁾.

Figura 3.4.1 – Ilustração da estrutura cúbica ideal do CeAlO_3 e os sítios atômicos ($A_m B_n O_p$)



Fonte: Próprio Autor (2019)

Com relação aos tipos de estruturas formadas pelo aluminato de cério, é sabido que ele pode apresentar os seguintes sistemas cristalinos: ortorrômbica, romboédrica, tetragonal, cúbica ^(109,105) hexagonal ⁽¹¹⁰⁾ e trigonal ^(111,112), sendo as três primeiras relatadas na década de 1949 e duas últimas foram relatadas posteriormente como variações dessas. As estruturas avaliadas apresentaram suas particularidades cristalográficas, tais como parâmetro de rede (dimensional ou angular) volume da célula unitária, sítios, distorções, fator de tolerância de Goldsmith, grupo espacial, entre outras.

Em 2004 realizou-se um estudo ⁽¹⁰⁷⁾ por difração de raios X com refinamento de Rietveld, da estrutura de perovskita do aluminato de cério sob temperatura ambiente ratificando a simetria tetragonal do CeAlO₃, todavia, uma super célula com parâmetros ($a = 5,32489(6) \text{ \AA}$, $c = 7,58976(10) \text{ \AA}$) e grupo espacial do tipo *I4/mcm* ficou evidenciado. Em outro trabalho ⁽¹⁰⁹⁾ de 2006, feito com difração de pó de nêutrons em tempo de vôo de alta resolução foi realizado na estrutura do CeAlO₃ em um amplo intervalo (4,2 a 1423 K) de temperatura. Além de confirmar a predominância da estrutura tetragonal (grupo espacial *I4/mcm*) do CeAlO₃ em temperatura ambiente persistindo até 4,2 K, mostrou que acima da temperatura ambiente existe mais três fases transitórias, rara para perovskitas, só ocorrendo na estrutura do aluminato de cério: inicialmente vem a estrutura ortorrômbica em 373 K (grupo espacial *Imma*); seguida da romboédrica (grupo espacial *R3c*) a 473 K, e por última a estrutura cúbica presente em temperaturas acima dos 1373 K apresentando grupo espacial *Pm3m*. Além disso, as estruturas tetragonal, ortorrômbica e romboédrica apresentavam sistemas de inclinação específicos para seus dos eixos: $a^0b^0c^-$, $a^0b^-b^-$ e $a^-a^-a^-$, respectivamente ^(109,105).

Nas perovskitas do tipo ABO₃ o fator de tolerância de Goldsmith é calculado (Equação 2) a partir dos raios iônicos dos elementos presentes na estrutura, no caso de uma perovskita cúbica ideal o fator deve chegar ao valor 1 (um), todavia há um pequeno desvio na estrutura da perovskita cúbica ideal que impossibilitou atingir esse valor e usualmente a atribuição dada para esse desvio é a incompatibilidade dos raios iônicos provocada pela inclinação cooperativa dos sítios octaédricos. Admite-se que essa inclinação nos octaédricos BO₆⁻ dos compostos do tipo ABO₃ é provável quando os raios iônicos não atendem a condição do fator de tolerância ^(113,105). A Equação 3 é usada quando a substituição é feita no sítio B ⁽¹¹⁴⁾.

Perovskita
Tipo: ABO₃

$$\tau = \frac{(rA+rB)}{\sqrt{2}(rB+rO)}$$

Eq. (2)

Perovskita
 Tipo: $A(B_{0,5}B'_{0,5})O_3$

$$\tau = (rA + rB)\sqrt{2} \left(\frac{rB+rB'}{2+rO} \right) \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde rA , rB , rB' e rO são os raios dos íons. No entanto, um estudo ⁽¹⁰⁵⁾ sobre o efeito cooperativo pseudo-Jahn-Teller nas fases: tetragonal, ortorrômbica e romboédrica do $CeAlO_3$, coloca que essa sequência pode ser caracterizada por causa da interação do estado $(4f)^1$ (fundamental) com o estado excitado $(5d)^1$ para os íons Ce^{3+} . E que estas três fases podem ser representadas por distorções de um único componente T_{2u} , uma combinação linear de dois componentes T_{2u} e uma combinação linear de três componentes T_{2u} , respectivamente. Além disso, devido a esse efeito, a ordem destas perovskitas distorcidas pode ser inferida em função da elevação da temperatura, sendo: Tetragonal < Ortorrômbica < Romboédrica < Cúbica.

Uma propriedade física que está associada as transições dos orbitais é a refletância ou refletividade apresentada pelo $CeAlO_3$, propriedade esta que é caracterizada pelo comprimento de onda correspondente ao início do fenômeno da refletividade, bem como, o band-gap correspondente a este comprimento de onda. Dois trabalhos ^(19,87) mostram que o $CeAlO_3$ apresentou início de aumento da refletividade em comprimento próximo a 380 nm e a banda de energia estimada para o limiar de refletividade foi de 3,26 eV e 3,29 eV, respectivamente. Além disso, outros estudos ^(97,92) colocaram que os espectros de absorção dos cristais de $CeAlO_3$ estão definidos em três bandas: 331, 360 e 380 nm e uma banda larga em 227 nm.

Um estudo ⁽¹¹⁵⁾ sobre a redução do sistema $CeO_2-Al_2O_3$ altamente disperso e mediante de aquecimento em atmosferas oxidantes, foram os primeiros a observarem a formação de uma fase metaestável e hexagonal do aluminato de cério, cuja fórmula estrutural $Ce_{0,4}^{III}Ce_{0,6}^{IV}AlO_{3,3}$, é atingida a partir do $Ce_{III}AlO_3$ hexagonal nanocristalino por meio de uma leve oxigenação entre 175 a 200 °C do $CeO_2-Al_2O_3$ aquecido sob fluxo de H_2 mediante temperaturas entre 850–950 °C. Essa estrutura metaestável trata-se de um polimorfo contendo exclusivamente íons ce^{3+} e coexistente com a fase tetragonal do $CeAlO_3$ entre 850-900 °C de temperatura, desaparecendo em temperaturas maiores que esta faixa. Ele possui uma célula unitária com volume de 26 % superior ao volume da fase tetragonal. Nesse tipo de estrutura metaestável (hexagonal), a depender a origem adotada na célula unitária, os cátions trivalentes de cério (Ce^{+3}) ficam posicionados nos vértices da célula, enquanto que os cátions do alumínio (Al^{+3}) estão posicionados nos sítios octaédricos, e os ânions bivalentes do oxigênio (O^{-2}) ocupam as arestas e nos sítios tetraédricos da célula unitária ^(21,115).

Sobre os métodos de preparação, o aluminato de cério é uma cerâmica produzida pela reação entre o óxido de cério (CeO_2) com a alumina (Al_2O_3), podendo ser preparado por vários

métodos de síntese, seguido de um tratamento térmico em atmosfera de H_2 ^(152,115): co-precipitação ^(14,114), sol-gel ⁽¹¹⁴⁾, método de impregnação úmida por excesso de solução ⁽¹⁴⁾, pelo método de solução aquosa de ácido cítrico ^(14,20), reação de combustão com mistura de combustível ^(95,19,116), decomposição dos nitratos de cério em alumina ⁽⁸⁹⁾, reação no estado sólido ⁽⁹²⁾ sob vácuo e temperatura ⁽¹⁰³⁾, mistura estequiométrica de óxidos de CeO_2 e Al_2O_3 ^(18,90), finamente moída aquecida $1475\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de H_2 por 15 h ⁽¹⁰⁷⁾, ou a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h ⁽¹⁰⁹⁾, ou ainda em atmosfera de gás hélio por 2h a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ⁽¹⁷⁾. O $CeAlO_3$ também pode ser sintetizado por mistura sólida de oxalato ($Ce(C_2O_4)_3 \cdot X \cdot H_2O$) e alumina, aquecidos à $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora em forno à vácuo com pressão de 10^{-6} torr. Neste caso, o oxalato é decomposto em Ce_2O_3 que reagirá com a alumina para formar o respectivo aluminato ⁽¹⁶⁾. Também pode ser sintetizado cristais de $CeAlO_3$ por técnica de crescimento de cristais usando radiofrequência como fonte de aquecimento ⁽⁹²⁾, esses foram alguns dentre vários outros métodos de síntese.

Diante deste esboço, vale ressaltar que o método de síntese usado na produção do $CeAlO_3$ será impactante no tipo de estrutura formada ⁽¹⁾ e conseqüentemente na propriedade desejada. Isso porque, para a obtenção de um excelente catalisador, a técnica de preparação e o tipo de pré-tratamento ⁽¹¹⁷⁾ empregados, também desempenham uma função de suma importância na alteração das propriedades estruturais, no comportamento de redução e também no desempenho catalítico ⁽¹⁾ desejado para uma atividade específica.

3.5 COMBUSTÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

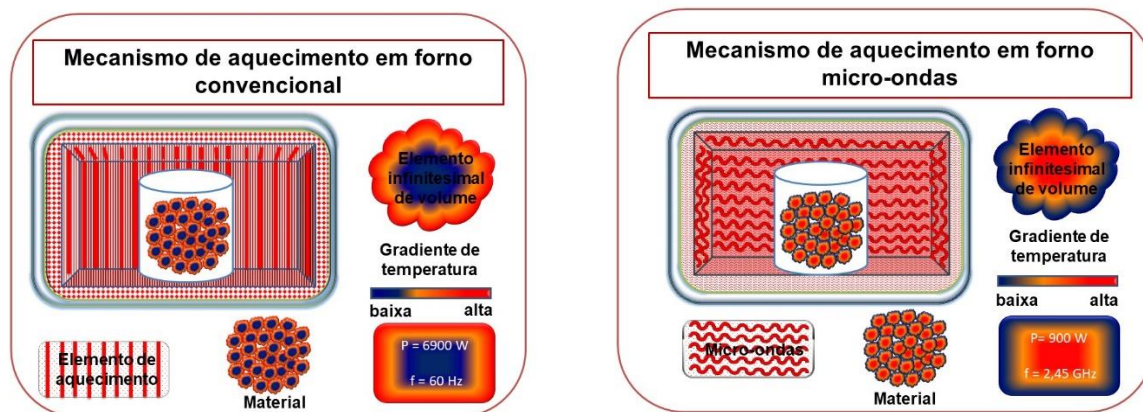
A reação no estado sólido da autocombustão assistida por micro-ondas consiste numa técnica de síntese química que envolve baixo custo no processo, possibilitando a reação em ínfimo espaço de tempo (rápida), elevada pureza (baixos índices de contaminantes) dos seus produtos de reação de baixo custo e difere das sínteses convencionais com relação ao mecanismo de aquecimento, uma vez que o calor é gerado no próprio volume da amostra através da interação das micro-ondas com a matéria. A reação de autocombustão assistida por micro-ondas consiste numa técnica de síntese que emprega um curto tempo de reação, oferece baixo capital financeiro, capaz de gerar partículas numa escala nanométrica e obter pó cerâmico com alta pureza composicional ^(15,118). Nesta síntese, a sintetização dos materiais utilizáveis é devido ao calor liberado durante a reação química que é de natureza de oxirredução e/ou de transferência dos elétrons ⁽¹⁵⁾.

Na síntese de combustão com micro-ondas a energia liberada é absorvida pela molécula do material aquecendo-o instantaneamente em dimensão volumétrica, enquanto nas sínteses de

combustão convencional o mecanismo de aquecimento do volume do material ocorre da superfície exterior para seu o interior, em virtude disso, surge um brusco gradiente de temperatura. Na combustão por micro-ondas o mecanismo de aquecimento acontece do centro para à superfície externa do volume de material, provocando gradientes de temperatura no sentido contrário ao gerado pelo método convencional de combustão. A formação de diferentes microestruturas no material é uma possível consequência desses mecanismos de aquecimento. E, por o aquecimento ocorrer de forma instantânea a extensão da reação pode ser controlada pela potência do forno micro-ondas ^(118,74). Outras características dessa técnica encontradas na literatura ⁽⁶⁸⁾ é que a energia eletromagnética liberada pela irradiação das micro-ondas estar no intervalo de 0,3 a 300 GHz do espectro eletromagnético o que corresponde a um comprimento de onda na faixa de 0,01 a 1 m, e portanto, contido no intervalo entre o infravermelho e a frequência de rádio ⁽¹¹⁹⁾. Além disso, a maior parte dos reatores que utilizam micro-ondas como elemento de aquecimento destinado à síntese química e na totalidade dos fornos de escala doméstica trabalham com frequência de 0,915 GHz ou 2,45 GHz, valores correspondentes aos respectivos comprimentos de ondas de 33 cm ou 12 cm, aproximadamente, e que são descritos pela comissão federal de comunicações para aplicações industriais, científicas e para finalidade em medicina ^(120,121).

A Figura 3.5.1 ilustra esses dois mecanismos de aquecimento. Nesse contexto, uma outra particularidade da síntese por autocombustão assistida por micro-ondas é que ela pode promover à formação da fase ou estrutura cristalina desejada, isso porque nesta técnica pode-se utilizar um ou mais combustíveis e/ou em quantidades excedentes e isso pode acarretar na liberação de energia em quantidade suficiente para garantir a formação e/ou estabilização da microestrutura. Diversos combustíveis podem ser usados, tais como: a glicina, $C_2H_5NO_5$, triazina tetraformol (TFTA, $C_4H_{16}N_6O_2$), hidrazina maléica ($C_4H_4N_2O_2$) e carbohidrazina ($CO(N_2H_3)_2$), sendo que a escolha do combustível utilizado vai afetar as características do pó obtido ⁽³¹⁾. Também podem ser usadas misturas de combustíveis em proporções estequiométricas balanceadas pelas massas dos comburentes. Na síntese de combustão em solução a mistura de glicina e ureia proporcionaram a formação de nano compósito CeO-CeAlO₃, além disso, a mistura favoreceu a formação do CeAlO₃ com menores tamanhos dos cristalitos e uma melhor sinterabilidade do que a síntese com apenas um único combustível ⁽¹¹⁶⁾. A Figura 3.5.1 ilustrar o mecanismo de aquecimento de um forno convencional e um forno micro-ondas sendo que ela foi construída com base em trabalhos encontrado na literatura ^(42,68).

Figura 3.5.1 – Ilustração do mecanismo de aquecimento do forno convencional e do forno micro-ondas



Fonte: Próprio Autor (2019)

O fundamento da síntese por meio da reação de combustão tem origem nos conceitos da termodinâmica utilizados na natureza química dos materiais explosivos e propelentes, envolvendo a reação de redox de uma mistura composta dos nitratos metálicos, atuando como reagentes oxidantes, e um combustível, tal como a ureia ou a glicina atuando como agente redutor⁽³⁶⁾. Logo, fundamentalmente a autocombustão assistida por micro-ondas consiste numa reação de combustão convencional, cuja ignição é provocada pelo calor oriundo do aquecimento produzido por moléculas polares que foram submetidas às incidências de energia com comprimento de ondas na região de micro-ondas.

Em comparação com os métodos usados comumente na síntese por reação de combustão (placa de aquecimento e mufla) as vantagens do mecanismo de aquecimento presente na síntese da autocombustão por micro-ondas são: ínfimo tempo necessário para atingir a temperatura de ignição e uniformidade da distribuição de temperatura, que neste caso é gerada internamente ao volume da própria solução precursora. Além disso, o aquecimento por meio das micro-ondas permite um maior domínio das condições de síntese, uma vez que a intensidade das emissões de micro-ondas pode ser rapidamente interrompida, reduzida ou ampliada, possibilitando obter materiais com características bastante específicas⁽⁴⁵⁾.

Uma desvantagem desse método de síntese é a apresentação de uma maior aglomeração do material, e que, devido às dimensões das micro-ondas serem pequenas, o rendimento do material produzido na síntese é pouco, sendo que para obter grandes quantidades de material

faz-se necessário a realização de várias sínteses, daí a limitação da síntese ainda estar condicionada a escala laboratorial, e para colocá-la em escala industrial seria necessário a construção de um forno maior, composto com magnetron mais potente, o que essencialmente aumentaria o rendimento na produção.

O método de autocombustão assistida por micro-ondas envolve a reação convencional de uma mistura redox, contendo sais metálicos de interesse como reagentes oxidantes, e um combustível, geralmente ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) como agente redutor. Normalmente nitratos são escolhidos como fonte de íons metálicos devido suas altas solubilidades em água, sendo assim necessárias baixas temperaturas para fundi-los, o que lhe conferem uma excelente homogeneidade da solução. A combustão da mistura de nitratos metálicos com ureia frequentemente ocorre com uma reação exotérmica não explosiva. A grande quantidade de gás liberado na combustão por micro-ondas possibilita a geração de uma chama que poderia atingir temperaturas bem elevadas^(36,45). Estudo mostra que uma síntese de combustão em solução com mistura de combustíveis atingiu temperatura de 900 °C e com apenas um combustível chegou aos 1100 °C, ambas medidas por um pirômetro óptico⁽¹¹⁶⁾.

Recentemente, a comunidade científica tem dado maior atenção a utilização de micro-ondas para finalidade de aquecimento e também para a síntese de particulados cerâmicos (pó)⁽¹²²⁾, essa atenção também é verificada pelo setor industrial. No trabalho de Rosa, R., et al (2013)⁽¹²³⁾ é verificado que houve uma intensificação na utilização das micro-ondas nas sínteses por reação de combustão cuja ênfase é a eficiência energética vinculada ao processo, gerando economia e possibilidade de obtenção de materiais estruturalmente avançados. O desafio tecnológico na atualidade dessa síntese é a ampliação dimensional dos fornos usados na autocombustão assistida por micro-ondas, visto que os dispositivos de geração das micro-ondas estão limitados a trabalharem em escala laboratorial.



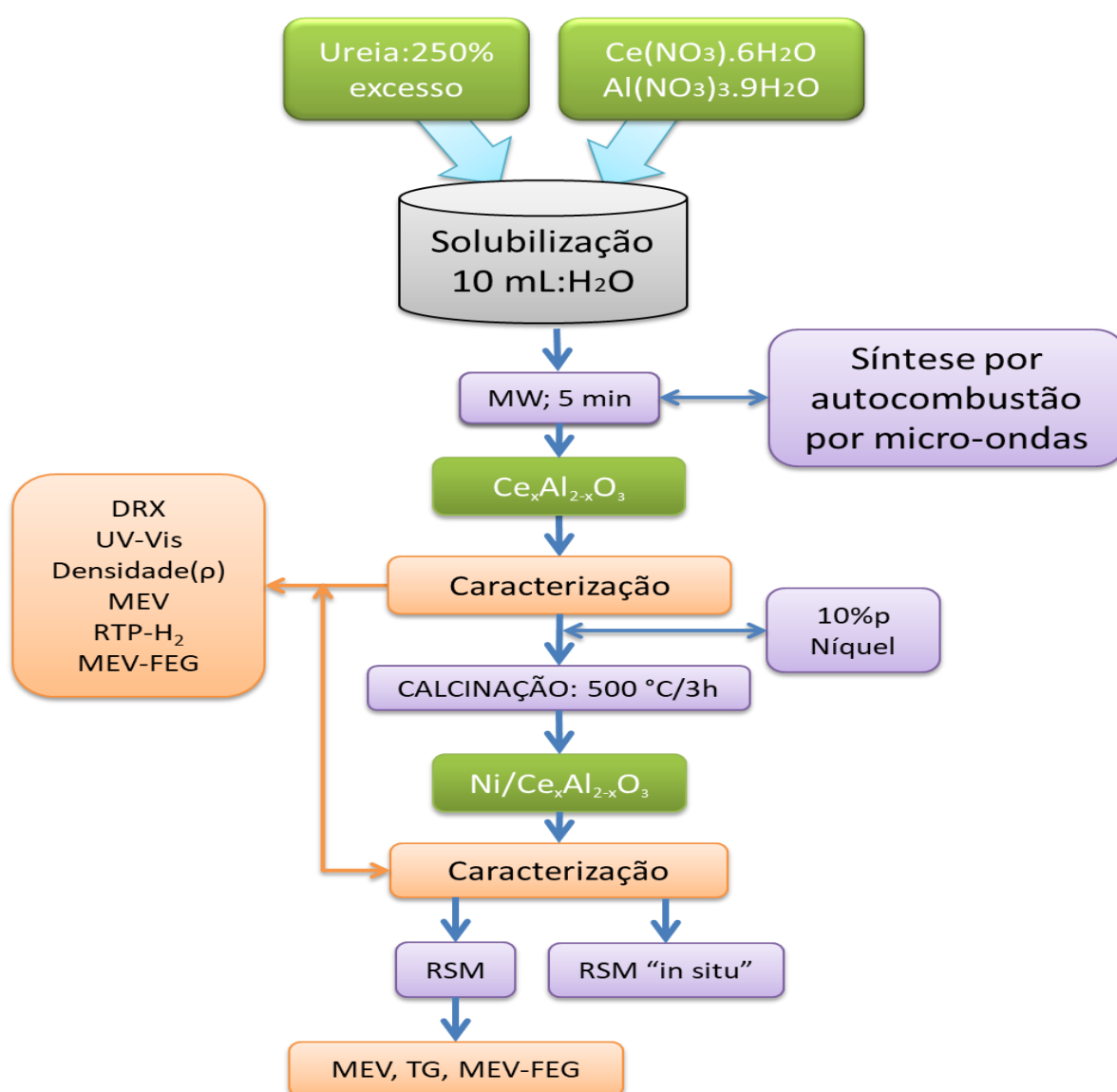
Capítulo 4 -
Metodologia



4 METODOLOGIA

O trabalho foi realizado em três fases: a primeira fase consiste na preparação e caracterização dos suportes; a segunda corresponde à impregnação da fase ativa (10%p de Níquel) nos respectivos suportes, à calcinação e a caracterização dos catalisadores; e a terceira etapa consiste dos testes catalíticos seguidos das respectivas caracterizações dos materiais pós reforma. A Figura 4.1 ilustra o fluxograma do trabalho, onde MW é a abreviatura de MicroWave e o teste de reforma a seco do metano “*in situ*” é representada pela sigla RSM “*in situ*”.

Figura 4.1 – Fluxograma do trabalho



Fonte: Próprio Autor (2019)

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Todos os materiais utilizados neste trabalho estão expostos na Tabela 4.1.1, bem como suas respectivas fórmulas químicas, peso molecular, pureza e fabricantes.

Tabela 4.1.1 – Reagentes utilizados na formulação dos suportes e dos catalisadores

Descrição	Fórmula Química	Fabricante	Peso molecular (g.mol ⁻¹)	Pureza (%)
Nitrato de alumínio nonahidratado	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Sigma Aldrich	275,13	98
Nitrato de Cério (III) Hexahidratado	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sigma Aldrich	434,22	99
Nitrato de níquel Hexahidratado	Ni(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sigma Aldrich	290,81	98
Ureia	CH ₄ NO ₂	VETEC	60,06	99

Observação: toda a água usada sofreu destilada simples

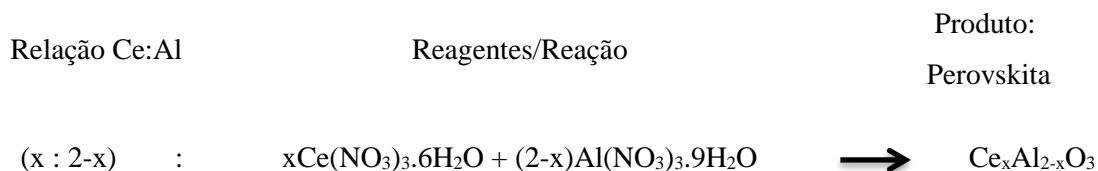
4.2 SÍNTESE DOS SUPORTES

Todos os cálculos dos reagentes foram realizados com base na química dos propelentes e explosivos ⁽³⁶⁾. Os suportes de aluminato de cério foram sintetizados via autocombustão assistida por micro-ondas em one-step. A síntese consistiu na solubilização da ureia (250% em excesso) e dos nitratos de Alumínio e do Cério em água destilada. O propósito deste excesso foi garantir a formação imediata do aluminato (CeAlO₃).

A solubilização foi realizada à temperatura ambiente (25 °C) e em um Becker de 1000 mL, mediante agitação vigorosa dos reagentes usando um agitador magnético. Após 10 minutos de agitação o Becker foi alocado na câmara de um aparelho de micro-ondas (Adaptado para a síntese em escala laboratorial). A potência usada no forno de micro-ondas foi de 900 W, com frequência de 2,45 GHz e o tempo foi programado para dez minutos. Entre três e cinco minutos, aproximadamente, a auto-ignição ocorre iniciando a autocombustão dos reagentes químicos gerando quantidade expressiva de energia térmica e formação de gases resultantes das reações envolvidas ^(124,31,74) e em seguida a obtenção do pó.

Os coeficientes estequiométricos da síntese foram estabelecidos com propósito de avaliar a variação do percentual de substituição do alumínio pelo cério na composição do

aluminato de Cério ($CeAlO_3$), e com base na reação de formação deste aluminato. Foi então estabelecida uma relação em mols de cério substituindo o alumínio na composição. A relação estequiométrica em mol projetada para o Cério e Alumínio, bem como a reação de formação do aluminato, estão expostos no esquema abaixo.



4.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Após a síntese os suportes ($Ce_xAl_{2-x}O_3$) foram impregnados com níquel, cujo percentual (10%p) em massa foi calculado em relação a massa do suporte. O óxido de níquel foi depositado na superfície dos $Ce_xAl_{2-x}O_3$ pelo método de impregnação via úmida mediante o seguinte procedimento: solubilização do sal precursor ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) em água destilada; adição do solubilizado sobre o aluminato de cério ($Ce_xAl_{2-x}O_3$); homogeneização manual por 12 min à temperatura ambiente; na sequência efetuou-se a evaporação do solvente em estufa (à 60 °C por 2 h). Posteriormente à etapa de impregnação o impregnado foi calcinando a 500 °C por 3 h com taxa aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em um forno tipo mufla microprocessado 7000-10p da marca EDG-3PS com capacidade volumétrica de 6,7 litros, potência de 6900 W, tensão de 220 volts, frequência de 60 Hz com câmara de temperatura podendo varrer um intervalo de 7 a 1200 °C. Os catalisadores foram identificados com as seguintes nomenclaturas:

Formulação

$M/Ce_xAl_{2-x}O_3$

Onde:

M = metal impregnado (Níquel);

x = percentual (mol) de cério na perovskita;

2-x = percentual (mol) de alumínio na perovskita;

$Ce_xAl_{2-x}O_3$ = suporte - aluminato de cério.

Observação: Os coeficientes estequiométricos: “x” e “2-x”, expressam o percentual em mol de cério:alumínio.

Sendo que o percentual de “x” foi adicionado na ordem crescente e variando de 0,25; 0,50; 0,75 e 1. Já o percentual de “2-x” foi substituído na ordem decrescente variando de 2; 1,75; 1,50; 1,25 e 1, respectivamente. Diante deste esboço os respectivos catalisadores foram

identificados de acordo com a relação dos percentuais de cério, alumínio e o respectivo metal impregnado. A Tabela 4.3.1 explicita a relação em mol de Ce:Al, a formulação e as respectivas nomenclaturas dos suportes e dos catalisadores.

Tabela 4.3.1 – Relação em mol e formulação dos suportes e dos catalisadores

Relação em mol Ce : Al (x : 2-x)	Formulação / nomenclatura	
	Suporte / Perovskita	Catalisador
0 : 2	α -Al ₂ O ₃	Ni/ α -Al ₂ O ₃
0,25 : 1,75	Ce _{0,25} Al _{1,75} O ₃	Ni/Ce _{0,25} Al _{1,75} O ₃
0,50 : 1,50	Ce _{0,50} Al _{1,50} O ₃	Ni/Ce _{0,50} Al _{1,50} O ₃
0,75 : 1,25	Ce _{0,75} Al _{1,25} O ₃	Ni/Ce _{0,75} Al _{1,25} O ₃
1 : 1	Ce ₁ Al ₁ O ₃	Ni/Ce ₁ Al ₁ O ₃

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS

Este subitem descreve as técnicas de caracterizações utilizadas para caracterizar os suportes e catalisadores produzidos.

4.4.1 Difração de raios-X (DRX)

A formação do aluminato, as estruturas cristalinas, as fases e os parâmetros estruturais dos compostos formados foram avaliados pela técnica de difração de raios-X (DRX) usando o método do pó. Sendo assim, utilizou-se do difratômetro XRD 7000 da SHIMADZU com modelo com fonte de radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), nas condições de tensão com 30 kV e corrente de 30 mA operou com faixa de varredura de 10 a 90° para 2 θ numa velocidade de dois graus por minuto (2°.min⁻¹), com passo de 0,02° e com velocidade de rotação do porta amostra de 60 rpm. Os difratogramas obtidos foram confrontados com as cartas de referências JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) encontradas no banco de dados da (International Center for Diffraction Data), com isso foi possível identificar as fases formadas, bem como suas respectivas propriedades cristalográficas. O tamanho do cristalito foi calculado usando a equação de Scherrer (Equação 4).

Equação de Scherrer

$$Tc = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Eq. (4)

Onde λ é o comprimento de onda do raio X (1,5406 Å); β é a medida da largura da meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de Bragg. Tanto nos suportes quanto nos catalisadores as medidas foram realizadas sob o pico principal $2\theta = 33,51$ (plano (110)) das estruturas contendo aluminato de cério. Neste caso o óxido de cério foi utilizado como padrão instrumental (fwhm = 0,1169; $2\theta = 33,17$ e plano (200)). Para o óxido de níquel e a α -Al₂O₃ o padrão instrumental usado foi a alumina (fwhm = 0,1429, $2\theta = 43,40$ e plano (113)). Entretanto, não foi possível realizar medidas do tamanho do cristalito no catalisador Ni/ α -Al₂O₃ visto que o pico principal do NiO e da α -Al₂O₃ estão sobrepostos.

4.4.2 Espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e do visível

Neste trabalho, o espectro de reflexão difusa na região do visível foi obtido em um espectrofotômetro de ultravioleta visível (UV-VIS) da SHIMADZU modelo UV-2450 com lâmpadas de deutério e tungstênio para a região do visível. O intervalo de comprimento de onda analisado foi de 190 a 900 nm, e a resolução do aparelho é na ordem de 0,1 nm, a célula usada foi a do método de pó e o padrão de referência foi o sulfato de bário

4.4.3 Picnometria a gás Hélio (Densidade)

As densidades dos respectivos suportes (aluminato de cério) foram obtidas pelo método a seco da picnometria a gás hélio. A leitura foi realizada no aparelho da Micromeritics, modelo AccuPyc 1340 com capacidade de 11,80 cm³ da célula. Antes de efetuar a medida o aparelho realiza dez purgas na amostra para garantir maior dispersão dos particulados e eliminar possível segregação, em seguida realiza dez leituras da densidade. Antes de executar a medida os suportes (Ce_xAl_{2-x}O₃) foram secos em estufa a 60 °C por 2 h, seguindo para um dessecador onde permaneceu por 30 min para atingir o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

A avaliação da morfologia dos suportes ($Ce_xAl_{2-x}O_3$) e do coque (após o teste catalítico) foi analisada pela microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram metalizadas com ouro depositado pelo método de pulverização catódica de *sputtering*. Na análise realizada no aparelho da SHIMADZU modelo SSX-550 operando com 15 kV com filamento de tungstênio e dotado com detectores de elétrons secundários (SE).

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia dos suportes ($Ce_xAl_{2-x}O_3$), dos catalisadores ($Ni/Ce_xAl_{2-x}O_3$) e do coque (pós teste catalítico) foi analisada pela microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG: Field Emission Gun), usando o equipamento da Zeiss modelo da Auriga acoplado a um EDS XFlash Detector 410-M fabricado pela BRUKER, usando uma tensão de 5 kV e distância trabalho de variando entre 2,8 e 3,8 mm. As amostras foram metalizadas a ouro depositado nas suas respectivas superfícies pelo método da pulverização catódica *sputtering* mediante as seguintes condições: corrente de 10 mA por um tempo de 60 segundos.

4.4.6 Mapeamento por energia dispersiva (MEV-EDS)

O objetivo do mapeamento é avaliar qualitativamente a distribuição e a um nível micrométrico da fase ativa sobre a superfície dos respectivos suportes. Sendo feita por energia dispersiva correspondente ao(s) elemento(s) escolhido(s), a análise foi realizada no microscópio eletrônico de varredura, para isso utilizou-se do aparelho SSX-550 (SHIMADZU) operando com voltagens de 15 kV, usando detectores de elétrons secundários (SE), a uma distância trabalho de 17 mm. Ao microscópio está acoplado um acessório EDS que realiza uma análise semiquantitativa da região selecionada.

4.4.7 Redução à temperatura programada (RTP-H2)

Os perfis de redução dos catalisadores foram obtidos pela técnica de redução à temperatura programada. Na análise 100 mg do catalisador foi inserida no reator de quartzo com seção transversal cilíndrica vazada e com formato do tipo “U”. Na análise a amostra foi submetida a um pré-tratamento à 150 °C sendo aquecida sob taxa de 10 °C.min⁻¹, onde permaneceu por trinta (30) minutos sob atmosfera de argônio, em seguida foi resfriada até 100

°C. Na sequência, a redução foi iniciada sob atmosfera de hidrogênio (10 % em mol) e argônio (90%) com fluxo de 50 mL.min⁻¹, e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 900°C. Nessa análise o consumo de hidrogênio é avaliado pelo detector de condutividade térmica (TCD) e o aparelho usado foi um AutoChem II da Micromeritics.

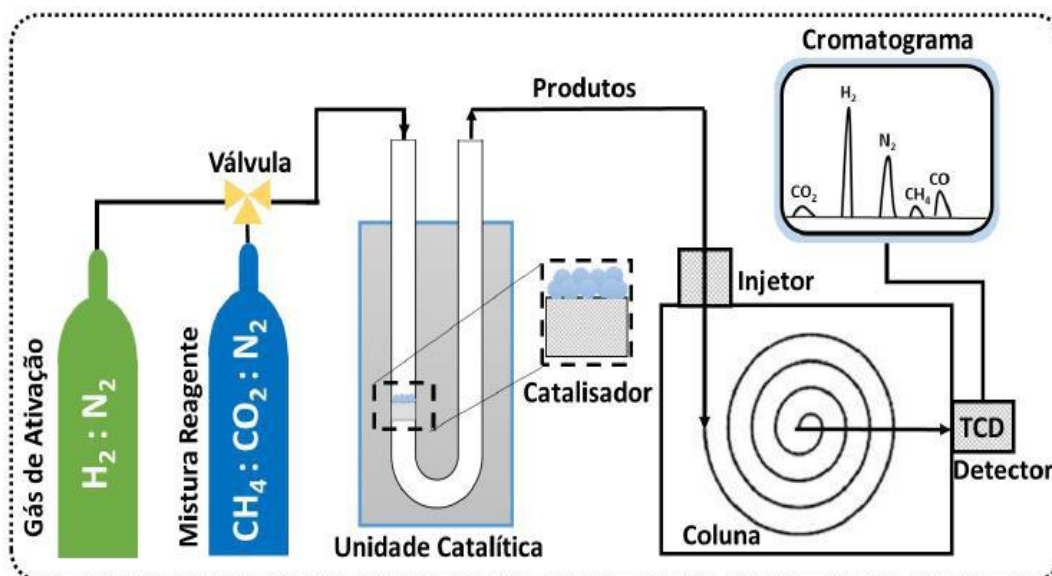
4.4.8 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) foi executada para avaliar quantitativamente da espécie carbonácea (coque). As análises foram realizadas no aparelho da NETZSCH modelo TG 209 F1 Libra que consiste num analisador térmico simultâneo que mede o fluxo de calor e a alteração da massa do material em função da temperatura ou do tempo mediante controle da atmosfera. Os testes foram executados em atmosfera de ar sintético (de purga) com vazão de 20 mL.min⁻¹; taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até atingir um patamar de 900 °C; usando um cadinho de alumina foi utilizado 10 mg da amostra.

4.5 TESTE CATALÍTICO DA REFORMA A SECO DO METANO

O teste catalítico foi realizado em reator de leito fixo fabricado em quartzo com geometria cilíndrica vazada e com perfil tipo “U”. Para avaliação dos produtos gerados nas reações o reator é acoplado a um cromatógrafo a gás modelo Varian CP 3800 equipado com uma válvula automática para injeção dos gases e com um detector de condutividade térmica TCD (Thermal Conductivity Detector). No leito fixo foram colocados 25 mg do catalisador sobre lã de quartzo, que foi ativado a 700 °C por 1 h com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, e sob vazão de 10 mL.min⁻¹ de uma mistura gasosa composta por 10% de H₂ dissolvido em N₂. Posterior à ativação foi realizada uma purga com N₂ por 10 min. Na sequência é iniciada a reação com a troca do fluxo gasoso por uma mistura composicional de 10% de CH₄, 10% de CO₂ e 80% de N₂, injetada numa vazão de 30 mL.min⁻¹ com velocidade espacial horária do gás (GHSV) de 72 L.h⁻¹.g⁻¹ e a reação acontece a 700 °C e a cada 15 minutos é gerado um cromatograma. A Figura 4.5.1 ilustra o diagrama do experimento catalítico da RSM.

Figura 4.5.1 – Ilustração da configuração experimental dos testes catalíticos na RSM



Fonte: FIGUEREDO, G. P., 2017 ⁽¹²⁴⁾

O desempenho dos catalisadores foi avaliado pelas suas respectivas respostas à conversão do metano (CH_4) e do dióxido de carbono (CO_2); pelo rendimento de hidrogênio (H_2) e do monóxido de carbono (CO); estabilidade do CH_4 e do CO_2 medidas para o intervalo de 20 h, e pela razão H_2/CO . Todos calculados pelas respectivas equações: Equação 5; Equação 6; Equação 7; Equação 8; Equação 9; Equação 10 e Equação 11.

$$\text{Conversão do } \text{CH}_4 (\%) : (X_{\text{CH}_4}) = \frac{(\text{CH}_4)_{\text{entrada}} - (\text{CH}_4)_{\text{saída}}}{(\text{CH}_4)_{\text{entrada}}} \times 100\% \quad \text{Eq. (5)}$$

$$\text{Conversão do } \text{CO}_2 (\%) : (X_{\text{CO}_2}) = \frac{(\text{CO}_2)_{\text{entrada}} - (\text{CO}_2)_{\text{saída}}}{(\text{CO}_2)_{\text{entrada}}} \times 100\% \quad \text{Eq. (6)}$$

$$\text{Rendimento em } \text{H}_2 (\%) : (Y_{\text{H}_2}) = \frac{(\text{H}_2)_{\text{produzido}}}{(\text{CH}_4)_{\text{entrada}} \times 2} \times 100\% \quad \text{Eq. (7)}$$

$$\text{Rendimento em } \text{CO} (\%) : (Y_{\text{CO}}) = \frac{(\text{CO})_{\text{produzido}}}{(\text{CH}_4)_{\text{entrada}} + (\text{CO}_2)_{\text{entrada}}} \times 100\% \quad \text{Eq. (8)}$$

$$\text{Estabilidade do } \text{CH}_4 (\%) : (E_{\text{CH}_4}) = 100 - \left(\frac{X_{\text{CH}_4, \text{inicial}} - X_{\text{CH}_4, \text{final}}}{X_{\text{CH}_4, \text{inicial}}} \times 100\% \right) \quad \text{Eq. (9)}$$

$$\text{Estabilidade de CO}_2 (\%) : (E_{\text{CO}_2}) = 100 - \left(\frac{X_{\text{CO}_2, \text{inicial}} - X_{\text{CO}_2, \text{final}}}{X_{\text{CO}_2, \text{inicial}}} \times 100\% \right) \quad \text{Eq. (10)}$$

$$\text{Razão de H}_2/\text{CO} : (\text{H}_2/\text{CO}) = \frac{(\text{H}_2)_{\text{produzido}}}{(\text{CO})_{\text{produzido}}} \quad \text{Eq. (11)}$$

4.6 TESTE CATALÍTICO DA REFORMA A SECO DO METANO “*in-situ*”

O monitoramento da evolução da estrutura cristalina durante os testes catalíticos foi executado por difração de raios-X “*in situ*” na linha de luz XPD-10B do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) localizado em Campinas - São Paulo, Brasil. No teste foram avaliadas as etapas de ativação e reação dos catalisadores, para isso, utiliza-se uma radiação com energia de 7000 eV cujo comprimento de onda foi de 1,7712 Å; a faixa de varredura para o ângulo 2θ foi de 35 a 65° e com um forno, onde é posicionada a massa do catalisador, instalado no goniômetro Huber, o qual opera com geometria de Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) e está acoplado a um detector Mythen-1K (Detris) que mantém-se a 1000 mm de distância do forno. Os produtos das reações (gases de saída) são analisados pelo espectrômetro de massa da omnistar/Pfeiffer Vacuum que trabalha em paralelo com o difratômetro. Neste experimento foi gerado um difratograma a cada 5 minutos. O teste foi conduzido da seguinte ordem: primeiramente realiza a redução do NiO sob um fluxo de 5% de H₂/He aquecendo-o a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ desde a temperatura ambiente até 700 °C, e permanecendo nesta temperatura por 1h. Depois, realiza-se uma purga com gás He (50 mL.min⁻¹) por 15 minutos; e na terceira etapa do teste inicia-se a reação durante uma hora a 700 °C e com atmosfera de 20% de CH₄, 20% de CO₂ e 60% de He 700 °C com vazão de 50 mL.min⁻¹.



Capítulo 5 -
Resultados e discussão



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

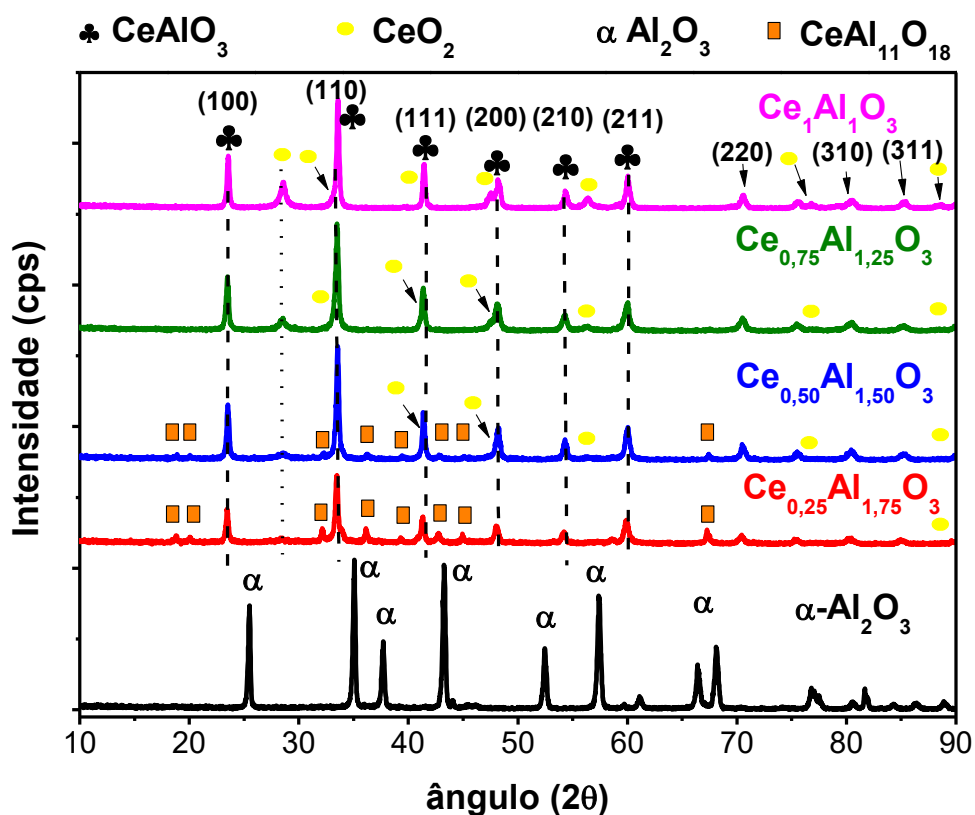
5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS SUPORTES

Este subitem corresponde às caracterizações dos suportes.

5.1.1 Difração de raios-X

A Figura 5.1.1.1 mostra os resultados de difração de raios-X (DRX) das perovskitas de aluminato de cério e da α - Al_2O_3 . Nos difratogramas dos suportes ($\text{Ce}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$) verifica-se que no intervalo de $2\theta = 10^\circ$ a 90° os principais picos correspondentes a fase CeAlO_3 estão presentes. Além desses, também é verificado a presença dos picos correspondentes aos ângulos de difração característicos do óxido de cério (CeO_2). Com relação ao difratograma do óxido de alumínio, verifica-se que ele apresenta todos os picos característicos à fase alfa alumina (α - Al_2O_3) contidos na mesma faixa angular analisada.

Figura 5.1.1.1 – Resultados da difração de raios-X dos suportes após combustão por micro-ondas



Fonte: Próprio Autor (2019)

Com relação aos aluminatos cério formados ($Ce_xAl_{2-x}O_3$) trabalhos mostram que a formação da perovskita é alcançada e estabilizada em temperaturas de até 900 °C usando apenas ureia, e temperatura de 1100 °C quando usou uma mistura de ureia e glicina ⁽¹¹⁶⁾, ambas conseguidas por reação de combustão. Outros estudos com mistura de CeO_2 e Al_2O_3 obtendo o $CeAlO_3$, enfatizaram que a formação dessa estrutura tipo perovskita é devido a reação de interação do CeO_2 com a alumina, porém, a redução do CeO_2 ocorrendo em temperaturas acima dos 800 °C e mediante atmosfera redutora ^(11,5). Nesse contexto, a autocombustão assistida por micro-ondas, proposta neste trabalho proporcionou a formação do aluminato $CeAlO_3$ em intervalo de minutos (3 min) e dispensando o tratamento térmico posterior à síntese, cujo objetivo é a formação e/ou estabilização da estrutura desejada.

Na Figura 5.1.1.1, mencionada anteriormente, é perceptível que em todos os difratogramas referentes às perovskitas contendo cério ($Ce_xAl_{2-x}O_3$) os principais picos correspondentes ao seu respectivo aluminato ($CeAlO_3$), estão presentes nos ângulos de difração $2\theta = 23,6^\circ; 33,58^\circ; 41,4^\circ; 48,2^\circ; 54,3^\circ$ e 60° , ângulos estes relacionados aos respectivos planos atômicos (100), (110), (111), (200), (210) e (211), respectivamente, mantendo concordância com os resultados encontrados na literatura ^(20,87,100,18,92). Esse resultado ratifica que as condições da síntese projetada neste trabalho proporcionaram êxito na formação da estrutura cristalina desejada. Também mostra que a presença da céria promoveu a estabilização da alumina ⁽⁸⁹⁾, através da formação das estruturas $CeAlO_3$.

No resultado do DRX (Fig. 5.1.1.1 e Tab. 5.1.1.1) mostra que houve a formação e estabilização da alumina na fase alpha ($\alpha-Al_2O_3$) mostrando que a síntese por combustão assistida por micro-ondas e usando combustível em excesso foi eficiente para obtenção da fase mais estável da alumina ($\alpha-Al_2O_3$). Também mostra que o excesso de combustível proporcionou uma temperatura da chama próxima ou superior aos 1000 °C, visto que esta fase da alumina é alcançada nessa faixa de temperatura, e principalmente, pelo fato de que o precursor usado neste trabalho foi um sal ^(73,20). A formação da fase $\alpha-Al_2O_3$ foi possível porque a quantidade em excesso de combustível contribui para à elevação da temperatura e prolongamento do tempo de chama devido ao aumento do teor de carbono na atmosfera da síntese ^(125,126). O que também ratifica a formação da fase $\alpha-Al_2O_3$ é a elevada disponibilidade de oxigênio no meio reacional, juntamente com a quantidade excedente de combustível e a relação combustível/oxidante atrelado a uma atmosfera oxidante e redutora ⁽¹²⁷⁾ que proporciona a formação de óxido. Além disso, a presença da água no nitrato é rapidamente dissipada na forma de vapor em virtude da alta temperatura, e conseqüentemente, descarta-se a possibilidade de formação dos hidróxidos

de alumínio (fases de transição da alumina), uma vez que eles não foram encontrados no difratograma (Fig. 5.1.1.1). A ausência das fases transitórias da alumina nos resultados do DRX mostra que a síntese foi eficaz na obtenção da fase mais estável do óxido de alumínio (α -Al₂O₃). Se eventualmente houvesse formação de alguma outra fase transitória da alumina, certamente ela deveria estar numa estrutura amorfa e conseqüentemente não seria detectada pela difração de raios-X⁽²⁰⁾. Todavia, as condições termodinâmicas e temperatura da chama em virtude da quantidade excessiva de combustível reduzem as possibilidades de formação de outras fases.

Um estudo de ARUNA, S. T., *et al* (2009)⁽¹¹⁶⁾ mostrou que a síntese por reação de combustão usando mistura de dois combustíveis (ureia e glicina) pode alcançar temperaturas superiores aos 900 °C. Nesse contexto é pertinente afirmar que as temperaturas proporcionadas nessas sínteses de autocombustão assistida por micro-ondas foram, no mínimo, superiores aos 900 °C visto que a fase da α -Al₂O₃, alcançada a partir de um sal precursor só é possível em temperaturas acima dos 1000 °C⁽⁷³⁾.

Todavia, o resultado do DRX (Tab. 5.1.1.1) evidencia que mesmo estável a α -Al₂O₃ formada estava presente em três fases, uma cúbica (JCPDS #00-003-0914) e duas romboédricas (JCPDS #01-088-0826 e JCPDS #01-075-1865), essas duas últimas se diferenciam apenas por pequenas variações nos parâmetros “a”, “b” e “c” da rede cristalina. Estas variações das fases são devido à rapidez da combustão assistida por micro-ondas que, mediante as condições empregadas na síntese, a chama acontece de forma abrupta gerando gradiente da temperatura que acarretará numa distribuição do calor que não possibilitou numa cinética de cristalização de um único sistema deste óxido. Mesmo assim, a formação da fase estável de alumina foi alcançada e estabilizada.

Tabela 5.1.1.1 – Parâmetros cristalográficos e densidade dos suportes

Propriedades cristalográficas dos suportes							
Nomenclatura / Sigla	Fórmula química / Carta	Sistema cristalino	Grupo espacial	Nº Grupo espacial	Parâmetros de rede		ρ (g.cm ⁻³)
	(JCPDS)	Bravais	(JCPDS)	(JCPDS)	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	
α -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ 01-088-0826	Romboédrica	R-3c	223	4,7607	90	3,98
					4,7607	90	
					12,9970	120	
	Al ₂ O ₃ 01-075-1865	Romboédrica	R-3c	167	4,7640	90	3,98
					4,7640	90	
					13,0091	120	
Al ₂ O ₃ 00-003-0914	Cúbica	*	*	15,79	90	3,62	
				15,79	90		
				15,79	90		
Ce _{0,25} Al _{1,75} O ₃ Ce _{0,50} Al _{1,50} O ₃	CeAlO ₃ 01-081-1186	Tetragonal	P4/mmm	123	3,7669	90	6,63
					3,7669	90	
					3,7967	90	
	CeO ₂ 01-089-8436	Cúbica	Fm-3m	225	5,4112	90	7,21
					5,4112	90	
					5,4112	90	
	CeAl ₁₁ O ₁₈ 00-048-0055	Hexagonal	P63/mmc	194	5,5581	90	4,09
					5,5581	90	
					22,0121	120	
Ce ₁ Al ₁ O ₃ Ce _{0,75} Al _{1,25} O ₃	CeAlO ₃ 01-081-1186	Tetragonal	P4/mmm	123	3,7669	90	6,63
					3,7669	90	
					3,7967	90	
	CeO ₂ 01-089-8436	Cúbica	Fm-3m	225	5,4112	90	7,21
					5,4112	90	
					5,4112	90	

a, b, c = parâmetro de rede (dimensões das arestas);

 ρ = Densidade do material especificada na carta α, β, γ = parâmetro de rede (dimensões angulares)

* = não há informação desse parâmetro / propriedade na carta especificada

A combustão assistida por micro-ondas proporciona uma atmosfera de oxi-redução⁽¹⁵⁾ que ocorre em curto intervalo de tempo; e atrelada ao excesso de combustível utilizado, as condições da síntese não favoreceram uma cinética de cristalização para obtenção da monofase do aluminato (CeAlO₃)^(116, 127). Além deste fato, existe a variação do percentual de cério na mistura e isso pode favorecer uma limitação estequiométrica (reagente limitante) do elemento cério em relação ao alumínio na formação da perovskita Ce_xAl_{2-x}O₃, e conseqüentemente o cério e o alumínio que não regiram darão origem à outras fases, como: Al₂O₃, CeAl₁₁O₁₈ e CeO₂.

Outra fase secundária identificada pelo DRX é a CeAl₁₁O₁₈ (JCPDS #00-048-0055) com estrutura hexagonal e grupo espacial P63/mmc. Ela está presente nos suportes Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ e Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ (Tab. 5.1.1.1) e caracterizada pelos ângulos 2 θ de 18,78°; 20,06°; 32,13°; 36,12°; 39,10°; 42,71°; 44,94° e 58,55°; seu pico principal ficou em 2 θ = 34,00°, ao lado do pico

principal do CeAlO_3 (JCPDS #01-081-1186) o que o torna quase imperceptível, ela também foi encontrada por outros autores ⁽⁶³⁾ quando estudaram a origem do centro de cores na estrutura de perovskita CeAlO_3 . Os DRXs mostram que sua parcela é mais significativa e/ou mais estável na perovskita $\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$. A formação dessa fase ($\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$) é devido a relação em mol do Ce:Al (0,25:1,75), pois essa estequiometria molar proporciona uma maior disponibilidade de átomos de alumínio na atmosfera da síntese, o que implica dizer que durante a reação há sete ($1,75/0,25 = 7$) átomos de alumínio para cada átomo de cério o que favorece à formação de outras fases de cério e também maior quantidade de alumínio livre que pode entrar na estrutura do cério formando o aluminato ou formar outras fases com o cério. O mesmo raciocínio pode ser atribuído a perovskita $\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$, onde também foi encontrado a fase $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ (JCPDS #00-048-0055) e cuja relação Ce:Al (0,50:1,50), estabelece uma proporção de 3:1 (Al:Ce) ⁽¹¹⁵⁾. Atrelado a essa hipótese, há também a quantidade em excesso de combustível que promove maior temperatura e tempo da chama favorecendo termodinamicamente à formação de fases secundárias. Também existe a parcela do efeito de utilização de apenas um único combustível (ureia) que influencia na formação de outras fases (CeO_2 , CeAlO_3 e $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$), além da estrutura almejada (CeAlO_3), como elucidado em outros trabalhos ^(116,19), onde mostra que o uso de mistura de combustível e o uso de apenas um favorece a formação das fases CeO_2 , CeAlO_3 . E que a obtenção da estrutura desejada é afetada pelo equilíbrio na quantidade de combustíveis e/ou da relação combustível e oxidante atrelada a atmosfera oxidante e redutora ⁽¹²⁷⁾ característica desse método de síntese proporcionando uma elevada oferta de oxigênio no meio reacional o que proporcionou a formação de dois compostos (CeO_2 e $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$).

A formação destes dois compostos (CeO_2 e $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$) durante a reação de combustão por micro-ondas pode ser explicada por três fatores: O primeiro é devido à variação do percentual de cério na formulação, o que provoca uma limitação na quantidade (reagente limitante) de cério necessária para formar o CeAlO_3 , e com isso favorece à ocorrência de outras reações do cério com o alumínio. O segundo deve-se a rapidez com que a reação de combustão ocorre o que gera gradiente da temperatura que influencia na distribuição da energia liberada nas reações de formação. Na combinação destes dois fatores, os óxidos de cério e a alumina são formados e devido a rapidez da reação de combustão e a limitação do elemento de terra rara não há tempo suficiente para finalizar os ciclos de reações que reduziriam os óxidos (CeO_2 e Al_2O_3) para garantir a formação do aluminato CeAlO_3 . O terceiro fator que também explica a formação dos compostos CeO_2 e do $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ é o fato desse método de síntese envolver uma atmosfera de oxirredução contribuindo com elevada concentração de oxigênio, especialmente

nas superfícies expostas ao ar atmosférico, e isso favorece a oxidação dos metais (cério e alumínio) resultando na formação do CeO_2 ^(20,19). A fase $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ (JCPDS #00-048-0055) pode ser entendida como uma possível impureza formada durante a reação de formação da estrutura do CeAlO_3 ⁽⁶³⁾, sua formação deve-se a atmosfera oxidante na superfície de contato com o ar atmosférico e pela elevada proporção Ce:Al implicando numa maior quantidade de alumínio, e juntamente com a presença do CeO_2 provoca uma intensificação da cor amarelo no pó sintetizado, como de fato foi verificado nas frações do pó aderidas nas paredes do béquer após a autocombustão. Claro que a maior contribuição dessa tonalidade é devido a presença do CeO_2 que em temperatura ambiente apresenta-se na cor amarela e também aparece em todos os DRXs das composições contendo cério. A presença desses compostos (CeO_2 , $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ e CeAlO_3) mostra que, mediante nas condições empregadas na síntese, o gradiente de temperatura e das condições termodinâmicas na reação de combustão por micro-ondas não possibilitaram uma cinética de cristalização de um composto monofásico (CeAlO_3). E essa hipótese sobre a combinação fica comprovada pelas análises dos DRXs das formulações contendo o cério, onde é verificado que à medida que o percentual de cério é aumentado há formação do CeO_2 e do CeAlO_3 apenas.

Sobre a formação do CeO_2 em todas as formulações contendo cério, era esperado que ele apresentasse uma estrutura cúbica com grupo espacial Fm-3m identificada pela carta JCPDS #01-089-8436 sendo caracterizado principalmente pelo ângulo $2\theta = 28,4^\circ$ que corresponde ao plano (111). O CeO_2 é amarelo e está em todas as perovskitas contendo cério ($\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$, $\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ e $\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$), sua formação é devido a decomposição do nitrato de cério e sua estabilização durante a síntese está no fato da autocombustão assistida por micro-ondas ser de caráter oxi-redutora, o que também proporciona uma atmosfera oxidante rica em oxigênio, e nessa condição os íons de cério permanecem no estado de oxidação +4 (Ce^{+4}) originando assim a estrutura do óxido de cério ⁽¹¹⁵⁾. Outro fato que comprova a formação do CeO_2 é que o produto da síntese estava no formato de uma massa esponjosa semelhante a um floco, e verificou-se que nas bordas desse floco que estavam aderidas à parede do Becker apresentava uma cor amarelo com baixa tonalidade o que corrobora com a cor atribuída a céria. Essa análise de resultado também foi verificada por outros autores ^(116, 20), inclusive nos seus resultados do DRX.

Com relação à formação da fase CeAlO_3 em todas as composições contendo o elemento cério, os resultados mostram que a presença dessa fase deu-se de forma predominante. Sua formação mediante condições redutoras é facilitada pela interação do CeO_2 com a Al_2O_3 ⁽⁹⁰⁾ o

que propicia a difusão do Al^{+3} na rede do CeO_2 proporcionando a estabilização estrutural da alumina pela formação do aluminato (CeAlO_3)^(89,115). E também pelo fato de haver a formação instantânea dos óxidos CeO_2 e Al_2O_3 , onde a presença do CeO_2 suprime a formação da fase α - Al_2O_3 ⁽¹²⁸⁾ estabilizando-a pela formação do aluminato⁽²⁰⁾. A formação instantânea do CeO_2 é porque a síntese de autocombustão assistida por micro-ondas ocorre em um brusco intervalo de tempo e com isso há uma rápida (instantânea) decomposição do nitrato de cério e de alumínio em CeO_2 e Al_2O_3 , respectivamente. A não formação da fase α - Al_2O_3 é comprovada pela inexistência dela nos resultados de DRX (Fig. 5.1.1.1) das formulações contendo o elemento do cério. Isso confirma a difusividade dos íons Ce^{+3} e Al^{+3} favorecendo termodinamicamente a formação do aluminato de cério⁽²⁰⁾.

A formação do CeAlO_3 deve-se ao caráter oxi-redutor da atmosfera da síntese, em virtude do gradiente de temperatura e energia liberada na combustão por micro-ondas que decompõe rapidamente o nitrato de cério liberando os íons rapidamente para formação do aluminato (CeAlO_3). O produto da síntese era um pó em formato de floco esponjoso cujo centro apresentava uma cor verde estendendo-se diametralmente em direção a parede do béquer e a tonalidade do verde cintilava para o amarelo nas bordas do floco. O que indica uma segregação do elemento do cério em CeO_2 . Esse aspecto na cor verde é característica do CeAlO_3 e resultado semelhante também foi verificado por outros autores^(20,18,116). Todavia, não houve distinção entre os tipos de sistemas cristalinos formados, visto na formulação $\text{Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$, onde os coeficientes estequiométricos estão mais próximos, com uma relação de Ce:Al de 1:1. Já para as perovskitas $\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$, $\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$ e $\text{Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$, onde houve variação dos coeficientes estequiométricos, o sistema cristalino tetragonal com grupo espacial $P4/mmm$ segundo a carta JCPDS #01-081-1186 foi a estrutura formada para a fase CeAlO_3 . Esse sistema cristalino tetragonal, presente em todas as perovskitas contendo cério, correspondente à fase CeAlO_3 , estar em conformidade com a estrutura também identificada por outros autores^(100,92,116), estes últimos⁽¹¹⁶⁾ utilizaram uma mistura de combustível (ureia e glicina); e também mantem conformidade com o estudo⁽¹⁰⁷⁾ sobre a estabilidade da estrutura tetragonal em temperatura ambiente, todavia, ele relata outro grupo espacial ($I4/mcm$). Esse resultado mostra que a síntese proposta por este trabalho obteve ênfase na formação do aluminato de cério. Além disso, a fase CeAlO_3 formada apresenta os valores de 3,7669, 3,7669 e 3,7967 para os parâmetros de rede “a”, “b” e “c”, respectivamente, e de 0,9921 para a relação a/c o que representa uma pequena distorção na estrutura. Portanto valores similares aos encontrados por

outros autores ^(100,92) e condizentes para o tipo de estrutura tetragonal e grupo espacial P4/mmm do aluminato de cério também encontrado na literatura ^(87,92).

Com relação aos resultados da cristalinidade (Tab. 5.1.1.2), as perovskitas $Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$ e $Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$ apresentaram maiores porcentagem de cristalinidade, seguida do $Ce_1Al_1O_3$, da $\alpha-Al_2O_3$ e do $Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$. Esses elevados valores na cristalinidade é devido a quantidade em excesso de ureia que contribui com aumento do teor de carbono que proporciona maior temperatura para as reações e também prolonga o tempo da chama ^(125,126) e com isso favoreceu tanto a formação quanto a densificação dos cristais, o que foi refletido diretamente na cristalinidade das estruturas formadas ^(116,19).

Tabela 5.1.1.2 – Propriedades cristalográficas dos suportes

Propriedades cristalográficas dos suportes					
Nomenclatura/ sigla	Cristalinidade	T _c	FWHM _{DRX}	Ângulo	Plano
	(%)	(nm)	(°)	(2θ)	(hkl)
$\alpha-Al_2O_3$	82,46	66,70	0,2707	43,2640	(113)
$Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$	81,68	47,40	0,2925	33,4723	(110)
$Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$	87,28	53,50	0,2718	33,5536	(110)
$Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$	83,99	38,80	0,3305	33,5038	(110)
$Ce_1Al_1O_3$	82,49	55,70	0,2660	33,5803	(110)

Padrão instrumental: alumina para a fase $\alpha-Al_2O_3$ T_c = tamanho do cristalito_(DRX)
 Padrão instrumental: óxido de cério para os compostos contendo cério (°) = grau

Sobre os tamanhos dos cristalitos, os resultados (Tab. 5.1.1.2) mostram que a síntese proporcionou formação de aluminato de cério com cristais nanométricos, dimensionados entre 38,80 nm a 55,7 nm coerentes com valores encontrados na literatura ⁽²⁰⁾. Também foi perceptível que o aumento dimensional dos cristalitos obedeceu a seguinte ordem: $Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3 < Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3 < Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3 < Ce_1Al_1O_3 < \alpha-Al_2O_3$. Fica evidente que a $\alpha-Al_2O_3$ possui maior tamanho de cristalito (66,70 nm) do que as perovskitas contendo cério na estrutura, isso pode ser explicado pelo fato da presença do CeO_2 interagir com a alumina estabilizando-a com a formação do aluminato e conseqüentemente inibindo o crescimento dos cristais ⁽¹²⁸⁾. Sendo que a conseqüência desse evento é refletida no maior índice de cristalinidade das estruturas de aluminato de cério ($Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$, $Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$ e $Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$ e $Ce_1Al_1O_3$)

uma vez que a céria pode estabilizar a alumina na sinterização dos particulados a alta temperatura ⁽⁸⁹⁾ o que também justificaria o aumento da cristalinidade. Todavia, os valores de cristalinidade das estruturas $Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$ (81,68 %) e $Ce_1Al_1O_3$ (82,49 %) ficaram muito próximas a cristalinidade da $\alpha-Al_2O_3$ (82,46 %) e as estruturas $Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$ (87,28 %) e $Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$ (83,99 %) um pouco superior. Essa proximidade das cristalinidades das estruturas de aluminato com a cristalinidade da $\alpha-Al_2O_3$ pode ser atribuída a presença de carbono residual que ficou aprisionado nos poros internos dessa alumina durante a síntese e por isso, impede a densificação (sinterização) das partículas mesmo quando aquecido a temperatura de 1200 °C ⁽⁸¹⁾. A presença desse carbono pode ter atuado como ponto de germinação (nucleação) o que justifica o maior tamanho dos cristalitos; e ao mesmo tempo funcionando como barreira nos contornos de grãos o que explicaria o equilíbrio nos valores das cristalinidades. Também é evidente que a elevada temperatura contribui para a densificação do material.

5.1.2 Picnometria a gás Hélio (Densidade)

Os resultados da picnometria a gás hélio expostos na Tabela 5.1.2.1 mostram que a síntese por autocombustão usando ureia em excesso (250%) proporcionou êxito na formação de aluminato de cério com densidades de 5,35 g.cm⁻³; 5,06 g.cm⁻³; 5,96 g.cm⁻³ e de 5,80 g.cm⁻³, valores correspondentes as suas respectivas perovskitas $Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$; $Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$; $Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$ e $Ce_1Al_1O_3$. Esses valores estão coerentes com os valores (3,53 e 5,82 g.cm⁻³) de densidade encontrados por outros autores ⁽¹¹⁶⁾ que trabalharam com misturas de combustíveis (ureia e glicina), entretanto, essas densidades são inferiores em relação aos valores calculados para densidade teórica especificados nas cartas referências (JCPDS) do DRX conforme estar exposto na Tabela 5.1.1.1 para a estrutura do $CeAlO_3$ (JCPDS #01-081-1186) cujo valor é de 6,63 g.cm⁻³. Os percentuais da densidade obtida experimentalmente em relação a densidade teórica são de 80,69% ($Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$), de 76,31% ($Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$), de 89,89% ($Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$) e de 87,48% ($Ce_1Al_1O_3$). Essa variação percentual entre os valores da densidade experimental e densidade teórica é devido a presença dos defeitos macroestruturais e microestruturais presentes nos materiais, contabilizados pela presença de vazios formados pela liberação dos gases durante a combustão, além da presença das vacâncias. Além disso, a formação das fases CeO_2 e $CeAl_{11}O_{18}$ influencia no balanço percentual da massa do sistema afetando no valor experimental da densidade, assim como também seus respectivos defeitos volumétricos.

Tabela 5.1.2.1 – Densidade por picnometria a gás hélio das perovskitas

Densidade das perovskitas						
Densidade		Suporte/perovskitas				
		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$	$\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$	$\text{Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$	$\text{Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$
ρ	($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3,75	5,35	5,06	5,96	5,80

ρ = densidade obtida por picnometria a gás hélio

Outro fato pertinente é que o aumento do percentual da densidade obtida (picnometria) em relação a densidade teórica (carta JCPDS do DRX), ocorre na seguinte maneira 76,31% ($\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$), 80,69% ($\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$), 87,48% ($\text{Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$) e 89,89% ($\text{Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$). Isso mostra que presença da fase $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ (JCPDS #00-048-0055) pode ter contribuído com a redução nos valores das densidades da $\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$ e da $\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$, uma vez que ela estava presente apenas nessas duas perovskitas, como mostra os resultados de DRX. Além disso, a fase $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ possui uma densidade teórica de $4,09 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Tab. 5.1.1.1) o que contribui para redução no valor dessa propriedade física do sistema. Todavia, os valores de densidades conseguidos por essa síntese de combustão assistida por micro-ondas estão próximos dos valores obtidos por mistura convencional de óxidos e calculadas pelo DRX ⁽¹⁸⁾; picnometria e DRX ⁽²⁰⁾. Esses encontraram valores de densidades de 6,06 a $7,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (calculada) e de 5,75 a $7,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (experimental) e aqueles ⁽¹⁸⁾ encontraram de $6,64 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para a fase CeAlO_3 , respectivamente.

Com relação a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a cor predominante está na totalidade do branco, típica desse óxido de alumínio. E essa tonalidade é o que explica a aumento da refletividade na região do UV-Vis. O aspecto de fosco (tendendo a cinza) na cor pode ser explicada pela presença de carbono residual aprisionado nos poros internos o material, seu aprisionamento deu-se em virtude do curto tempo de chama, atrelado a esse pequeno intervalo temporal há também uma contribuição da quantidade em excesso de combustível que proporciona um retardo no consumo do carbono durante a combustão e, por consequência, esse carbono estagnou-se nas cavidades porogênicas internas devido ao rápido fechamento dos poros causado por sinterização em virtude do calor liberado na queima do carbono presente na superfície mais externa do material ^(125,126).

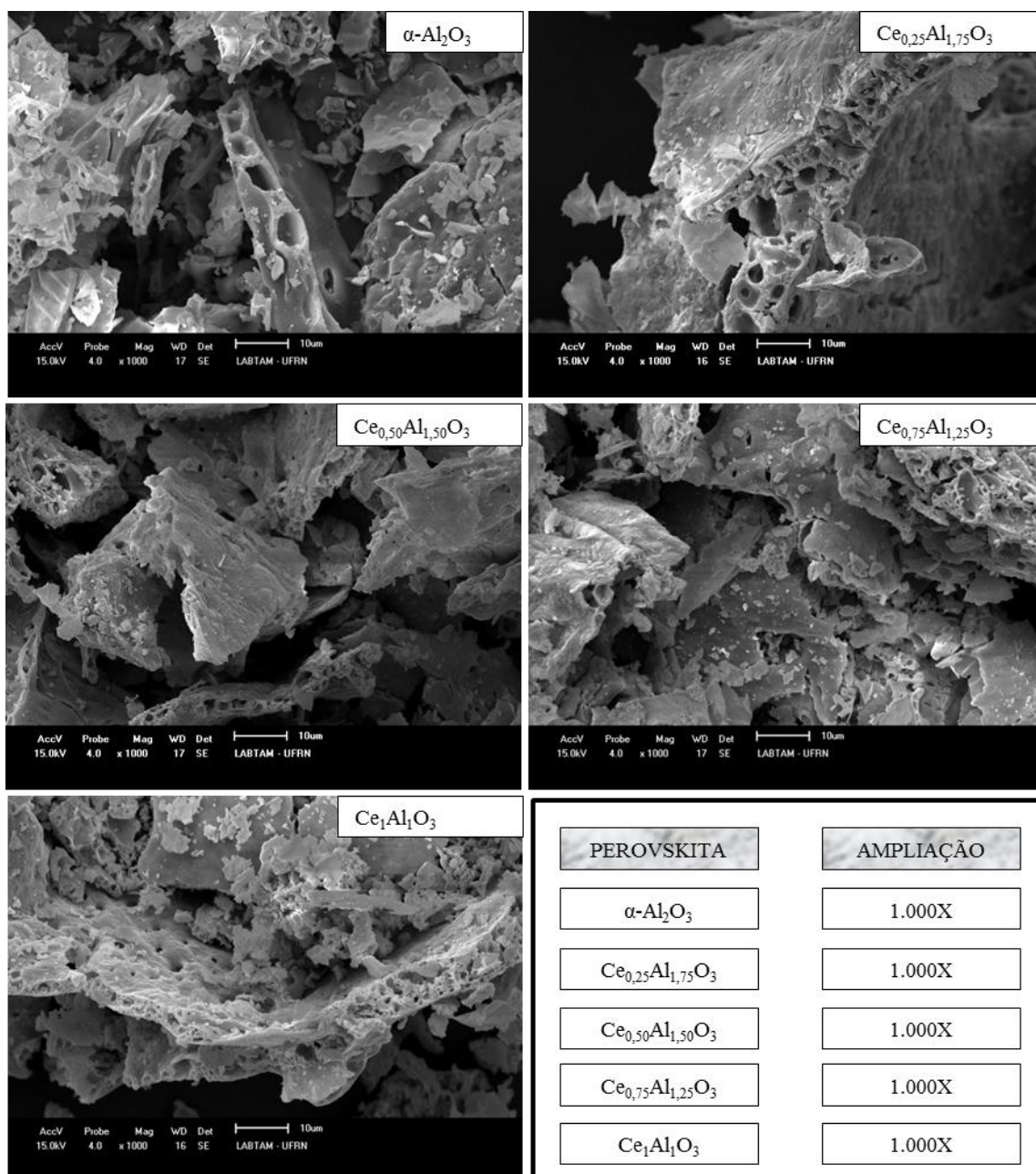
Com relação à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o valor de densidade de $3,75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ está coerente com os valores encontrados na literatura referentes a esta fase do óxido de alumínio. Esse resultado mostrou

que a síntese por combustão assistida por micro-ondas, usando 250% de combustível em excesso, foi eficiente para formar e estabilizar a fase alfa da alumina. Outro fato que corrobora com o êxito na obtenção da α -Al₂O₃ é que as densidades informadas nas cartas JCPDS #00-075-1865 e JCPDS #01-088-0826 da Tabela 5.1.1.1 para as fases romboédricas encontradas para a α -Al₂O₃ é de 3,98 g.cm⁻³, valor muito próximo da densidade (3,75 g.cm⁻³) obtida por picnometria para o respectivo suporte (α -Al₂O₃) que corresponde ao percentual de 94,22 % em relação a densidade teórica. E essa diferença percentual corresponde a presença dos defeitos nas microestruturas do material o que implica que haverá uma pequena refletividade radiação UV-vis, e comprova que as condições da síntese por autocombustão usada neste trabalho proporcionaram a formação da fase mais estável da alumina (α -Al₂O₃).

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

A morfologia apresentada para a α -Al₂O₃ (Fig. 5.1.3.1) ilustra superfícies homogêneas, regulares, com um relevo apresentando sinais regulares de concavidade caracterizado pela simetria circunferencial. Também é verificada a formação de placas com perfurações aciculares, pequenas cavidades e vazios nas superfícies e por entre as placas, mas sem sinais de conectividades com as superfícies externas. A presença dessas simetrias caracterizando as propriedades morfológicas é devido à liberação agressiva dos gases gerados na autocombustão, vinculado ao gradiente abrupto da temperatura. Essas morfologias vislumbra um elevado percentual de defeitos no material. Todavia, a morfologia da α -Al₂O₃ formada neste trabalho apresentou similaridade morfológica com a alumina produzida por outro trabalho ⁽¹²⁷⁾ em sua síntese por combustão em solução. E também a de outros autores ^(130,73,71) e a α -Al₂O₃ de outro autor ⁽⁷⁴⁾.

Figura 5.1.3.1 – Microscopia eletrônica de varredura das perovskitas $C_xAl_{2-x}O_3$



Fonte: Próprio Autor (2019)

Com relação às morfologias apresentadas pelas perovskitas $Ce_xAl_{2-x}O_3$ (Fig. 5.1.3.1) as imagens ilustram superfícies heterogêneas irregulares com relevo acidentado, além de placas lamelares caracterizadas com sinais de perfurações, cavidades superficiais indicando a presença de macroporosidades externas, porém, com pequenas derivações mas sem indícios significativos de conectividades entre as cavidades. Todavia, esse tipo de morfologia mantém uma coerência com as estruturas encontradas na literatura ⁽¹⁹⁾ produzindo nanocristais de

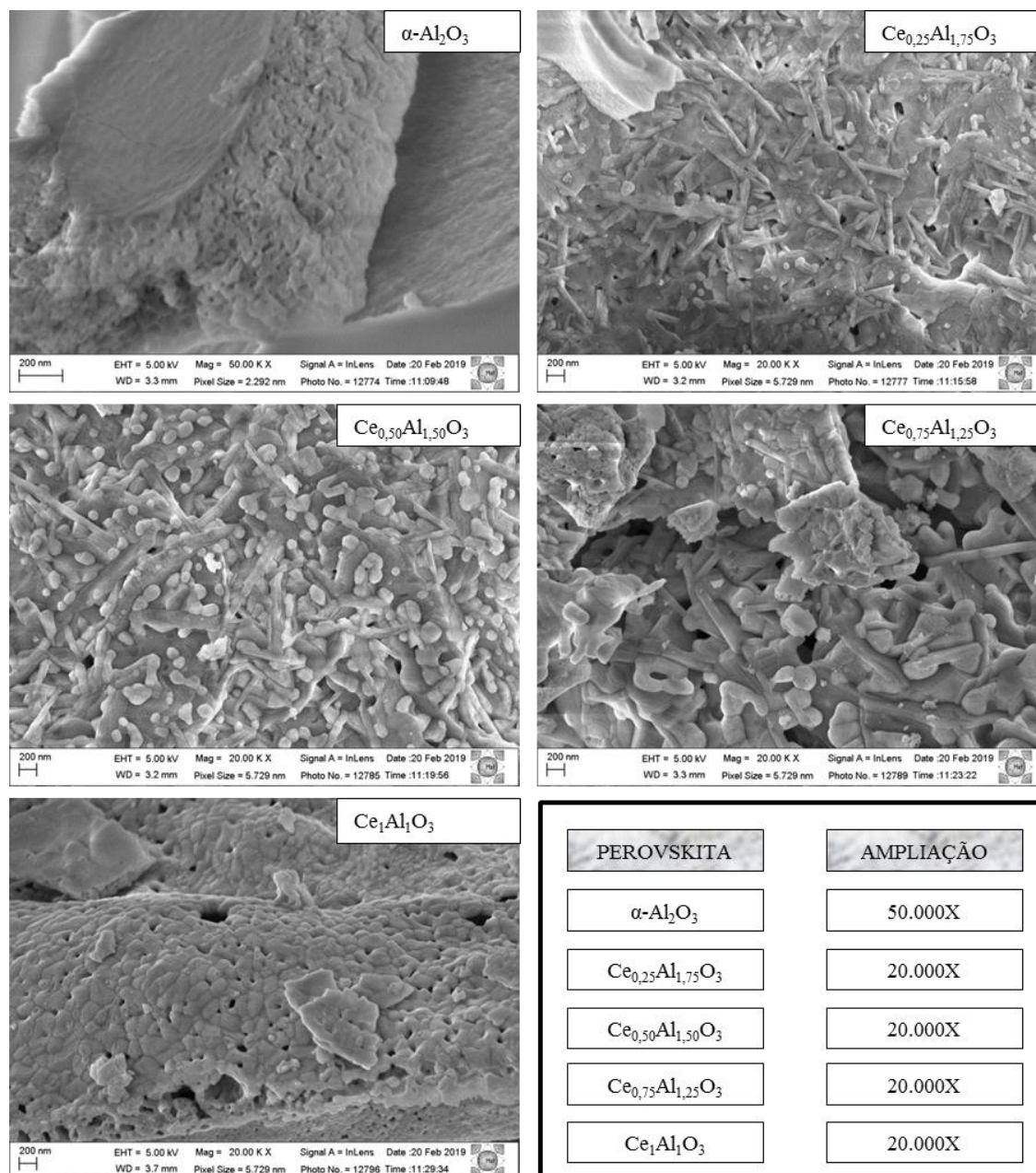
CeAlO₃ por combustão em solução, com mistura de combustível ⁽¹¹⁶⁾, e também com a de outros autores ⁽²⁰⁾. Os fragmentos dispersos na superfície das Ce_xAl_{2-x}O₃ são frações da massa esponjosa que foram geradas no momento em que o material foi retirado Becker.

Em suma, essas peculiaridades apresentadas nas morfologias da α-Al₂O₃ e das perovskitas Ce_xAl_{2-x}O₃ contendo cério em suas estruturas, influenciam no volume dos defeitos microestrutural e macroestrutural sendo que esses defeitos foi o que contribuiu para com a diferença entre os valores das densidades experimental e das densidades teóricas.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campos (MEV-FEG)

A Figura 5.1.4.1 mostra as imagens das análises do MEV-FEG das perovskitas Ce_xAl_{2-x}O₃. A morfologia dos suportes Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃, Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ e Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ é caracterizada pela presença de cristais prismáticos, com aspectos colunares, cujo crescimento epitaxial ocorreu tanto na direção perpendicular quanto na direção paralela à superfície, com predominância na direção paralela, comportamento semelhante ao crescimento dos cristais das fase hexagonal e tetragonal do CeAlO₃ ⁽²¹⁾. Também é notória a presença de partículas com morfologia equiaxiais, aciculares, bastões prismáticos, flocos e fragmentos irregulares. Na perovskita Ce₁Al₁O₃ a morfologia da sua superfície ficou caracterizada por relevos acidentados, com simetrias onduladas bem definidas e curvas suaves delimitadas por linhas contínuas, cujos pontos de interceptação definem as fronteiras entre as ondulações, comportamento similar aos contornos de grãos. Além disso, há indício de cavidades superficiais estendendo-se na direção das superfícies internas o que indica a presença defeitos volumétricos. Tanto a cavidades quanto os particulados apresentam dimensões nanométricas variando de algumas dezenas a valores acima dos 200 nm. Todavia, os particulados com morfologia equiaxiais, aciculares, bastões prismáticos, flocos e fragmentos irregulares mantem coerência com as propriedades morfológicas encontradas na literatura ^(92,115,21,18,20) para o aluminato de cério.

Figura 5.1.4.1 – Microscopia eletrônica por emissão de campo (MEV-FEG) das perovskitas $Ce_xAl_{2-x}O_3$



Fonte: Próprio Autor (2019)

A presença dos cristais prismáticos crescendo na direção epitaxial ocorreu tanto na direção perpendicular quanto na direção paralela à superfície pode ser atribuída a formação da fase tetragonal e da fase hexagonal do $CeAlO_3$, ambas estão presentes nos suportes $Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$ e $Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$, conforme mostra seus os resultados da difração de raios-X (Fig. 5.1.1.1 e Tab. 5.1.1.1), onde foi verificado a presença da fase hexagonal apenas nos suportes $Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$ e $Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$. No caso da perovskita $Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$ o não aparecimento da a fase hexagonal no DRX deve-se, certamente, ao fato dos hexagonais estarem no tamanha

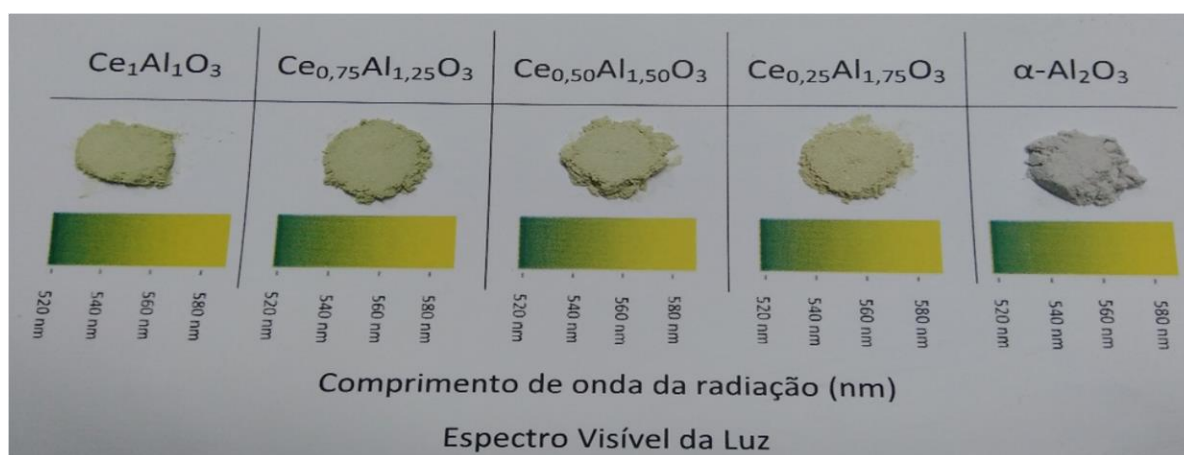
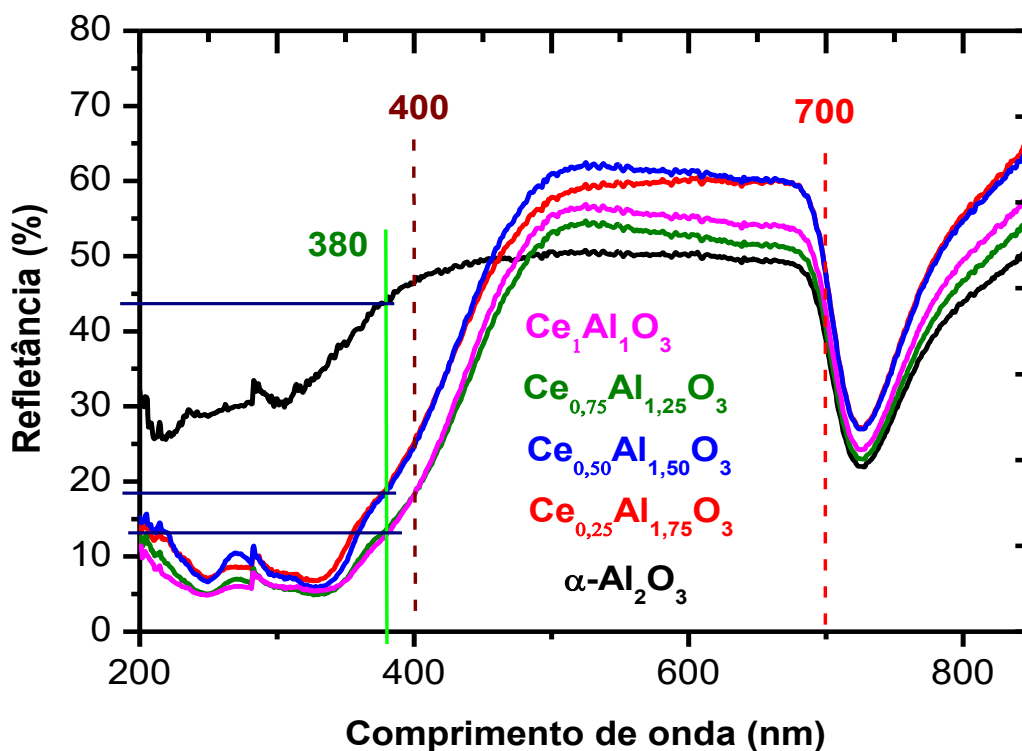
inferior ao limite de detecção. Já no suporte $Ce_1Al_1O_3$, ficou evidenciado a presença da fase tetragonal do $CeAlO_3$ e cúbica do CeO_2 , esse podendo apresentar partículas com morfologias diversificadas: cubos, angulares, lamelares ^(129,89,132), aciculares e plaquetas.

A morfologia dos particulados prismáticos formadas nos suportes apresentam algumas coerências simétricas com a morfologia dos cristais de $CeAlO_3$ estudados ⁽²¹⁾ pela microscopia de transmissão. Neste estudo ⁽²¹⁾ foi colocado que a formação do $CeAlO_3$ hexagonal suportado em $\gamma-Al_2O_3$ em sistema $CeO_2-Al_2O_3$ altamente disperso, ocorre em uma orientação preferencial, especificamente em virtude do modo de crescimento do aluminato, que envolva a disseminação do óxido de cério na superfície do suporte seguida da cristalização do aluminato numa fase superficial quase bidimensional. Comportamento similar também foi observado para cristalização de silicatos de lantanídeos em superfícies de SiO_2 amorfo ^(133,21). Nestes dois casos, os cristais hexagonais e silicato tetragonal o eixo do maior cristal cresce paralelamente à superfície ⁽²¹⁾. Esse comportamento também é observado na morfologia dos suportes nos suportes $Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$, $Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$ e $Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$. Isso mostra que há uma direção preferencial de crescimento para os cristais hexagonais e tetragonais na estrutura do aluminato de cério.

5.1.5 Espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e do visível

Nos espectros do UV-Vis da Figura 5.1.5.1 verifica-se um comprimento de onda de 380 nm correspondente ao início do aumento da refletividade e que há um nivelamento para comprimentos de ondas entre 500 nm e 700 nm. Esse comprimento de onda (380 nm) corrobora com os valores encontrados na literatura ^(19,87), o que ratifica a formação do aluminato de cério. Além disso, esse comprimento de onda estar dentro do intervalo (375 – 415 nm) que corresponde à transição iônica $4f5d^1$ do Ce^{3+} nessa fase $CeAlO_3$ ^(97,92) ou da estrutura cristalina análoga ($CeAl_{11}O_{18}$), levando o aumento da refletividade para o amarelo.

Figura 5.1.5.1 – Espectro de refletância difusa na região do UV-Vis dos suportes



Fonte: Próprio Autor (2019)

Foi verificado que os suportes $Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$, $Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$, $Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$ e $Ce_1Al_1O_3$ apresentaram respectivos valores de 19 %, 18,50 %, 13,5 % e 13 %, referentes ao percentual de refletância. Valores correspondentes ao comprimento de onda encontrado para início do aumento da refletância. Isso mostra que o aumento do percentual de cério na estrutura do aluminato provocou redução da refletância da radiação correspondente ao comprimento de onda de emissão da banda do visível, mostrando que o aumento do teor de cério provoca redução da absorção do comprimento de onda correspondente ao intervalo das cores visíveis. Esse

resultado mostra que essas perovskitas absorvem radiação no comprimento de onda na cor vermelha e refletem comprimento de ondas referentes às cores do verde-amarelo. Essa refletância da cor verde-amarelo também pode estar relacionada a presença de defeitos porque muitas propriedades dos semicondutores são controladas pela presença deles ⁽¹³¹⁾, especialmente as propriedades ópticas. Esse resultado mostra concordância com o comportamento de refletância encontrado na literatura para o CeAlO_3 ⁽⁶³⁾.

Outro fato é que os suportes $\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$, $\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$, $\text{Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$ e $\text{Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$ apresentaram comportamento similares em seus espectros dos seus comprimentos de onda contidos no intervalo da luz visível, diferenciando apenas no percentual de refletância. Um fato pertinente foi que a perovskita $\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ apresentou um aumento na refletância para comprimento de onda acima de 500 nm e mantendo-se para a região do amarelo e infravermelho indicando um deslocamento batocrômico. Esse fenômeno pode ser devido à presença da fase $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ (JCPDS #00-048-0055) que atua como impureza deslocando o comprimento de onda para a região do amarelo implicando no aumento da refletância nessa região, e mantendo maior índice para os comprimentos superiores a região do visível ⁽⁶³⁾. Além dessa fase ($\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$), há presença do óxido de cério (CeO_2) que deve contribuir com elevação desse deslocamento para o comprimento de onda na faixa da cor amarelo visto que esse óxido apresenta-se na cor amarela devido as transições eletrônica dos orbitais. Também é relatado que a presença de vacâncias de alumínio (V_{Al}), de oxigênio (V_{O}) e do cério (Ce) juntamente com a perda de elétrons afetam o centro de cores do CeAlO_3 , sendo que no caso do cério, sua presença pode ser devido a mudança do Ce^{+4} (CeO_2) para Ce^{+3} na estrutura do aluminato, e isso pode ocasionar no deslocamento para o verde-amarelo ⁽⁶³⁾ devido ao efeito hipocrômico. Esse resultado corrobora com a análise do UV-Vis visto que há um aumento da refletância do $\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ para comprimento de onda pertencente a faixa da cor amarelo e vermelho o que justificaria o deslocamento batocrômico ⁽¹³⁵⁾. Outro fator que contribui para o aumento da refletividade é a quantidade de defeitos na microestrutura ⁽¹⁵³⁾ e macroestrutura ⁽¹⁵³⁾ dos suportes contendo o elemento cério, visto que a refletividade diminuiu com a elevação do percentual da densidade experimental (picnometria) em relação a densidade teórica (carta DRX), visto que os percentuais crescem da seguinte maneira 76,31% ($\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$), 80,69% ($\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$), 87,48% (CeAlO_3) e 89,89% ($\text{Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$), isso explica o porquê do aumento o aumento da refletividade das perovskitas crescer partir do comprimento de onda 380 nm e na ordem seguinte: $\text{Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3 < \text{Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3 < \text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3 < \text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$. O aumento da quantidade de defeitos dificulta a passagem da luz pelo material e aumenta a quantidade de raios refletidos,

o que pode favorecer o aumento da refletividade da cor verde que é característica do CeAlO_3 visto que muitas propriedades dos materiais semicondutores são controladas pelos defeitos ⁽¹³¹⁾. Essa refletividade também foi verificada em outro estudo ⁽⁶³⁾.

Com relação a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a cor predominante está na totalidade do branco, típica desse óxido de alumínio. E essa tonalidade é o que explica a aumento da refletividade na região do UV-Vis. O aspecto de fosco (tendendo a cinza) na cor pode ser explicada pela presença de carbono residual aprisionado nos poros internos o material, seu aprisionamento deu-se em virtude do curto tempo de chama, atrelado a esse pequeno intervalo temporal há também uma contribuição da quantidade em excesso de combustível que proporcionou um retardo na queima do carbono durante a síntese e, por consequência, esse carbono estagnou-se nas cavidades porogênicas internas devido ao rápido fechamento dos poros provocado pelo calor liberado na queima do carbono presente na superfície mais externa do material ^(125,126). Outro fator que proporciona o aumento da refletividade na luz no espectro UV-Vis é a presença de defeitos na microestrutura da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, visto que a presença deles afeta diretamente no caminho óptico da radiação porque atua como um obstáculo para a transmitância da luz por entre o material. E por consequência, contribui para uma maior reflexão da radiação pelo material levando ao aumento da refletividade. A presença desses defeitos também foi verificada na diferença entre a densidade medida pela picnometria e densidade calculada (cartas JCPDS do DRX), onde a densidade experimental corresponde a 94,22 % da densidade calculada (teórica) e o déficit (5,78 %) desse percentual corresponde parcialmente à existência de defeitos macroestruturais que foi apontada pelas análises da microscopia eletrônica de varredura onde mostra elevado sinais de cavidades, vazios, perfurações entre outras ⁽¹⁵³⁾.

5.2 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES NO ESTADO FRESCO

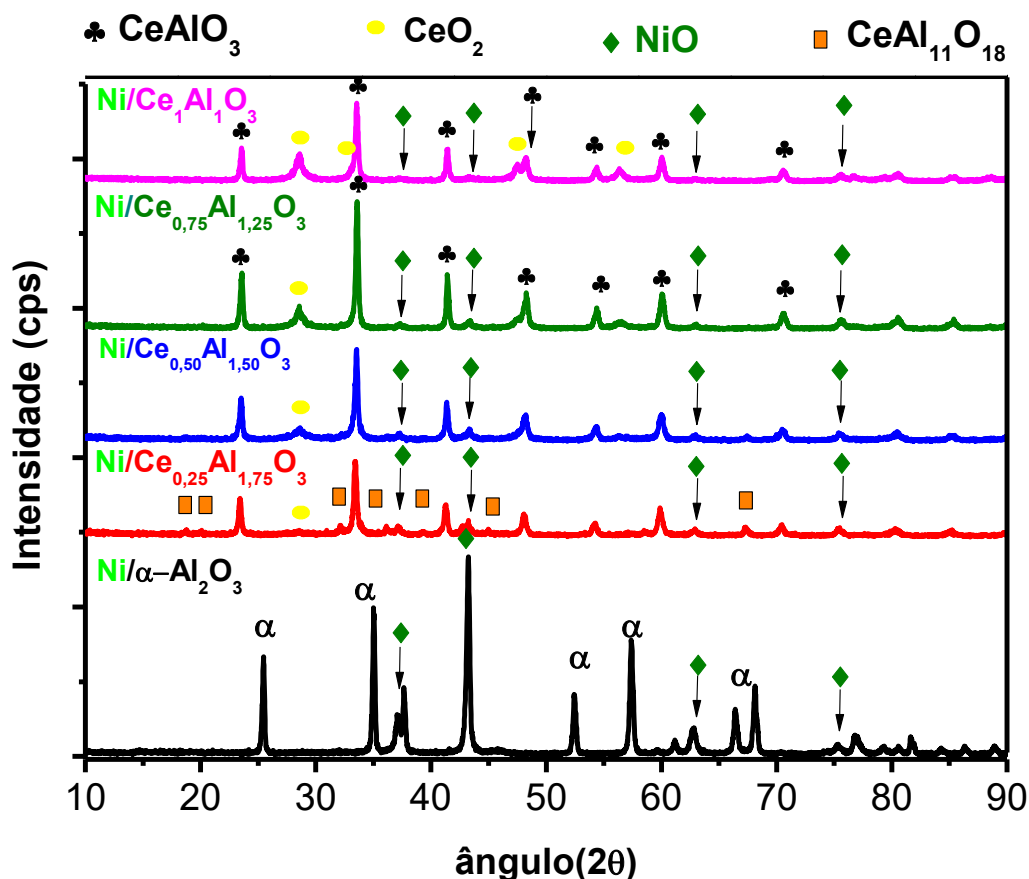
Neste subitem serão apresentadas às caracterizações realizadas nos catalisadores no estado fresco.

5.2.1 Difração de raios-X

Na Figura 5.2.1.1 estão expostos os difratogramas dos catalisadores a base de níquel ($\text{Ni/Ce}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$) suportados em perovskitas ($\text{Ce}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$) a base de cério. Nos catalisadores que contem cério em suas estruturas é observado que à medida que eleva-se o teor de cério na

estrutura o picos correspondentes ao plano (111)⁽³⁾ do CeO₂ difratado no ângulo 28,4° fica mais acentuado, o mesmo ocorre com o pico difratado no ângulo 56,3° correspondente ao plano (311)⁽³⁾. Essa espécie de céria possui sistema cristalino tipo cúbico com grupo funcional Fm-3m sendo identificada pela carta JCPDS #01-089-8436.

Figura 5.2.1.1 – Difração de raios-X dos catalisadores no estado fresco



Fonte: Próprio Autor (2019)

Os principais picos (Fig. 5.2.1.1) do óxido de níquel estão identificados nos ângulos de difração $2\theta = 37,3^\circ, 43,4^\circ, 62,7^\circ$ e $75,2^\circ$, e os tipos de estruturas formadas foram: a cúbica com grupo espacial Fm-3m e a romboédrica com grupo espacial R-3m. Curiosamente a estrutura romboédrica do óxido de níquel está presente nos catalisadores Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ e Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ e a estrutura cúbica nos catalisadores Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃, Ni/Ce₁Al₁O₃ e Ni/ α -Al₂O₃. A Tabela 5.2.1.1 expõe os parâmetros cristalográficos dos catalisadores. O catalisador Ni/ α -Al₂O₃ apresentou dois sistemas cristalinos para a alfa alumina, sendo eles a fase cúbica e uma fase romboédrica. Essa com grupo espacial R-3c, e picos predominam em quase todos os ângulos de difração característicos da α -Al₂O₃, já na fase cúbica seu pico de difração ficou

caracterizado em $60,90^\circ$ e $45,80^\circ$ além dos demais picos coincidentes. Os resultados na Tabela 5.2.1.1 mostram que, exceto no catalisador $\text{Ni/Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$, todos os demais catalisadores a base de cério, não apresentaram a fase $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$. Também é verificado que a fase CeAlO_3 que compõe a estrutura do catalisador $\text{Ni/Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ possui estrutura tetragonal com parâmetros de rede “a” e “c”, a relação a/c de 0,9921 mantendo a coerência com valores da estrutura encontrados na literatura ⁽¹⁰⁰⁾. Esse resultado mostra que a calcinação não alterou a estrutura da fase CeAlO_3 visto que os seus picos característicos permaneceram estáveis e mais definidos com o aumento do teor de cério na estrutura. O mesmo comportamento é verificado nos picos em $28,6^\circ$, $47,62^\circ$ e $56,5^\circ$ do CeO_2 . Além disso, é notório que nos catalisadores $\text{Ni/Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$, $\text{Ni/Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$ e $\text{Ni/Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$ são identificadas apenas duas fases: a CeAlO_3 e o CeO_2 , enquanto que nos suportes $\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ e $\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$ havia a presença da estrutura $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ o que comprova a quebra ou mudança dessa fase durante a calcinação da fase ativa. Essa hipótese é confirmada pelos resultados dos DRX dos seus respectivos catalisadores (Tab. 5.2.1.1) onde mostra a predominância e estabilidade das fases CeAlO_3 e CeO_2 nos catalisadores $\text{Ni/Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$, $\text{Ni/Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$ e $\text{Ni/Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$. Também é verificado na Figura 5.2.1.1 que o pico do NiO apresenta uma pequena intensidade nos catalisadores contendo cério em relação ao catalisador $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, e essa intensidade diminui com o aumento do percentual de cério na estrutura. Esse comportamento parece ser típico das perovskitas CeAlO_3 e LaAlO_3 , como também foi verificado no resultado do DRX e do RTP- H_2 do outro trabalho ⁽¹²⁾. Isso mostra que o tipo de interação do NiO e as perovskitas do tipo CeAlO_3 e LaAlO_3 são similares, porém, o tipo de estrutura e grupo especial formada pelo NiO contribui significativamente para com a intensidade da força de interação que deve ser possivelmente de Coulomb ^(136,107).

Tabela 5.2.1.1 – Parâmetros cristalográficos e densidade dos catalisadores no estado fresco

Propriedades cristalográficas dos catalisadores								
Nomenclatura / Sigla	Carta Referência (JCPDS)	Sistema cristalino Bravais	Grupo espacial (JCPDS)	Nº Grupo espacial (JCPDS)	Parâmetros de rede		ρ (g.cm ⁻³)	
					a, b, c (Å)	α, β, γ (°)		
Ni/ α -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ 00-075-1865	Romboédrica	R-3c	223	4,7640	90,00	3,98	
					4,7640	90,00		
					13,0091	120,00		
	Al ₂ O ₃ 00-003-0914	Cúbica	*	*	223	15,7900	90,00	3,62
						15,7900	90,00	
						15,7900	90,00	
NiO 03-065-2901	Cúbica	Fm-3m	Fm-3m	223	4,1946	90,00		
					4,1946	90,00		
					4,1946	90,00		
Ni/Ce _{0,25} Al _{1,75} O ₃	CeAlO ₃ 01-081-1186	Tetragonal	P4/mmm	123	3,7669	90,00	6,63	
					3,7967	90,00		
					5,4112	90,00		
	CeO ₂ 01-089-8436	Cúbica	Fm-3m	Fm-3m	225	5,4112	90,00	7,21
						5,4112	90,00	
						5,4112	90,00	
CeAl ₁₁ O ₁₈ 00-048-0055	Hexagonal	P63/mmc	P63/mmc	194	5,5581	90,00	4,09	
					5,5581	90,00		
					22,0121	120,00		
NiO 01-078-0423	Cúbica	Fm-3m	Fm-3m	225	4,1790	90,00	6,80	
					4,1790	90,00		
					4,1790	90,00		
Ni/Ce _{0,50} Al _{1,50} O ₃ Ni/Ce _{0,75} Al _{1,25} O ₃	CeAlO ₃ 01-081-1186	Tetragonal	P4//mmm	123	3,7669	90,00	6,63	
					3,7967	90,00		
					5,4112	90,00		
	CeO ₂ 01-089-8436	Cúbica	Fm-3m	Fm-3m	225	5,4112	90,00	7,21
						5,4112	90,00	
						5,4112	90,00	
NiO 01-089-7101	Romboédrica	R-3m	R-3m	223	5,9091	90,00	6,81	
					5,9091	90,00		
					7,2253	120,00		
Ni/Ce ₁ Al ₁ O ₃	CeAlO ₃ 01-081-1186	Tetragonal	P4/mmm	123	3,7669	90,00	6,63	
					3,7967	90,00		
					5,4112	90,00		
	CeO ₂ 01-089-8436	Cúbica	Fm-3m	Fm-3m	225	5,4112	90,00	7,21
						5,4112	90,00	
						5,4112	90,00	
NiO 01-075 0197	Cúbica	Fm-3m	Fm-3m	225	4,1700	90,00	6,84	
					4,1700	90,00		
					4,1700	90,00		

a, b, c = parâmetro de rede (dimensões das arestas);

 ρ = Densidade do material especificada na carta α, β, γ = parâmetro de rede (dimensões angulares)

* = não há informação desse parâmetro / propriedade na carta especificada

Um fato interessante é que nos catalisadores Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃, Ni/Ce₁Al₁O₃ e Ni/ α -Al₂O₃ o NiO apresenta uma estrutura cúbica diferentemente da estrutura romboédrica apresentada nos catalisadores Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ e Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃. A diversidade nestas estruturas formadas pelo NiO é devido ao tipo de interação (contato) que ocorreu entre o suporte

(substrato) e o sal precursor (impregnado), e esse contato depende fortemente da morfologia do substrato porquê ela influenciará diretamente na superfície de contato e no ângulo de molhamento presente na interface. A concatenação dessas particularidades juntamente com o tratamento térmico e a atmosfera envolvida, influenciam diretamente na termodinâmica de formação das partículas ou cristais e conseqüentemente nas suas morfologias. Essas características evidenciam que a morfologia dos micros e nanocristais depende não apenas da estrutura interna do cristal mas também das condições externas dos seus respectivos crescimento ^(137,138). Atrelado a essas circunstâncias, há também a parcela de contribuição da presença dos defeitos superficiais que, dependendo do tipo, contribui com a elevação da concentração de elétrons em regiões específicas influenciando na intensidade de ligação que possivelmente é de caráter coulombiana ^(136,107) o que pode influenciar no ângulo de molhamento e favorecer a formação de estruturas específicas. Observando que inúmeros processos de natureza física e química acontecem na superfície, logo, a compreensão de estrutura da superfície e os fatores envolvidos que a sensibiliza, são de fundamental interesses uma vez que as energias superficiais governam as geometrias dos cristais cultivados mediante as condições de equilíbrio, ou próximas a elas, para formar estruturas simples com faces bem definidas e capazes de atingir uma energia mínima de superfície ^(153,138). O fato que corrobora com essas arguições é a similaridade das morfologias dos suportes $Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$ e $Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$ apresentadas na Figura 5.1.4.1.

Já nos catalisadores o tamanho dos cristalitos (Tab. 5.2.1.2) correspondentes a fase $CeAlO_3$ cresceu na seguinte ordem: $Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3 < Ni/Ce_1Al_1O_3 < Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3 < Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$. Esse resultado mostra que a perovskita $Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$ (suporte) apresentou menor tamanho de cristalito, já o seu respectivo catalisador ($Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$) teve maior tamanho de cristal. Também é verificado que houve uma redução no tamanho dos cristalitos quando comparados aos tamanhos dos cristais dos respectivos suportes (Tab. 5.1.1.2), exceto para o catalisador $Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$, esse comportamento de redução pode ser explicado pelo fato dos tamanhos (T_c) estarem relacionados com a fase $CeAlO_3$, e essa diminuição é provocada pelo aumento da cristais de CeO_2 que crescem na ponta da fase do $CeAlO_3$ devido a temperatura e atmosfera (ar) do tratamento térmico provocaria uma redução acentuada do percentual em massa da fase $CeAlO_3$ ⁽²⁰⁾. Esse argumento corrobora e pode ser visto nos resultados de DRXs onde todos os catalisadores contendo cério ($Ni/Ce_xAl_{2-x}O_3$) há um aumento significativo no pico principal do CeO_2 correspondente ao seu plano principal (111) ⁽³⁾ como é apresentado na Figura

5.2.1.1, e esse aumento fica mais expressivo à medida que se eleva o percentual de cério na composição dos respectivos catalisadores.

Tabela 5.2.1.2 – Propriedades cristalográficas dos catalisadores no estado fresco

Propriedades cristalográficas dos suportes e catalisadores						
Catalisador	Fase / composto	FWHM _{DRX}	Ângulo	T _c	Plano	cristalinidade
		(°)	(2θ)	(nm)	(hkl)	
Ni/α-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	*	*	*	*	74,20
Ni/Ce _{0,25} Al _{1,75} O ₃	NiO	0,4434	43,1734	28,50	(200)	84,72
	CeAlO ₃	0,3073	33,4423	43,70	(110)	
Ni/Ce _{0,50} Al _{1,50} O ₃	NiO	0,3134	43,3217	50,30	(200)	78,45
	CeAlO ₃	0,2893	33,5403	48,20	(110)	
Ni/Ce _{0,75} Al _{1,25} O ₃	NiO	0,2100	43,4117	127,60	(200)	86,35
	CeAlO ₃	0,2547	33,5940	60,10	(110)	
Ni/Ce ₁ Al ₁ O ₃	NiO	0,2614	41,4236	72,00	(200)	78,95
	CeAlO ₃	0,2922	33,5682	47,40	(110)	

Padrão instrumental: óxido de cério para fase do CeAlO₃

T_c = tamanho do cristalito (DRX)

Padrão instrumental: alumina usada para o NiO

(°) = Grau (DRX)

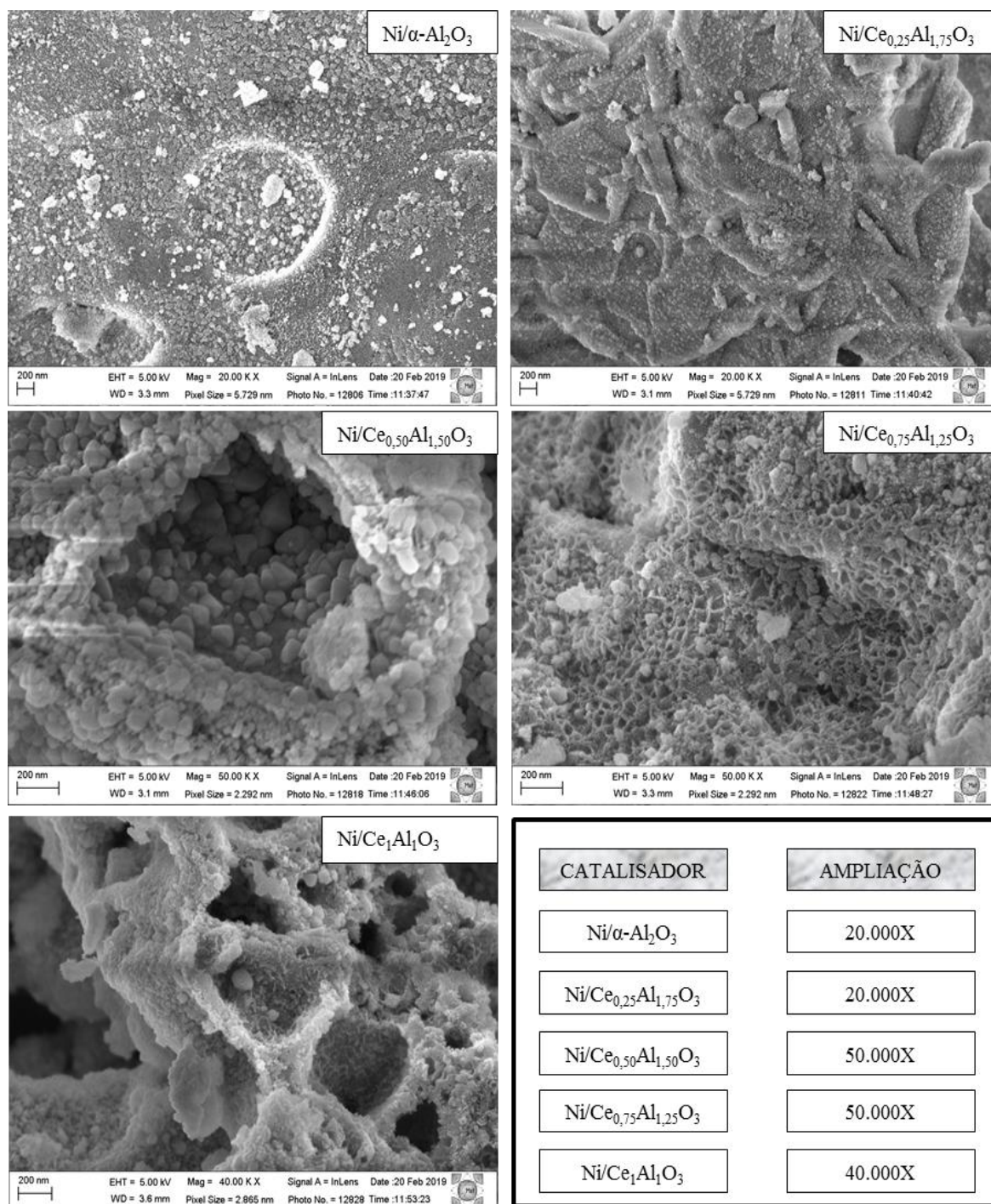
* = não foi possível estimar em virtude da sobreposição dos picos do NiO com o α-Al₂O₃

A redução no tamanho dos cristalitos, quando comparados aos tamanhos dos cristais dos respectivos suportes (Tab. 5.1.1.2), também pode ser explicada pelo valor da temperatura (500 °C) da calcinação uma vez que esse valor mediante a atmosfera (ar) da calcinação propicia a estabilização do óxido de cério e a densificação dos seus cristais, salientando que na posição de $2\theta = 33,50$ do pico principal do CeAlO₃ também se encontra um pico secundário do CeO₂ o que leva ao aumento da largura total do pico o que implica na redução do tamanho do cristal ⁽⁶⁾ e da cristalinidade. Além disso, um estudo ⁽²⁰⁾ sobre a síntese de CeAlO₃/CeO₂-Al₂O₃ mostra que há possibilidade de formação da alumina, ainda que no estado amorfo, considerando essa possibilidade a presença da alumina no estado amorfo afetaria diretamente na largura e intensidade dos picos e conseqüentemente na cristalinidade das amostras, especificamente nos catalisadores Ni/Ce₁Al₁O₃ e Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ que apresentaram essa redução. Todavia, não foi verificado a formação de fase alguma da alumina pela técnica do DRX.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)

Na Figura 5.2.2.1 estão expostas as imagens das análises do MEV-FEG dos catalisadores Ni/Ce_xAl_{2-x}O₃ no estado fresco. No catalisador Ni/ α -Al₂O₃ a imagem ilustra uma região que apresenta uma simetria circunferencial caracterizado por um relevo côncavo ilustrado por sinal regular, essa simetria também verificada pela MEV na Figura 5.1.3.1 dos suportes, é preenchida com partículas que provavelmente são cristais do óxido de níquel. Também é notório regiões onde há maior concentração desses cristais (partículas) o que indica uma possível “microaglomeração” dos cristais ou particulados que explicaria o aumento da intensidade da cor verde (NiO) em pontos específicos do mapeamento por energia dispersiva.

Figura 5.2.2.1 – Microscopia eletrônica por emissão de campo (MEV-FEG) dos catalisadores no estado fresco



Fonte: Próprio Autor (2019)

No catalisador Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ é notório a presença das faces colunares prismáticas crescendo paralelamente à superfície, provavelmente são os cristais hexagonais e tetragonais atribuídos a fase metaestável do CeAlO₃^(115,21) ambas também confirmadas pelos DRXs dos

catalisadores no estado fresco (Tab. 5.2.1.1) e ratificadas com as análises do MEV-FEG das perovskitas (Fig. 5.1.4.1). É verificado que essas morfologias apareceram apenas nesse catalisador ($\text{Ni/Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$), a permanência e estabilidade dessa fase apenas neste catalisador é devido a alta relação Ce:Al (7) ⁽¹¹⁵⁾ que ele proporcionou, o que garante maior disponibilidade de átomos de alumínio e oxigênio disponíveis para manterem estabilidade da estrutura hexagonal do CeAlO_3 . Esse resultado mostra que houve decomposição da estrutura hexagonal metaestável durante a etapa de calcinação da fase ativa no catalisador $\text{Ni/Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$, pelo menos nas camadas superficiais, essa decomposição deve-se a atmosfera oxidante e a relação baixa relação Ce:Al (3) que contribuíram para decomposição da fase hexagonal em CeO_2 e na tetragonal do CeAlO_3 . O que corrobora com os resultados de DRX (Fig. 5.2.1.1 e Tab. 5.2.1.1).

No catalisador $\text{Ni/Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$ a imagem ilustra o perfil de uma cavidade superficial preenchida com partículas cujas morfologias são bastante diversificadas, as partículas posicionadas no interior da cavidade se apresentam em formatos prismáticos, com vértices mais agudos. Já as partículas que estão na superfície da amostra (na parte externa da cavidade) apresentam simetrias mais circulares, com tendência para uma cúbica e/ou esferoidal. Essas simetrias morfológicas podem ser explicadas pelo fato de que a cavidade proporciona maior área de contato entre o suporte e o sal precursor, o que acaba ocasionando um maior ângulo de molhamento na interface durante a calcinação e por consequência favorece às condições termodinâmicas peculiares para a formação dessa variação nas simetrias das partículas. Esse resultado mostra que a região (cavidade interna ou superfície externa) onde o precursor ficou impregnado contribui para o tipo de morfologia do cristal e essa influencia diretamente no tipo de plano atômico que ficou exposto para exercer a atividade catalítica ⁽¹³⁸⁾ e qual plano ficou em contato com a superfície do suporte que, a depender do tipo de força de ligação, contribuirá para com o tipo de interação entre a fase ativa e o suporte ($\text{Ce}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$) será desempenhada na interface.

No catalisador $\text{Ni/Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$ foi verificado que há maior concentração das cavidades em grande parte da superfície, porém, não foi possível verificar a parte mais interna de uma cavidade, de maneira que não é factível de afirmar quais são as simetrias morfológicas das partículas posicionadas em seus interiores. Já no catalisador $\text{Ni/Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$ a região analisada ilustra que as partículas apresentaram mais características colunares, equiaxiais e esferoidais, independentemente das áreas onde ficaram alocadas. Nesse contexto, é pertinente a afirmação de que a estrutura cristalina dos suportes e a posição onde ficou alocada (superfície interna ou externa) a partícula influenciou no tipo de estrutura formada pelo óxido de níquel. Visto que

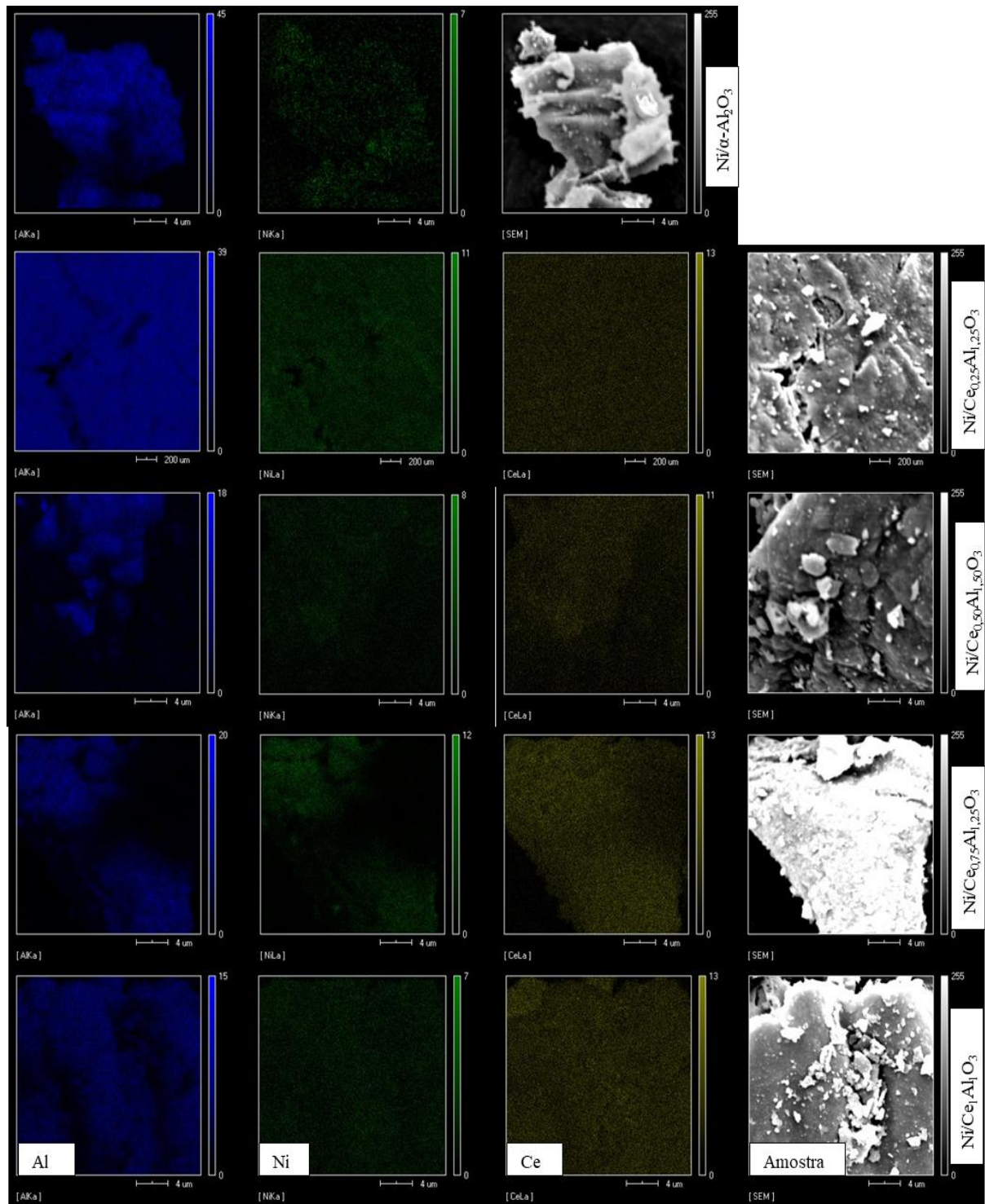
nos catalisadores $\text{Ni/Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$ e $\text{Ni/Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$ o NiO apresentou-se na fase romboédrica enquanto nos catalisadores $\text{Ni/Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ e $\text{Ni/Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$ ela se mostrou numa estrutura cúbica conforme mostra os resultados de difração de raios x dos catalisadores (Tab. 5.2.1.2.). Nos catalisadores $\text{Ni/Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$ e $\text{Ni/Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$ ilustram um perfil de cavidade superficial bastante heterogêneas com relevos acidentados formados pela quantidade expressiva de gases liberado na síntese e que a temperatura de calcinação não proporcionou densificação suficiente para sinterizar.

Essas diversidades nos tipos das estruturas morfológicas deve-se as condições externas de crescimentos dos cristais, tratamento térmico e a interface de contato que contribui para com o ângulo de molhamento e a termodinâmica de formação. Isso mostra que a morfologia dos micros e nanocristais depende da estrutura interna do cristal e das condições externas dos seus respectivos crescimentos ^(137,138).

5.2.3 Mapeamento por Dispersão de Energia (MEV-EDS)

Sobre o mapeamento dos elementos químicos do Cério, Alumínio e níquel por energia dispersiva os resultados (Fig. 5.2.3.1) mostram que, em um nível microscópico, houve excelente distribuição desses elementos especialmente o níquel especialmente no catalisador $\text{Ni/Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$. Todavia, é possível verificar que há pontos (microregiões) em que ilustram uma ausência de níquel o que indicam que a impregnação não promoveu o completo revestimento de toda a superfície do suporte, pelo menos a um nível microscópico. Também é observado que há regiões com maior intensidade (brilho) da cor verde (referente ao níquel), o que ressalta que pode ter ocorrido aglomerações dos cristais de óxido de níquel nessas regiões. Esse fato também foi verificado nas análises feitas pelo MEV-FEG dos catalisadores no estado fresco (Fig. 5.2.2.1).

Figura 5.2.3.1 – Mapeamento elemento químico na superfície dos catalisadores pela espectroscopia por EDS

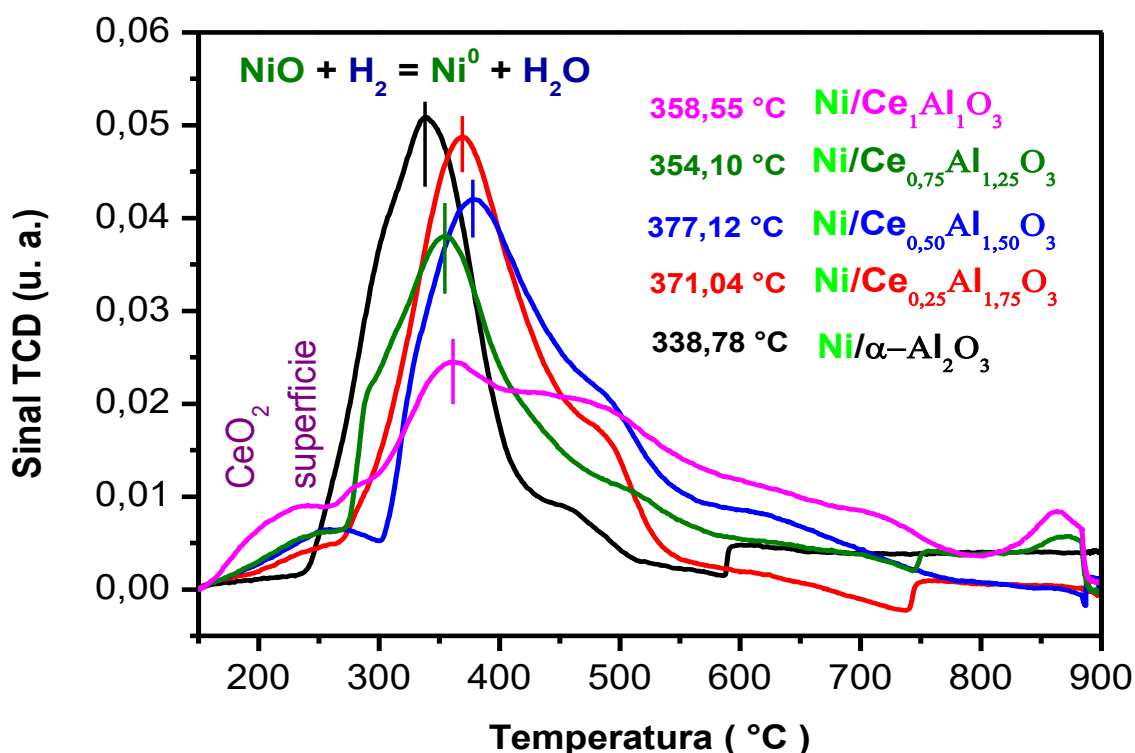


Fonte: Próprio Autor (2019)

5.2.4 Redução à temperatura programada (RTP-H₂)

Na Figura 5.2.4.1 estão expostos os perfis de redução dos respectivos catalisadores. Os resultados mostram que até à temperatura de aproximadamente 300 °C há um baixo consumo de H₂, o qual, é devido a presença do CeO₂ superficial formado na superfície dos catalisadores o que corrobora com os resultados do DRX, tanto nos suportes quanto nos respectivos catalisadores. A presença do CeO₂ na superfície explica as baixas amplitudes no sinal TCD à temperatura de até 300 °C e presente apenas nos catalisadores a base de cério. Esse pico de consumo não é verificado no catalisador a base da alumina alfa (α -Al₂O₃), o que descarta a hipótese da existência de O₂ superficial. Fase essa (α -Al₂O₃) que é a mais estável ⁽²⁰⁾ no óxido de alumínio e esta estabilidade pode acarretar numa menor interação ⁽²⁴⁾ nas ligações entre o suporte e fase ativa conforme mostra o resultado do RTP-H₂ do catalisador Ni/ α -Al₂O₃ elucidada pelo menor valor de temperatura de redução (338,78 °C), valor correspondente ao intervalo de temperatura característico para à redução do óxido de níquel a Ni⁰ puro ⁽¹⁴⁾, cujo consumo experimental foi de 31,68 cm³.g⁻¹. A presença de um ombro entre as temperatura de 400 a 500 °C corresponde à redução de alguma região amorfa da alumina, possivelmente formada mas não foi detectada pela difração de raio x.

Figura 5.2.4.1 – Redução à temperatura programada dos catalisadores



Fonte: Próprio Autor (2019)

Os resultados (Fig. 5.2.4.1) mostram que o aumento do percentual de cério na composição destas perovskitas implicou na variação irregular das temperaturas de redução do NiO. O que se verifica é uma conectividade entre seus resultados, especificamente, entre os catalisadores com menores teores de cério, tais como: o Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ e o Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ que apresentaram picos de 377,12 °C e 371,04 °C, respectivamente, mantendo-se muito próximos. O mesmo comportamento foi verificado nos catalisadores com maiores teores de cério como o Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ e o Ni/Ce₁Al₁O₃, onde apresentaram picos de 354,10 °C e 358,55 °C, respectivamente. O catalisador Ni/α-Al₂O₃ com 338,78 °C apresentou menor pico de redução para o NiO. Os perfis dos picos de redução mostram que a interação metal-suporte declinou na seguinte ordem: Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ > Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ > Ni/Ce₁Al₁O₃ > Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ > Ni/α-Al₂O₃. Isso evidencia que a estrutura estequiométrica do aluminato de cério (CeAlO₃) teve um bom desempenho (estabilidade) na função de suporte⁽¹⁰⁾ e juntamente com a presença do CeO₂ tenham contribuído para a formação de outras espécies de níquel, tais como Ni-α, Ni-β e Ni-γ⁽¹⁴⁾ e no alargamento dos picos de redução, é o que explica o surgimento dos ombros característicos. Esse comportamento fica evidenciado pelo consumo de H₂ visto que ele aumenta com o alargamento dos picos e na seguinte ordem: Ni/α-Al₂O₃ (31,68 cm³.g⁻¹)

¹) < Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ (36,97 cm³.g⁻¹) < Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ (37,13 cm³.g⁻¹) < Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ (43,12 cm³.g⁻¹) < Ni/Ce₁Al₁O₃ (44,25 cm³.g⁻¹). Também mostra que não apenas o teor de CeO₂ presente na composição dos catalisadores com também o tamanho dos cristalitos influenciaram nas temperaturas de redução do NiO.

É verificado nos catalisadores Ni/Ce₁Al₁O₃ e Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ a presença de picos entre 864,00° e 891 ° com respectivos consumo experimental de H₂ equivalente a 1,91 cm³.g⁻¹ e 3,64 cm³.g⁻¹, correspondem aos bulk de CeO₂ formados e dispersos nas superfícies desses catalisadores, ou nas pontas dos cristais de CeAlO₃ ^(14,90). A presença deles (CeO₂) na forma de aglomerados (bulk) é justificada pelos altos valores dos picos de redução (temperaturas superiores à 800 °C) presentes, apenas, nestes dois catalisadores. A presença do CeO₂ também pode ser explicada pelas variações dos valores nas cristalinidades e tamanho de cristalitos conforme foi relatado nos resultados de DRX.

A variação nos valores das temperaturas de redução do óxido de níquel em todos os catalisadores reflete a diferença de interação das partículas de níquel com o CeAlO₃, Al₂O₃ e CeO₂ ⁽²⁴⁾, e/ou com tipo de microestrutura que esses materiais (suportes) venham à apresentar após o processamento. Um fato interessante é que nos catalisadores Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃, Ni/Ce₁Al₁O₃ e Ni/ α -Al₂O₃ o NiO apresenta uma estrutura cúbica diferentemente da estrutura romboédrica apresentada nos catalisadores Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ e Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃. Nos resultados do RTP-H₂ o Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ apresentou maior temperatura de redução para o NiO (377,12 °C), o que mostra que a estrutura romboédrica do NiO influenciou na força de interação metal-suporte aumentando a energia de interação que possivelmente, é de caráter Coulomb ^(136,107). O efeito desse tipo de estrutura no aumento da cristalinidade implicou na largura e amplitude do pico do RTP-H₂, provavelmente devido à dimensionalidade da aglomeração das partículas que também evidencia na hipótese de que a fase ativa desempenha as mesmas propriedades que as dos seus respectivos óxidos ⁽¹³⁹⁾.

Outro detalhe nos perfis de redução é a amplitude do sinal TCD que está aumentando de acordo com a diminuição do percentual de cério na estrutura destas perovskitas. Isso mostra que a variação do teor de cério influenciou na espécie do níquel formada, apontada pela intensidade do sinal TCD. Ela está relacionada com a espécie química formada na superfície do suporte, e conseqüentemente no tipo de interação entre eles, possivelmente do tipo coulomb ^(136,107), além de ser afetada pela dimensão dos cristais formados. Outro fato que alicerça essas duas hipóteses (formação das espécies Níquel) é o alargamento da área dos picos que implicou no consumo de H₂.

5.3 DESEMPENHO CATALÍTICO NA REFORMA A SECO DO METANO

Neste subitem serão apresentadas às respostas dos desempenhos catalíticos da reforma a seco do metano.

5.3.1 Conversão de CH₄

Os resultados da conversão do metano (Tab. 5.3.1.1 e Fig. 5.3.1.1) mostram os perfis e os percentuais de conversões iniciais e finais dos catalisadores. Esses resultados mostram que todos os catalisadores a base de cério (Ni/Ce_xAl_{2-x}O₃) apresentaram melhores conversões, menores taxa de desativação⁽¹⁴⁰⁾, e maior estabilidade do que o catalisador com apenas alumina (Ni/ α -Al₂O₃). Isso mostra que a presença do CeAlO₃ na estrutura do suporte (Ce_xAl_{2-x}O₃) proporcionou melhores desempenhos destes três parâmetros do que o catalisador contendo apenas α -Al₂O₃. Desempenho semelhante foi verificado por outros autores⁽¹⁰⁾ investigando catalisadores a base CeAlO₃-Al₂O₃ para reforma de CH₄ e CO₂. A inferioridade nos percentuais de conversão Ni/ α -Al₂O₃ em relação aos perfis das perovskitas com cério na estrutura pode ser explicada pelo fato da α -Al₂O₃ mostrar incapacidade na ativação do CH₄ e do CO₂⁽¹⁴¹⁾.

Tabela 5.3.1.1 – Resultado do desempenho catalítico na conversão de CH₄ na RSM

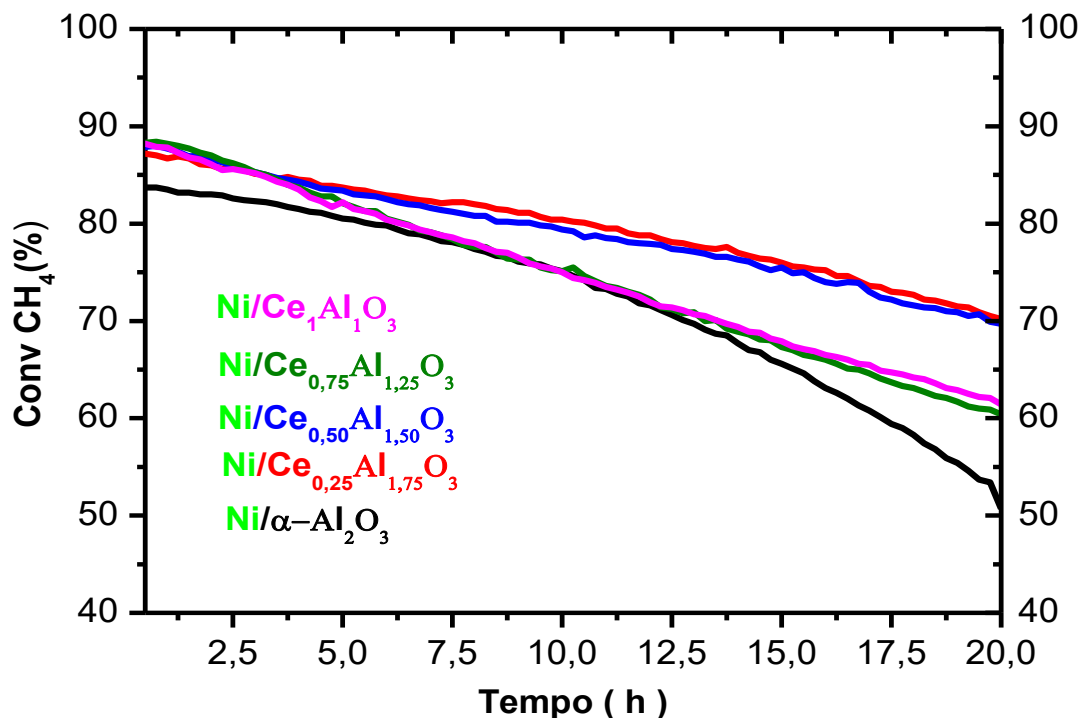
Respostas catalíticas da conversão do CH ₄				
Catalisador	Conversão (%)		Taxa de desativação	Estabilidade
	inicial	final	(%/h)	(%)
Ni/ α -Al ₂ O ₃	83,70	52	-1,58	62,12
Ni/Ce _{0,25} Al _{1,75} O ₃	87,20	71	-0,81	81,42
Ni/Ce _{0,50} Al _{1,50} O ₃	88,40	70	-0,92	79,18
Ni/Ce _{0,75} Al _{1,25} O ₃	88,00	62	-1,30	70,45
Ni/Ce ₁ Al ₁ O ₃	88,30	65	-1,16	73,61

%/h = percentagem por hora % = percentagem

Outro ponto elucidado pelos perfis de conversões e pelos valores finais na conversão do metano é que nos catalisadores contendo cério em sua estrutura o tamanho dos cristalitos do NiO diminui de acordo com o aumento dos percentuais de conversões do metano, obedecendo

a seguinte ordem: Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ (127,60 nm) < Ni/Ce₁Al₁O₃ (72,00 nm) < Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ (50,30 nm) < Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ (28,50 nm). Esse aumento na conversão é provocado pela maior dispersão da fase ativa ocasionada pela redução no tamanho dos cristalitos para o NiO que também implicará da redução dos cristalitos do Ni⁰, uma vez que a dispersão mantém uma relação de proporcionalidade inversa com o tamanho dos cristalitos como foi enfatizado por outros trabalhos ^(141,14,142). E essa relação entre dispersão e tamanho de cristalito fica evidenciada pela performance dos catalisadores Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ e Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ os quais apresentaram menor tamanho de cristal e os maiores desempenhos nesta conversão. A dispersão elevada implica na maior disponibilidade de sítios ativos ⁽¹⁴³⁾ o que contribui para a dissociação do CH₄ no topo do átomo do metal ativado uma vez que essa dissociação é dependente das propriedades da superfície, e acontece essencialmente na superfície da fase ativa. Isso corrobora e explica o desempenho do catalisador Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ para com a conversão do CH₄ do ponto de vista de sua microestrutura, visto que neste catalisador o NiO apresentou-se numa estrutura romboédrica (JCPDS #01-089-7101) e o CeAlO₃ em uma estrutura tetragonal (JCPDS #01-081-1186), o que evidencia a presença de um efeito sinérgico ⁽¹⁴⁴⁾ entre essas duas estruturas para com a exposição de planos mais ativos da respectiva fase metálica (Ni⁰) à atividade catalítica de decomposição do metano. Todavia, o tamanho dos cristalitos contribui significativamente com essa sinergia, pois o catalisador Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ também apresentou as mesmas estruturas para o NiO e CeAlO₃, porém os perfis (Fig. 5.3.1.1) e os percentuais de conversões do CH₄ foram inferiores aos do Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃, logo esse desempenho é atribuído ao tamanho de cristalito do NiO nesse catalisador, ou possivelmente por ele não ter favorecido à exposição do plano mais ativo do seu respectivo metal (Ni⁰) ativado, para à decomposição do CH₄.

Figura 5.3.1.1 – Conversão do metano à 700 °C na RSM



Fonte: Próprio Autor (2019)

Esse efeito sinérgico foi favorecido pelo tipo de estrutura formada pelo NiO (cúbica ou romboédrica) visto que elas, quando foram ativadas, podem favorecer à exposição de planos atômicos mais ativos do Ni⁰ ⁽¹⁴³⁾ para com essa atividade catalítica de decomposição ou dissociação. Esse efeito fica evidenciado, tendo em vista que em todos dos catalisadores contendo CeAlO₃ em sua estrutura houve formação de CeO₂ (resultados do DRX) o qual contribui com propriedade redox fornecendo vacâncias de oxigênio e conferindo a basicidade na superfície do suporte (Ce₁Al₁O₃) ⁽³⁵⁾ o que favorece o desempenho catalítico. Essas contribuições foi o que conferiu a superioridade nas conversões dos catalisadores Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ e Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃, entretanto, também é verificado a presença da fase CeAl₁₁O₁₈ no catalisador Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ que pode ter influenciado nessas propriedades.

Um fator pertinente é que a taxa de desativação (%/h) representada pela razão entre as diferenças nas conversões (finais e iniciais) e o tempo de atividade mostra que os catalisadores contendo cério (Ni/Ce_xAl_{2-x}O₃) na estrutura apresentaram menores taxas de desativação ⁽¹⁴⁰⁾ do que o catalisador Ni/α-Al₂O₃, conforme mostra a Tabela 5.3.1.1. Isso mostra que a presença do

cério na estrutura do suporte ($\text{Ce}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$) proporcionou melhor estabilidade do que o catalisador contendo apenas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Um dos fatores que contribuíram para essa estabilidade foi a superioridade na força de interação (resultado do RTP- H_2) onde as perovskitas ($\text{Ni}/\text{Ce}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$) proporcionaram maior temperatura de redução o que implica em maior interação metal-suporte do que o catalisador $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, conseqüentemente maior temperatura de redutibilidade para o catalisador ⁽³⁵⁾. Sendo que a menor interação da fase ativa/suporte pode ocasionar no despreendimento do níquel e possivelmente em menores atividades catalíticas e estabilidade na conversão do metano. Outro fator que tenha contribuído positivamente, e talvez sinergicamente, nestas duas respostas catalíticas é o tipo de estrutura que o NiO veio a formar, visto que elas (cúbica ou romboédrica) possam contribuir para com a maior exposição de planos (sítios) mais ativos ⁽¹⁴³⁾ do metal ($\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^0$) correspondente, o que implicaria em maior atividade de conversão e menor depósito de carbono na superfície.

5.3.2 Conversão de CO_2

A Tabela 5.3.2.1 expõe os percentuais iniciais e finais de conversão do dióxido de carbono, além das taxas de desativação e das estabilidades correspondentes aos respectivos catalisadores. Os resultados mostram que os catalisadores que contém aluminato de cério ($\text{Ni}/\text{Ce}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$) em suas composições apresentaram melhores desempenhos nessa atividade catalítica do que o catalisador contendo apenas alumina ($\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Esse comportamento diminuto nos percentuais de conversão $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em relação aos perfis das perovskitas com cério na estrutura pode ser explicada pelo fato da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrar incapacidade na ativação do CH_4 e do CO_2 ⁽¹⁴¹⁾. Todavia, todos os catalisadores apresentaram elevada estabilidade excepcionalmente os catalisadores $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$, onde foi verificado que o NiO apresentou a estrutura romboédrica.

Tabela 5.3.2.1 – Resultado do desempenho catalítico na conversão de CO₂ na RSM

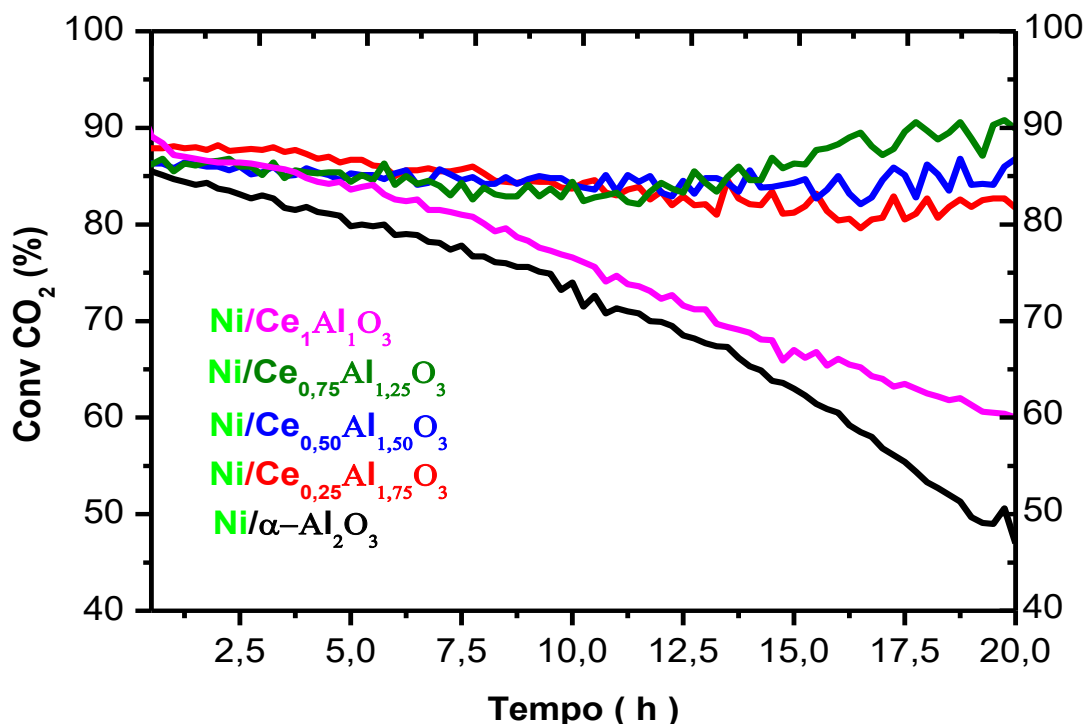
Respostas catalíticas na conversão de CO ₂				
Nomenclatura / sigla	Conversão (%)		Taxa de desativação	Estabilidade
	inicial	final	(%/h)	(%)
Ni/ α -Al ₂ O ₃	85,5	47,0	-1,925	54,97
Ni/Ce _{0,25} Al _{1,75} O ₃	88,0	82,5	-0,275	93,75
Ni/Ce _{0,50} Al _{1,50} O ₃	86,4	87,0	0,03	100,69
Ni/Ce _{0,75} Al _{1,25} O ₃	86,3	90,0	0,185	104,28
Ni/Ce ₁ Al ₁ O ₃	89,5	60,0	-1,147	67,03

%/h = percentagem por hora % = percentagem

Na Figura 5.3.2.1 verifica-se que o perfil de conversões finais do CO₂ dos catalisadores aumentou nesta ordem: Ni/ α -Al₂O₃ < Ni/Ce₁Al₁O₃ < Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ < Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ < Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃. Isso indica que a fase tetragonal do CeAlO₃ (JCPDS #01-081-1186) tenha contribuído positivamente no processo de dissociação do CO₂. Outro fato interessante foi que os catalisadores com maiores percentuais (Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ e Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃) de conversão para o CO₂ o NiO estava presente na fase romboédrica enquanto que nos catalisadores com menores percentuais de conversão esse óxido se mostrou numa estrutura cúbica. Isso mostra a presença de um efeito sinérgico⁽¹⁴⁴⁾ entre a estrutura tetragonal do CeAlO₃ e romboédrica do NiO com a atividade catalítica de conversão do CO₂ do respectivo metal ativa (Ni⁰). Vale ressaltar que a presença dos CeO₂ nas composições dos catalisadores também tem sua atividade promotora, contribuindo nas conversões devido seu potencial oxirredução (Ce⁺⁴/Ce⁺³), armazenamento de oxigênio superficial, sua contribuição da redutibilidade e na basicidade da superfície dos suportes (Ce_xAl_{2-x}O₃) que melhora na quimisorção do CO₂ na superfície do catalisador aumentando a resistência à formação do coque pela gaseificação do carbono⁽⁶⁾ devido ao pequeno número de sítios de Lewis⁽³⁵⁾. Isso complementa o que foi observado no resultado de conversão do CH₄ visto que o CeO₂ está presente em todos os catalisadores contendo cério, e apenas os catalisadores Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃, Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ e Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ apresentaram maior propensão a dissociação do CO₂. No caso do catalisador Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ houve à formação da fase CeAl₁₁O₁₈ que pode ter contribuído para seu excelente desempenho da conversão do CO₂. Esse resultado mostra que estes catalisadores Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃, Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ e Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ apresentam maior seletividade para o

CO₂ do que para o CH₄, e evidencia que a formação estrutura romboédrica no NiO proporcionou maior exposição de planos atômicos da fase ativa (Ni⁰) capazes de oferecer maior atividade para a dissociação dos CO₂ visto que a adsorção desse gás na superfície do níquel é dependente da face da superfície ⁽¹⁴⁵⁾.

Figura 5.3.2.1 – Conversão do CO₂ à 700 °C na RSM



Fonte: Próprio Autor (2019)

Esses perfis e percentuais de conversões dos catalisadores mostra que há um favorecimento da reação de decomposição do metano (reação 8) e da reação de Boudouard (reação 9). A ocorrência simultânea dessas duas reações explica os elevados percentuais de conversão do metano e do CO₂. No caso do CO₂ sua dissocia em CO e O (CO₂ ↔ CO + O) pouco contribuiu para a oxigenação do carbono mantendo a razão H₂/CO alta e favoreceu a formação do coque nas primeiras 10 h de reação, isso mantém uma consistência com a probabilidade deformação do coque, pelo fato dela ser medida pela razão entre a taxa de oxidação do CH e oxidação do carbono (r_{CH}/r_C) ⁽¹⁴⁵⁾. A partir de 10 h de reação há um aumento na oxigenação do carbono o que leva a formação do CO e favorecimento da reação de Boudouard implicando no aumento da quantidade de CO₂ o que explica o aumento da conversão desse gás pelos catalisadores Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃, Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃. No caso do Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃

o perfil de conversão apresenta uma tendência à constância com pequena declinação e isso deve-se a presença do CeO_2 com sua atividade promotora, redutibilidade, basicidade e armazenamento de oxigênio, além da contribuição da fase $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$. É isso que explica a diferença nas conversões do CO_2 entre os dois catalisadores $\text{Ni/Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ e $\text{Ni/Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$ visto que ambos apresentaram as mesmas fases para o CeO_2 e CeAlO_3 .

Nº	Reação	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
8	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	74,9
9	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172,4

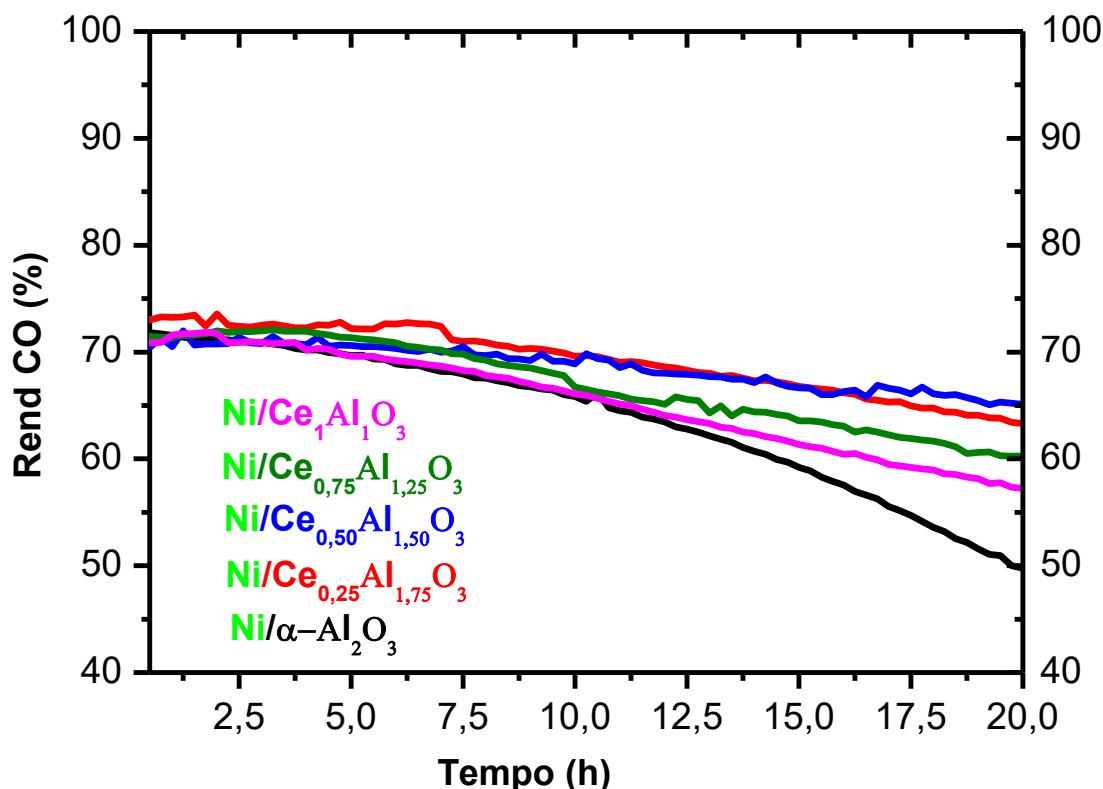
A razão H_2/CO alta implica no desfavorecimento da relação de troca ou deslocamento gás-água ⁽³⁵⁾ o que contribuiu para a ocorrência da reação de Boudouard (reação 9) mesmo em altas temperaturas (700 °C) quando a ocorrência simultânea dessas duas reações não é favorecida ⁽¹⁴⁴⁾. A presença dessas reações 8 e 9 explica a formação de CO, alta conversão do CO_2 e a formação do coque.

5.3.3 Rendimento de monóxido carbono (CO)

Quanto aos resultados do desempenho do CO (Fig. 5.3.3.1) seu rendimento mostra que os percentuais iniciais de conversão foram: 70,5 %; 70,7 %; 71,5 %; 71,8 % e 73 %, valores correspondentes aos catalisadores $\text{Ni/Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$, $\text{Ni/Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$, $\text{Ni/Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$, $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni/Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$, respectivamente. Todavia, os percentuais após 20 h de atividade caíram para: 49 %; 57 %; 60 %; 63 % e 65 %, percentuais atribuídos aos respectivos catalisadores $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni/Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$, $\text{Ni/Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$, $\text{Ni/Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ e $\text{Ni/Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$. Isso mostra que os catalisadores contendo CeAlO_3 em sua estrutura oferecem maior seletividade para CO_2 do que para o metano, uma vez que primeiramente o CO_2 é adsorvido na superfície do catalisador para ser dissociado em CO seguido da dissociação em C e O, logo, a própria alta barreira energética para a dissociação do CO oferecerá uma resistência à formação do coque ⁽¹⁴⁵⁾, enquanto que na desidrogenação do metano é necessário a ruptura de quatro ligações do carbono com o hidrogênio, e nessa desidrogenação existe um caráter inerte devido à grande energia da ligação C-H, grande energia de ionização, um extenso intervalo entre do HOMO-

LUMO (do inglês - highest occupied molecular orbitals and lowest unoccupied molecular orbitals, respectivamente), pequena polarização e nenhum momento de dipolo ^(146,145).

Figura 5.3.3.1 – Rendimento do monóxido de carbono à 700 °C na RSM



Fonte: Próprio Autor (2019)

Outro ponto importante no rendimento de CO (Fig. 5.3.3.1) foi que a formação da fase cúbica do óxido de níquel presente nos catalisadores Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ e Ni/Ce₁Al₁O₃ e Ni/α-Al₂O₃ juntamente com a presença da fase tetragonal do CeAlO₃ existente nos catalisadores Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ e Ni/Ce₁Al₁O₃ proporcionaram redução no rendimento de CO. Enquanto que a fase romboédrica do NiO presente nos catalisadores Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ e Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ proporcionaram uma ascensão no rendimento de CO. Esse resultado indica que não só apenas a fase cúbica do NiO, mais também a estabilização da estrutura CeAlO₃ devido ao aumento do teor de cério nas perovskitas contribuiram sinergicamente para minimização do rendimento do monóxido de carbono pela atividade catalítica da fase ativa (Ni⁰). Todavia, os catalisadores Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ e Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ também tiveram maiores percentuais de CO₂ o que deveria implicar numa razão H₂/CO próxima ou inferior a 1, o que proporcionaria uma gaseificação do carbono e resistência à formação do coque. Rendimento de CO elevado significa que o catalisador estar convertendo muito CO₂ o que de fato foi verificado, porém, a razão H₂/CO

precisa ser inferior ou no máximo igual a 1, porquê se ela for muito acima de uma unidade (1) significa que a produção de H_2 é superior à do CO. E nesse contexto, o elevado rendimento do CO pode implicar na formação do coque pelo favorecimento da reação de Boudouard (reação 9). Esse cenário mostra que a estrutura do $CeAlO_3$ formada nos catalisadores ($Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$, $Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$, $Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$ e $Ni/Ce_1Al_1O_3$) foi bastante eficaz na dissociação do CO_2 e no rendimento de CO. Destacando o desempenho dos catalisadores $Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$ e $Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$, o que elucida a sinergia da estrutura tetragonal ($CeAlO_3$) com a romboédrica (NiO) na atividade catalítica do metal (Ni^0) para com o desempenho do CO.

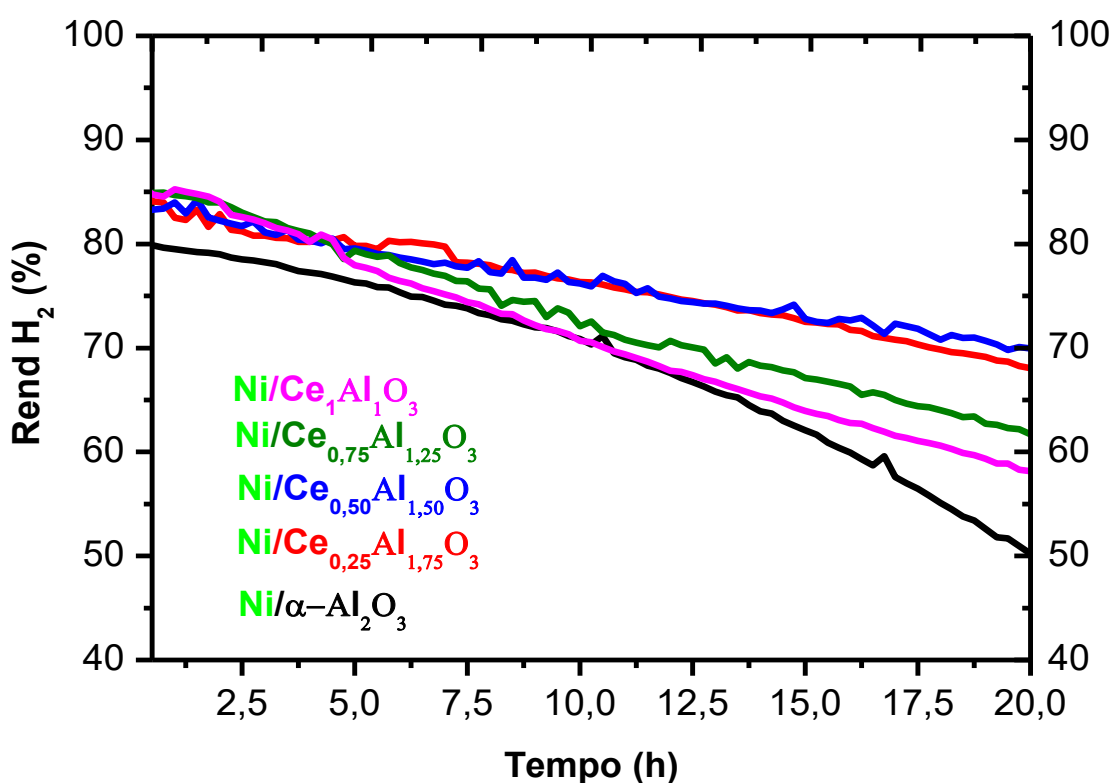
No caso do catalisador $Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$ seu desempenho deve-se a presença das fases CeO_2 e $CeAl_{11}O_{18}$ que contribuíram com basicidade da superfície e formação de oxigênio superficial para o processo de dissociação do CO_2 . Uma vez que a estrutura tetragonal ($CeAlO_3$) estão presentes tanto no $Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$ quanto no catalisador $Ni/Ce_1Al_1O_3$, e esse apresentou menor percentual final no rendimento, todavia, a razão H_2/CO mais próxima de 1 o que explicita que o catalisador com maior teor de cério na estrutura ($Ni/Ce_1Al_1O_3$) apresentou maior potencial de gaseificação do carbono do que os demais catalisadores a base de cério. O comportamento diminuto no rendimento de CO do catalisador $Ni/\alpha-Al_2O_3$ em relação ao rendimento das perovskitas com cério deve-se a incapacidade da $\alpha-Al_2O_3$ na ativação do CO_2 ⁽¹⁴¹⁾ para dissociá-lo em CO e O.

5.3.4 Rendimento de Hidrogênio (H_2)

Os resultados (Fig. 5.3.4.1) de rendimento de H_2 mostram os seguintes percentuais iniciais: 80 %; 83,3 %; 84 %; 84,6 % e 84,9 %, percentuais correspondentes aos respectivos catalisadores $Ni/\alpha-Al_2O_3$, $Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$, $Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$, $Ni/Ce_1Al_1O_3$ e $Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$. No entanto, os percentuais de rendimento após 20 h de atividades foram de 49 %; 58 %; 63 %; 68 % e 70 %, valores correspondentes aos catalisadores $Ni/\alpha-Al_2O_3$, $Ni/Ce_1Al_1O_3$, $Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$, $Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$ e $Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$, respectivamente. Esse resultado mostra que os dois catalisadores com maiores teores de cério na estrutura ($Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O_3$ e $Ni/Ce_1Al_1O_3$) tiveram maiores rendimento inicial de H_2 enquanto que os catalisadores com menores teores de cério na estrutura ($Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O_3$ e $Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O_3$) apresentaram maiores rendimentos finais de H_2 , isso mostra que o aumento do teor de cério na estrutura do $CeAlO_3$ não favoreceu ao aumento da conversão do metano, pelo menos nesse tempo de reação. Essa redução da decomposição dos metano deve-se a deposição de carbono na superfície dos

catalisadores que impedia o acesso do metano aos sítios ativos, tendo em vista que nestes dois catalisadores ($\text{Ni}/\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$) o NiO apresentou os menores tamanhos de cristalitos o que favorecia em maior disponibilidade de sítios ativos⁽¹⁴⁾ do níquel metálico (Ni^0). Também vale ressaltar que o NiO do catalisador $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$ apresentou estrutura romboédrica o que pode ter favorecido a exposição de planos com maior atividade⁽¹³⁸⁾ da fase ativa para à decomposição do metano do que a estrutura cúbica apresentada pelo NiO no catalisador $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$. O que corrobora com o efeito sinérgico⁽¹⁴⁴⁾ que as estruturas tetragonal, cúbica e romboédrica possam desempenhar na conversão do CH_4 .

Figura 5.3.4.1 – Rendimento de gás hidrogênio à 700 °C na RSM



Fonte: Próprio Autor (2019)

Todavia, todos os catalisadores contendo cério na estrutura apresentaram maiores rendimentos de H_2 do que o catalisador $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o que mostra que esses catalisadores oferecem maior potencial para produzir H_2 puro pelo craqueamento catalítico do metano. A inferioridade no rendimento de H_2 da $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, deve-se a sua incapacidade na ativação do CH_4 ⁽¹⁴¹⁾. Diante desse resultado o carbono depositado será o filamentosos porque é tipo de carbono originado pelo craqueamento catalítico do metano e mediante atividade do metal Ni^0 ^(148,10).

Diante desses argumentos as reações de decomposição do metano, reação de Boudouard e deslocamento gás-água contribuíram para alto rendimento de H₂ e conversões de CH₄ e CO₂ da seguinte forma: a reação de decomposição do metano produz carbono mais duas moléculas de H₂; o CO₂ é hidrogenado produzindo CO e H₂O e essa água reage com o carbono produzindo CO e H₂, e com isso (o CO) a reação de Boudouard é beneficiada para gerar o carbono e o CO₂. É o que promove o elevado conversão de CO₂ e rendimento de H₂ e certamente uma razão H₂/CO superior ao valor unitário. Conforme exemplifica a sequência das reações abaixo.

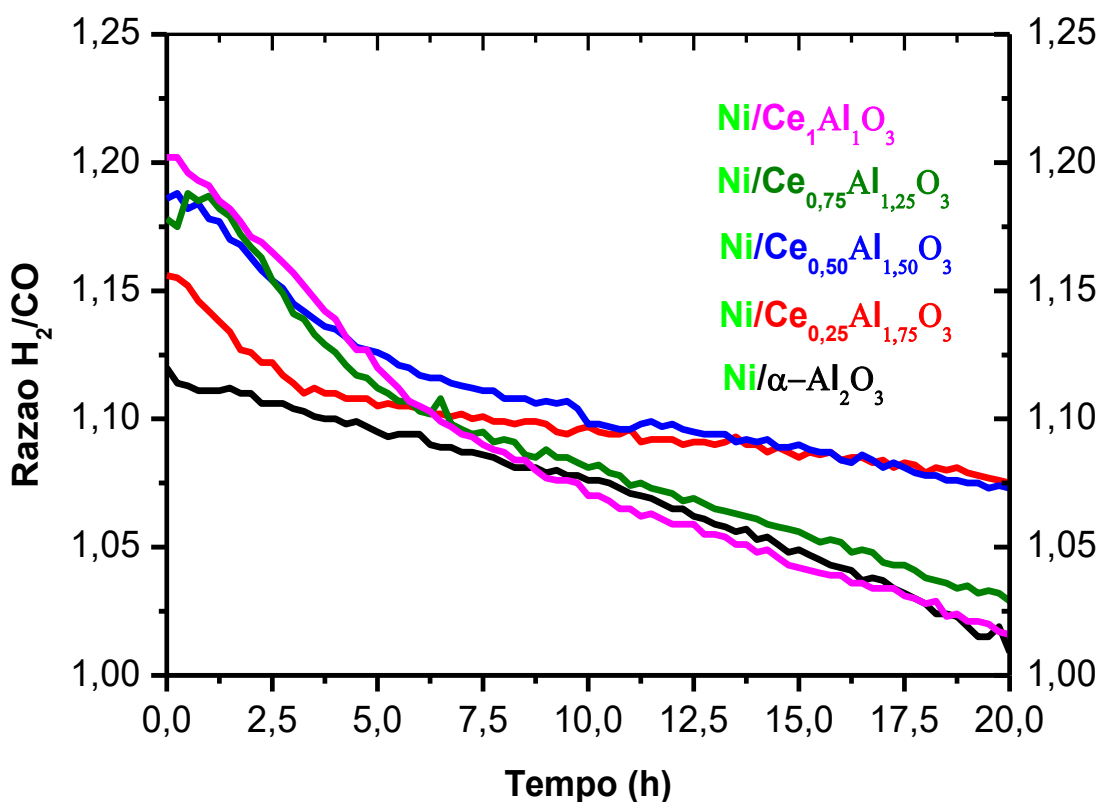
Nº	Reação	kJ.mol ⁻¹
8	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	74,90
2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41,00
11	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	-131,30
9	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172,4

Esse resultado mostra que houve uma competição entre as reações de Boudouard e a reação de deslocamento gás-água provocando pouca hidrogenação do carbono, elevada conversão de CO₂ e alto rendimento de H₂ o que implicará num valor superior a 1 para a razão H₂/CO, especificamente nas primeiras horas de reação. Esse desequilíbrio é devido ao fato dessas duas reações não serem favorecidas simultaneamente a temperatura de 820 °C, mas a temperaturas entre 550-700 °C a formação de carbono ocorre pela reação de Boudouard ⁽¹⁴⁴⁾.

5.3.5 Razão H₂/Co

Nos resultados da razão H₂/CO (Fig. 5.3.5.1) os valores iniciais foram os seguintes: 1,12; 1,16; 1,18; 1,18 e 1,21 valores correspondentes aos respectivos catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃, Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃, Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ e Ni/Ce₁Al₁O₃. Já os valores finais ficaram em: 1,01; 1,02; 1,03; 1,07 e 1,08, valores referentes aos catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, Ni/Ce₁Al₁O₃, Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃, Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ e Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃, respectivamente. Esse resultado mostra que o aumento do percentual de cério na estrutura do seu respectivo aluminato proporcionou abaixamento razão H₂/CO para o valor (1), que é o valor adequado para aplicação na produção de compostos oxigenados e de Fischer-Tropsch (F-T). Também é verificado que o catalisador Ni/Ce₁Al₁O₃ apresentou maior H₂/CO inicial e menor valor final em relação aos demais catalisadores contendo cério, isso mostra que no Ni/Ce₁Al₁O₃ a reação de troca gás-

água foi mais favorecida do que a reação de Boudouard (reação 9) ⁽¹⁴⁾, conseqüentemente menor quantidade de coque. Os catalisadores Ni/Ce₁Al₁O₃ e Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ que tiveram os maiores tamanhos dos cristalitos (72,00 nm e 127,60 nm) para o NiO, respectivamente, foram os que apresentaram H₂/CO mais próxima de 1, o que significa que eles tiveram melhor potencial para levar as reações de decomposição do metano e dissociação de CO₂ para valores mais próximos do equilíbrio, o que deveria ter implicado em menores quantidade de coque, isso não aconteceu por causa do favorecimento da reação Boudouard (reação 9) cujos efeitos foram vistos no catalisador Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃, além disso houve a presença do efeito sinérgico das estruturas tetragonal (da fase CeAlO₃) e romboédrica (para o NiO) para com a atividade do Ni⁰ no aumento da conversão do CO₂ que contribuiu para maior produção de coque no catalisador Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃, o mesmo argumento pode ser usado para explicar o desempenho no catalisador Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃. Esse resultado mantém consistência com o rendimento de CO e H₂ e que corrobora com a hipótese de que a estabilização da estrutura tetragonal do CeAlO₃ tenha contribuído com gaseificação do carbono.

Figura 5.3.5.1 – Razão do H₂/CO à 700 °C da RSM

Fonte: Próprio Autor (2019)

A partir de 10 h de reação a queda na razão do H₂/CO fica mais suave em todos os catalisadores, esse efeito é mais acelerado nos catalisadores Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃, Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ e Ni/α-Al₂O₃. Esse comportamento corrobora com o rendimento de CO e H₂, e deve-se a reação de troca ou deslocamento gás-água que é favorecida pela alta conversão do CO₂ e pela presença do CeO₂ ⁽²⁴⁾ impulsionando a razão para valores menores. Uma explicação para esse comportamento é que o aumento na oxigenação do carbono leva à formação do CO e a contribuição da reação de Boudouard implicando no aumento da quantidade de CO₂ verificada nos catalisadores Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃, Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ e Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃. Esse comportamento também é favorecido pela atividade promotora do CeO₂ contribuindo com a oxigenação, além da contribuição da fase CeAl₁₁O₁₈. Sendo assim, a reação de decomposição do metano (reação 8), reação de troca gás-água (reação 2) e a reação de Boudouard (reação 9) descritas seguir, são as que explicam esse comportamento da razão H₂/CO.

Nº

Reação

kJ.mol⁻¹

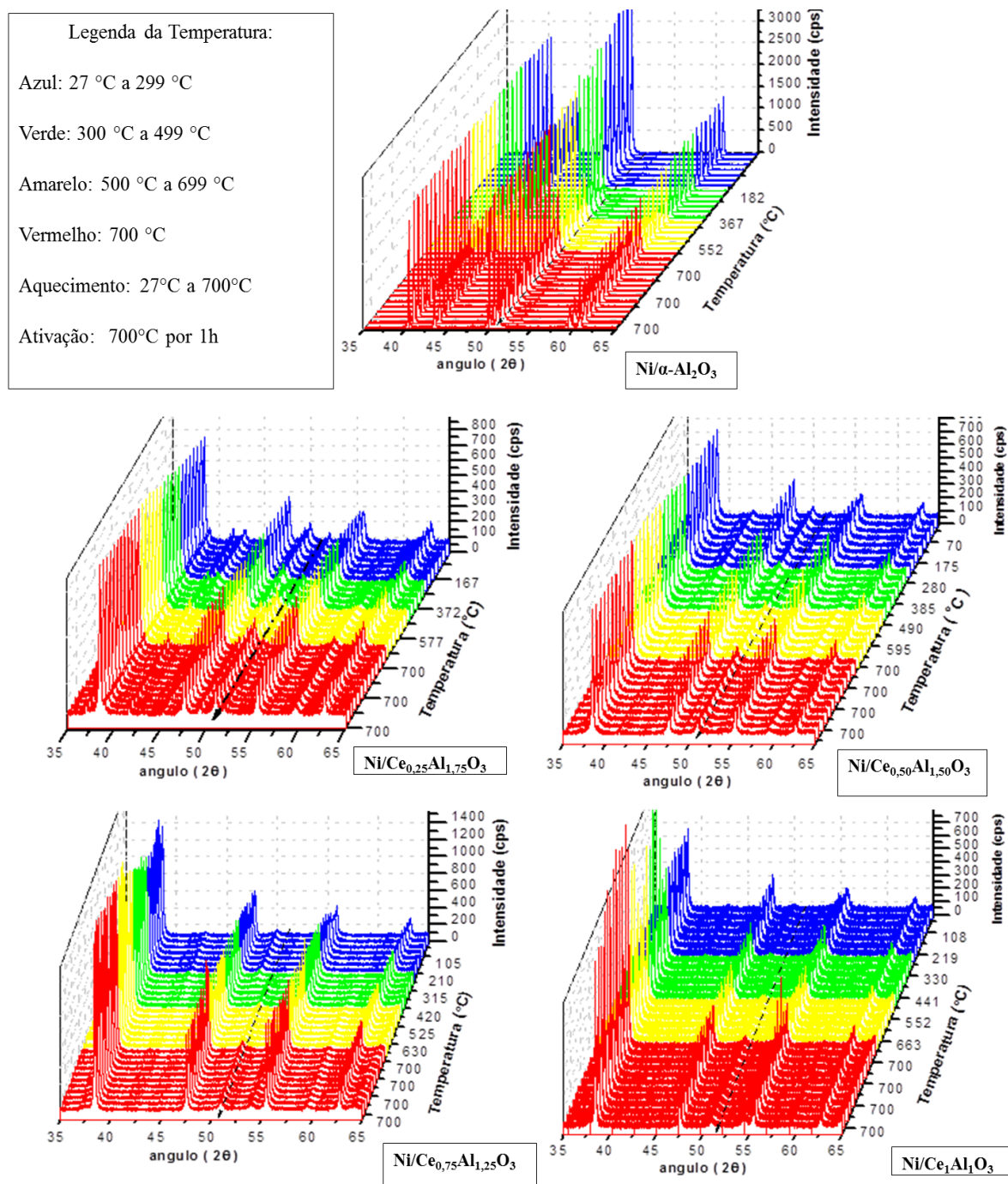
8	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	74,90
2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41,00
11	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	-131,30

Os altos valores de conversão de CO_2 impulsionou a redução do valor da razão H_2/CO que, quando assume valores acima de 1 implica no desfavorecimento da relação de troca ou deslocamento gás-água⁽³⁵⁾ o que contribuiu para a ocorrência da reação de Boudouard (reação 9) a 700 °C, temperatura onde a ocorrência simultânea dessas duas reação não é muito favorecida⁽¹⁴⁴⁾, todavia, é o que explica o valor da H_2/CO ser maior que 1 e a seletividade destes catalisadores para com o CO_2 . A medida em que a H_2/CO tende a diminuir, preferencialmente para valores inferiores a uma unidade, há um favorecimento para a reação gás-água que provoca a hidrogenação do carbono aumentando a quantidade de CO reduzindo o valor de H_2/CO . Todavia, a presença do CeO_2 na superfície contribuiu para com a oxigenação do carbono e promoveu a redução da H_2/CO , tanto durante a reação quanto nas primeiras horas de reação. Esse resultado indica que a perovskita CeAlO_3 proporcionou um melhor desempenho na gaseificação do carbono⁽¹⁰⁾.

5.4 TESTE CATALÍTICO DA REFORMA A SECO DO METANO “*in-situ*”

Na Figura 5.4.1 estão expostos os resultados da difração de raios x “*in-situ*” de todos os catalisadores. No teste a etapa de aquecimento compreende de 27 °C aos 700 °C (Cor: azul, verde e amarelo) e a etapa de ativação, representada pela cor vermelha, ocorre à 700 °C por 1 h. No catalisador $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi verificado que o NiO começa a reduzir a níquel metálico (Ni^0) acima dos 350 °C aproximadamente, o que mantém coerência com os resultados da RTP- H_2 (Fig. 5.2.4.1). Essa redução é verificada no ângulo $2\theta = 51^\circ$. Também é verificado que não há variação das amplitudes dos picos na estrutura da alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) o que mostra a estabilidade térmica da estrutura durante o teste catalítico, o que pode ser explicado pela estabilidade térmica da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁷³⁾. E também não foi verificado à formação de outros picos correspondentes a outra fase da alumina mostrando que, se houve formação de algumas outra fase transitória desse óxido, certamente deve estar na fase amorfa⁽²⁰⁾, é o que justificaria a presença de um ombro no intervalo de temperatura de 400 a 500 °C no perfil do RTP- H_2 (Fig. 5.2.4.1) do catalisador $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 5.4.1 – Evolução da estrutura cristalina por difração de raios x “*in situ*” dos catalisadores



No catalisador Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃, Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃, Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ e Ni/Ce₁Al₁O₃ foi verificado que o início da redução do NiO a níquel metálico (Ni⁰) é a partir das respectivas temperaturas: 370 °C, 380 °C, 350 °C e 360 °C, aproximadamente, o que mantém consonância com os resultados do RTP-H₂ (Fig. 5.2.4.1). Essa redução é verificada no ângulo 2θ = 51.

Também é verificado que há poucas variações nas amplitudes dos picos da estrutura do Ni^0 , especificamente no catalisador $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ onde a intensidade dos picos apresenta-se de forma mais intensa do que nos demais catalisadores a base de cério mantendo estável durante toda a análise. Já no catalisador $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ há uma redução na intensidade do pico de redução do NiO o que mostra um possível início de sinterização da partículas, todavia, visto que esse catalisador teve maior estabilidade e conversão de CO_2 a redução na intensidade do pico deve ser devido à formação de nanotubos de carbono que encapsulou as partículas do Ni^0 . Esse comportamento e explicação também pode ser atribuído ao catalisador $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$ (Fig. 5.4.1). já no catalisador $\text{Ni}/\text{Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$ é notório que a intensidade do pico de redução do NiO à Ni^0 é a menor entre todos os catalisadores contendo cério (CeAlO_3) em suas estruturas. Esse resultado justifica o comportamento das perovskitas CeAlO_3 e LaAlO_3 , conforme também foi verificado no DRX e no perfil do RTP- H_2 do trabalho de outro autor ⁽¹²⁾. Isso mostra a similaridade da interação do NiO com as perovskitas (CeAlO_3 e LaAlO_3), o que possivelmente seria do tipo coulomb ^(136,107), uma vez que a variação nos valores do tamanho do cristalito e da cristalinidade desse catalisador ($\text{Ni}/\text{Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$) é pequena em relação outros catalisadores $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$.

No catalisador $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ (Fig. 5.4.1) também é verificado a presença da fase $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ (JCPDS #00-048-0055) difratada aproximadamente nos ângulos $2\theta = 37^\circ$; 39° ; $41,6^\circ$; $49,2^\circ$ e 52° o que confirma os resultados de DRXs dos catalisadores no estado fresco (Fig. 5.2.1.1) onde esta fase permanece apenas no catalisador $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$, mesmo depois da etapa de calcinação da fase ativa. Esse resultado também corrobora com as análises morfológicas do MEV-FEG das perovskitas (Fig. 5.1.4.1) e dos catalisadores (Fig. 5.2.2.1). Isso mostra que a integridade dessa fase ($\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$) foi devido à alta relação de $\text{Al}:\text{Ce}$ (7) presente apenas na formulação da perovskita ($\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$) deste catalisador, visto que nos demais catalisadores ($\text{Ni}/\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$) a relação $\text{Al}:\text{Ce}$ diminui gradativamente em 3, 1,66 e 1, respectivamente. Isso mostra que o catalisador $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ ofereceu maior quantidade de oxigênio, devido a presença do CeO_2 e da $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$, para a reação de conversão de CH_4 visto que proporcionou maior percentual na conversão desse gás em relação aos demais catalisadores a base de cério, além de menor quantidade de coque formado.

No geral, em todos os catalisadores é verificado que a partir do início da ativação há pequena alteração nas intensidades dos picos correspondentes ao Ni^0 ($2\theta = 51^\circ$) o que confere uma estabilidade das estruturas formadas nessa espécie. Entretanto, para o catalisador

Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ os picos correspondentes a estrutura do aluminato CeAlO₃ apresentaram maiores intensidades com relação aos apresentados pelos demais catalisadores a base de cério. Esse comportamento é devido a maior cristalinidade (86,35 %) e maior tamanho do cristalito (41,3 nm) expostos na Tabela 5.1.1.2 correspondentes à estrutura tetragonal do CeAlO₃ (JCPDS #01-081-1186) formada no catalisador Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ (Tab. 5.2.1.1). Esse resultado também mostra que a estrutura tetragonal das perovskitas (Ce_xAl_{2-x}O₃) também possui estabilidade térmica à temperatura de 700 °C mediante atmosfera (CH₄, CO₂, CO e H₂), assim como também apresentou em atmosfera inerte e em ar como foi verificado por outros autores ⁽¹⁰³⁾. Essa estabilidade térmica em teste catalítico “*in situ*” também foi verificado para catalisador a base de níquel suportado em perovskita de lantânio LaAlO₃ ⁽¹²⁾.

5.5 ANÁLISE QUANTITATIVA E MORFOLÓGICA DO COQUE

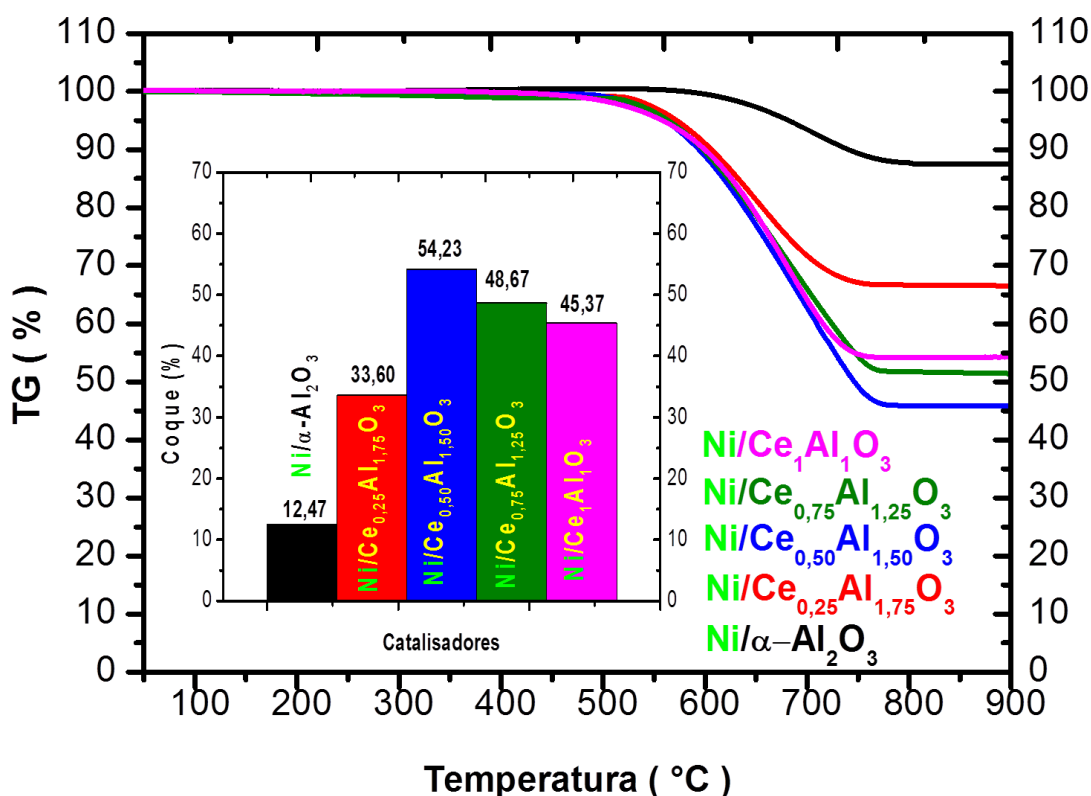
Neste subitem serão apresentadas às caracterizações realizadas nos catalisadores após o teste catalítico da reforma a seco no metano.

5.5.1 Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas (Fig. 5.5.1.1) para quantificação do coque mostram que a ascensão do depósito da espécie carbonácea nos catalisadores ocorreu na seguinte ordem: Ni/ α -Al₂O₃ < Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ < Ni/Ce₁Al₁O₃ < Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ < Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃. Isso mostra que no catalisador Ni/ α -Al₂O₃ houve menor percentual de coque o que corrobora com a hipótese da incapacidade da α -Al₂O₃ na ativação do CH₄ e do CO₂ ⁽¹⁴¹⁾, uma vez que esses gases são as fontes de carbono depositado. Já entre os catalisadores com elemento cério na estrutura (Ni/Ce_xAl_{2-x}O₃) o que apresentou menor teor de coque foi o Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ (33,60%), seguido do catalisador Ni/Ce₁Al₁O₃ (45,37%). Os catalisadores Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ e Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ apresentaram maior formação de coque com 54,23 % e 48,67 % respectivamente. Três fatores que explicam esse desempenho são: a presença do CeO₂ e da fase CeAl₁₁O₁₈ contribuindo com o fornecimento de oxigênio e suas vacâncias na função de promotor ^(6,57,14); a exposição de planos atômicos que favoreçam a atividade catalítica ⁽¹³⁸⁾ e os efeitos sinérgicos ⁽¹⁴⁴⁾ que as estruturas tetragonal, cúbica e romboédrica possam proporcionar ao metal (Ni⁰) no desempenho das conversões do CH₄, do CO₂ e na gaseificação do carbono. Esses fatores ficam mais concisos pelo fato do catalisador que teve maior quantidade de coque não foi o mesmo que apresentou maior tamanho de cristalito para o NiO, e esse comportamento

na variação dimensional dos cristalitos do NiO também pode ser atribuído a sua respectiva fase metálica (Ni^0). Também é verificado que a faixa temperatura para decomposição do carbono estar entre 600 °C a 800 °C, intervalo típico de carbono filamentososo ⁽⁶⁾.

Figura 5.5.1.1 – Análise termogravimétrica (TG) dos catalisadores pós RSM



Fonte: Próprio Autor (2019)

Um fato pertinente foi que entre os catalisadores $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$ a quantidade de coque foi maior em quem apresentou menor tamanho de cristalito para o NiO e menor cristalinidade do respectivo catalisador, visto que o catalisador $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$ (50,30 nm; 78,45 %) apresentou maior depósito de carbono (54,23 %) e $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$ (127,60 nm; 86,35 %) com segundo maior quantidade de coque (48,67 %) formada (Fig. 5.5.1.1). O que explica esse comportamento visto que estes dois catalisadores apresentam a mesma composição e estruturas, tanto no seu suporte (CeAlO_3 e CeO_2) quanto no NiO (romboédrica) é a exposição de plano mais propenso a atividade catalítica da fase ativa (Ni^0) de dissociar o CH_4 para formar o carbono reativo que migra para a interface metal-suporte onde nucleia formando os nanotubos. Devido ao menor tamanho do cristalito do NiO no catalisador $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$ os nanotubos crescem rapidamente encapsulando a partícula de Ni^0 que não foi arrancada do

suporte por ter apresentado a maior força de interação com o mesmo, conforme mostrou no resultado do RTP-H₂ com um pico 377,12 °C para esse respectivo catalisador (Fig. 5.2.4.1).

Esse resultado respalda a hipótese do efeito sinérgico ⁽¹⁴⁴⁾ entre as estruturas das perovskitas (CeAlO₃) e o óxido de níquel, e sua consequência na atividade catalítica da sua respectiva fase ativa, apresentadas na discussão dos resultados do teste catalítico. No caso da formação do coque, o que fica explícito é que a estrutura tetragonal (JCPDS #01-081-1186) do CeAlO₃ e a romboédrica do NiO no catalisador Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ apresentaram maior efeito antagônico na resistência à formação do coque do que no catalisador Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃, dependendo apenas do tamanho dos cristais da fase ativa (Ni⁰) e das porcentagem das fases presentes. Isso mostra que o suporte (Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃) do catalisador Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ teve menor capacidade de gaseificação do carbono pela dissociação do CO₂, que libera o oxigênio para formação do CO com o carbono dissociado, visto que ambos os catalisadores (Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃, Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃) possuem CeO₂ em suas composições como mostra os resultados do DRX (Fig. 5.2.1.1.). E evidencia o favorecimento da reação de decomposição do metano de acordo com a reação 8 e da reação de Boudouard.

Nº	Reação	kJ.mol ⁻¹
8	CH ₄ ↔ C + 2H ₂	74,9
9	2CO ↔ C + CO ₂	-172,4

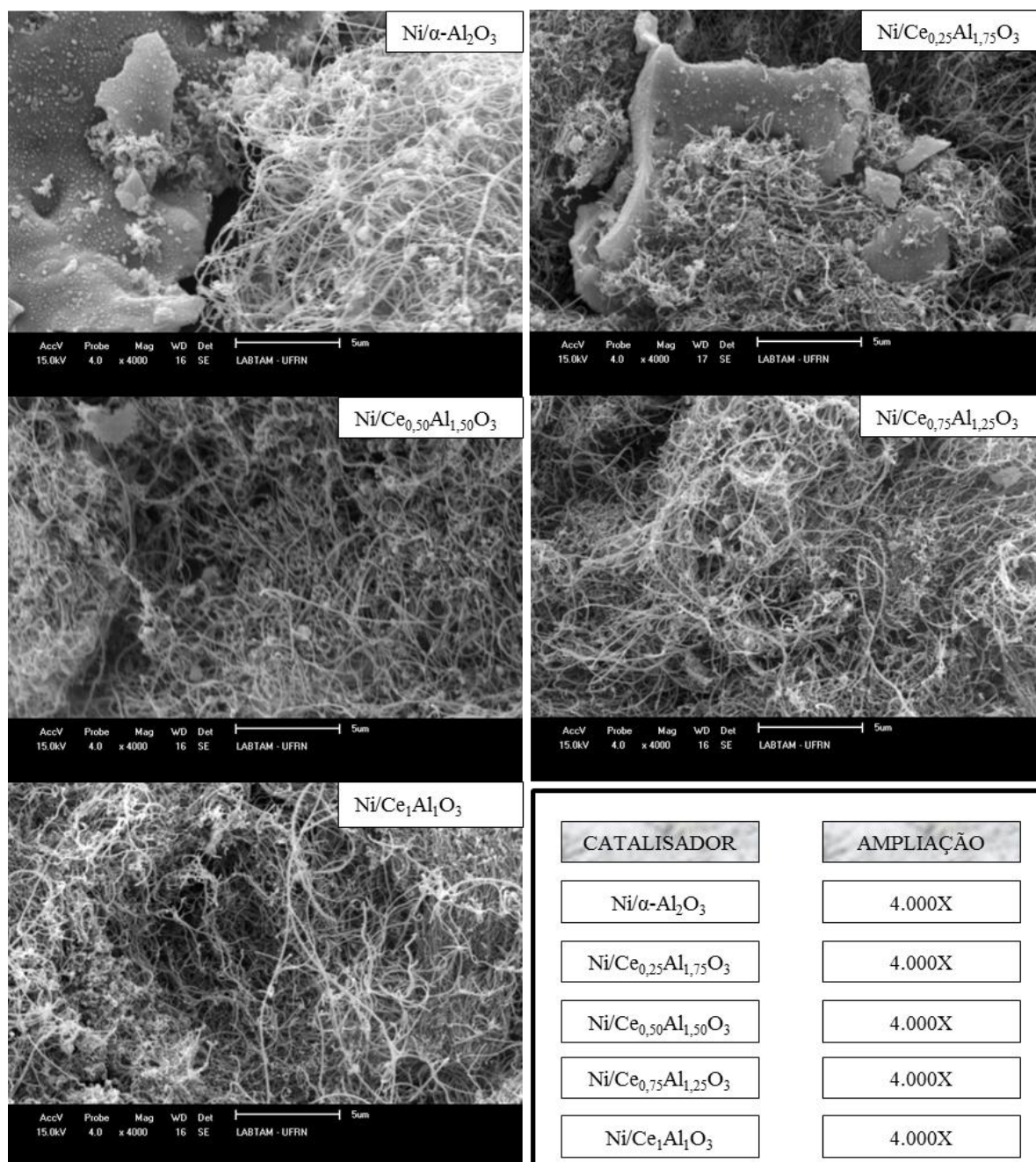
Já nos catalisadores Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃, Ni/Ce₁Al₁O₃ e Ni/α-Al₂O₃ fase cúbica formada pelo NiO apresentaram melhores resistências à formação do coque do que a fase romboédrica (R-3m) nos catalisadores Ni/Ce_{0,50}Al_{1,55}O₃ e Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃, o que mostra que a morfologia dos cristais contribuiu para a exposição do plano atômico da sua respectiva fase ativa (Ni⁰) que deve ter exercido a atividade catalítica ⁽¹³⁸⁾ para dissociação do CH₄ e gaseificação do carbono. Esse resultado mostra que entres nos catalisadores que contêm cério na estrutura, cuja fase tetragonal CeAlO₃ (JCPDS #01-081-1186) predomina, o catalisador Ni/Ce₁Al₁O₃ proporcionou melhor resistência à formação do coque, uma vez que no Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ há uma parcela de contribuição do CeO₂ e da fase CeAl₁₁O₁₈; neste caso a presença da céria contribuiria com a atividade promotora ^(6,57,14) de armazenamento e liberação de oxigênio promovendo a gaseificação do carbono. Esse resultado elucida a hipótese de um efeito sinérgico entre as estruturas tetragonal do aluminato e cúbica do NiO para com a sua respectiva fase metálica (Ni⁰) na atividade de gaseificação do carbono; e a de que o aluminato de cério tem propriedade

de gaseificação do carbono, como elucidou um estudo ⁽¹⁴⁾ enfatizando que a formação do CeAlO_3 durante a reação limitou a deposição do carbono grafítico. Além disso, outro trabalho ⁽¹⁰⁾ conclui que o CeAlO_3 foi capaz de inibir o crescimento do carbono filamentosos na superfície do níquel e que é ativo para decompor o CO_2 para formar oxigênio na superfície.

5.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

Na Figura 5.5.2.1 estão expostas as microscopias dos catalisadores, cujas imagens ilustram que a espécie carbonácea formada é do tipo filamentosos (nanotubos de carbono), espécie essa, que é formado a partir do metano catalisado por metais ^(148,10), e que corrobora com a baixa taxa de desativação dos catalisadores nas conversões do metano, uma vez que esse tipo de carbono não implica em desativação imediata do catalisador visto que ele não encapsula o Ni^0 ⁽¹⁴⁾ de imediato, mas pode promover o aumento na dispersão da fase ativa através do transporte das partículas tanto na ponta do nanotubo quanto na impulsão dos fragmentos do catalisador que estão livres, e com isso, contribuiria com maior dispersão da fase ativa por um tempo considerado o que corrobora com minimização da taxa de desativação do catalisador em atividade ⁽⁶⁾; com a alta estabilidade nas conversões de CH_4 e CO_2 e com a alta performance dos catalisadores mostrando que a quantidade de coque superficial pouco afetou na sua desativação ⁽³⁵⁾. A formação desse tipo de carbono é similar ao tipo produzido pela perovskita LaAlO_3 como também foi verificado por outro autor ⁽¹²⁾, mesmo em condições distintas de velocidade espacial, porém, para o tempo de teste em 20 h o catalisador a base LaAlO_3 (Ni/LaAlO_3) gerou menor quantidade de coque, mas os valores de conversões de CH_4 e de CO_2 foram muito próximos ⁽¹²⁾.

Figura 5.5.2.1 – Micrografia eletrônica (MEV) dos catalisadores após a RSM



Fonte: Próprio Autor (2019)

A presença dos nanotubos de carbono mostra que na conversão do metano durante o teste catalítico houve um favorecimento da reação de craqueamento do metano (reação 8), visto que esse tipo de coque é formado em altas temperaturas. Além disso, sua formação é caracterizada pela adsorção do CO e CH₄ na superfície da fase ativa seguida de dissociação

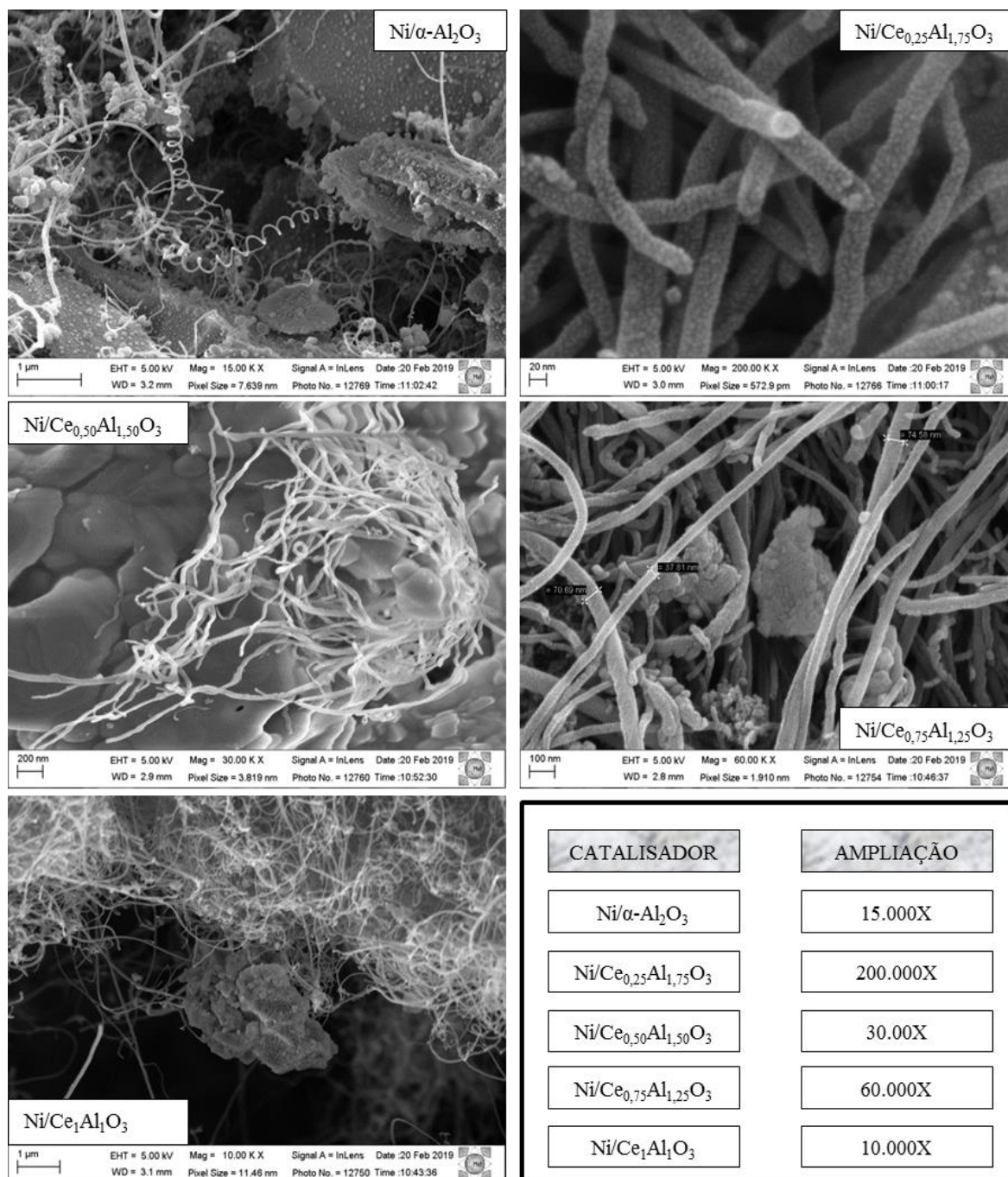
gerando o carbono que irá migrar para interface do metal-suporte onde nucleia ^(27,35) para formar os filamentos.

5.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)

As imagens da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) mostram que no catalisador Ni/ α -Al₂O₃ (Fig. 5.5.3.1) os nanotubos de carbono cresceram tanto em formato cilíndrico retilíneo quanto em estrutura colunar senoidal, comportamento consistente com as descrições da literatura ⁽¹⁴⁰⁾ e similar aos nanotubos apresentado no trabalho de outro autor ⁽⁶⁾ quando estudava a ação dos promotores de CeO₂ sobre um catalisador de Ni-MgO-Al₂O₃.

No catalisador Ni/Ce_{0,25}Al_{1,75}O₃ a imagens da Figura 5.5.3.1 ilustra que a espécie carbonácea formada apresenta uma seção transversal bem definida, com morfologia superficial irregular, porém, mantêm consonância com algumas morfologias encontradas na literatura ^(6,35,12,26,) e esse tipo de coque pode oferecer um elevado potencial de aplicações devido o formato dos nanotubos ^(150,147). Essas características morfológicas são encontradas nos nanotubos de carbono, tanto nos de várias camadas como os de simples camadas. Todavia, esse efeito irregular na superfície dos nanotubos também pode estar relacionado ao revestimento de ouro usado na metalização.

Figura 5.5.3.1 – Micrografia eletrônica por emissão de campo (MEV-FEG) dos catalisadores após RSM



Fonte: Próprio Autor (2019)

Também é verificado em todos os catalisadores que as extremidades dos nanotubos apresentam um brilho mais intenso o que indica uma provável presença de partículas de níquel metálico na ponta dos nanotubos. Esse comportamento acontece quando a reação de hidrocarbonetos ou o monóxido de carbono ocorre ao lado da partícula de níquel^(1,151). Nesse sentido, fica intrínseco que a nucleação dos nanotubos deve ocorrer em pontos ou regiões

específicas, que neste caso, foi essencialmente na interface metal-suporte comprovando que sua formação foi pela adsorção do CO e/ou CH₄ na superfície da fase ativa seguida da dissociação gerando o carbono que migrou para interface do metal-suporte ^(27,35). Isso fica explicado no catalisador Ni/Ce_{0,50}Al_{1,50}O₃ (Fig. 5.5.3.1), onde mostra que o crescimento dos nanotubos de carbono ocorreu a partir de um ponto de geminação específico, certamente em sítio ácido de Lewis, e se estendeu pela superfície do catalisador. A consequência deste comportamento foi a minimização da taxa de desativação do catalisador, o que foi verificado na conversão do metano (Fig. 5.3.1.1) e do CO₂ (Fig. 5.3.2.1), além da estabilidade do catalisador apresentada nestas respectivas respostas catalíticas (Tab. 5.3.1.1 e Tab. 5.3.2.1).

No catalisador Ni/Ce_{0,75}Al_{1,25}O₃ a imagem (Fig. 5.5.3.1) mostra que os nanotubos cresceram em formato retilíneos e que seu crescimento provocou o transporte de particulados dispersos na superfície do catalisador. Além disso, medidas realizadas com recurso do MEV-FEG indicam que os filamentos apresentaram diâmetros: 74,58 nm; 37,81 nm e 70,69 nm, valores dispersos, porém inferiores ao tamanho dos cristalitos do NiO deste catalisador (Tab. 5.2.1.2) o que possibilitaria o desprendimento das partículas de níquel do suporte fixando-as na ponta do nanotubo ^(149,27,35), uma vez que a diferença do tamanho dos cristalito do NiO para o do Ni⁰ não será tão elevada. Isso explica os pontos cintilantes na extremidade do nanotubo. Todavia, precisaríamos de uma análise de microscopia eletrônica de transmissão para comprovação dessa hipótese. Também é notório que o crescimento da espécie carbonácea proporciona o transporte de particulados desprendidos na superfície do catalisador para as camadas mais externas dos filamentos, esse fato também foi verificado na imagem do catalisador Ni/Ce₁Al₁O₃ (Fig. 5.5.3.1), esse comportamento contribui para com a maior exposição da fase ativa e a consequência desse fenômeno é o aumento da disponibilidade das partículas de níquel para as conversões o que acarretou em benefícios para a atividade catalítica ^(49,10), minimização da taxa de desativação do catalisador e a elevação da estabilidade. Esse comportamento foi verificado em todos os catalisadores.



Capítulo 6 -
Conclusões



6 CONCLUSÕES

Neste trabalho conclui-se que:

- ✓ A autocombustão assistida por micro-ondas mediante excesso (250%) de combustível garantiu a formação das perovskitas de aluminato de cério, bem como a fase da α -alumina, dispensando o tratamento térmico após a síntese. Além disso, proporcionou cristalinidades acima de 81,68 % e com cristalitos entre 38,80 nm e 55,17 para as perovskitas contendo cério na estrutura.
- ✓ O aluminato (CeAlO_3) formado apresentou estrutura tetragonal, grupo espacial $P4/mmm$, portanto, coerente com a estrutura apresentada por alguns trabalhos na literatura, o que mostra que a síntese proporcionou formação de uma fase estável do aluminato de cério (CeAlO_3) dispensando o tratamento térmico posteriori. O aumento do teor de cério na estrutura proporcionou maior formação e estabilização da fase CeAlO_3 e minimização da formação de outras fases (CeO_2 e $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$).
- ✓ O $\text{Ni/Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,750}\text{O}_3$ foi o melhor catalisador em termos de conversões (CH_4 e CO_2), maior estabilidade na conversão de CH_4 , maior razão H_2/CO e menor depósito de carbono, a presença do CeO_2 e $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ além do efeito sinérgico entre a estrutura tetragonal (CeAlO_3) e na cúbica (NiO) contribuíram para o desempenho da fase ativa (Ni^0), especificamente com a exposição de planos que favoreceram estas atividades catalíticas.
- ✓ O CeAlO_3 produzido e estabilizado por autocombustão assistida por micro-ondas e mediante estas condições de síntese apresentou baixa resistência à formação de nanotubos de carbono, porém, promoveu maior estabilidade, maiores percentuais de conversões de CH_4 e CO_2 e menores taxa de desativação dos catalisadores, razão H_2/CO mais próxima de 1, em relação ao catalisador com alumina ($\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Isso leva a pressupor que a resistência à deposição do coque conferida ao CeAlO_3 pela literatura, é proporcionada quando a estrutura é formada durante a reação catalítica.
- ✓ As Perovskitas ($\text{Ce}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$) que continham cério na estrutura apresentaram refletância difusa do UV-vis mantendo coerência com o CeAlO_3 encontrado na literatura, e com comprimento de onda de 380 nm caracterizando o início do aumento da refletividade para a região do visível. A variação da refletância nas

perovskitas contendo cério foi provocada pela presença dos defeitos microestruturais e macroestruturais, pela variação do percentual de cério na estrutura e pela formação de outras fases (CeO_2 e $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$). A presença desses defeitos também implicou na diferença entre a densidade teórica e a experimental que também influenciou na variação da refletância.

- ✓ Nos catalisadores $\text{Ni/Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$ e $\text{Ni/Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$ foi verificou-se uma sinergia entre a estrutura tetragonal (CeAlO_3) e a romboédrica (NiO) para com a atividade da fase metálica (Ni^0) na conversão do CH_4 e CO_2 e antagônico para a oxigenação do carbono levando a maior depósito de nanotubos nestes dois catalisadores. Esse efeito sinérgico foi ocasionado pela exposição de planos do Ni^0 que foram favorável a atividade catalítica específica para um respectivo desempenho. Na estrutura tetragonal (CeAlO_3) e na cúbica (NiO) o efeito sinérgico é notório na atividade catalítica do Ni^0 tanto nas conversões como na redução do depósito de carbono como foi verificado nos catalisadores $\text{Ni/Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ e $\text{Ni/Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$ e o catalisador $\text{Ni/Ce}_1\text{Al}_1\text{O}_3$ teve razão H_2/CO de 1,02, portanto mais próxima de 1.
- ✓ Os nanotubos de carbono nuclearam na interface do Ni^0 com o suporte ($\text{Ce}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$) crescendo e se estendendo pela superfície do catalisador arrastando fragmentos do catalisador o que provocou maior dispersão da fase ativa e estabilidade dos catalisadores.
- ✓ Os catalisadores $\text{Ni/Ce}_{0,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_3$, $\text{Ni/Ce}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_3$, $\text{Ni/Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ apresentaram maior seletividade para o CO_2 do que para o gás CH_4 .
- ✓ A morfologia (MEV) da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e das perovskitas $\text{Ce}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ é bastante diversificada, mas consistente com os tipos gerados pela síntese de autocombustão e coerente com a morfologia encontrada na literatura.
- ✓ Nos testes de reforma a seco “*in-situ*” realizados no LNLS mostraram a excelente estabilidade térmica e estrutural do aluminato (CeAlO_3) além da permanência da fase $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ no catalisador $\text{Ni/Ce}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$ comprovando que sua estabilidade foi devido à alta relação $\text{Al}:\text{Ce} = 7$.
- ✓ Em síntese o trabalho mostrou-se pertinentes, porque produziu em uma única etapa estruturas de perovskitas $\text{Ce}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ com estrutura cristalina estável, com propriedade texturais diversificada, promissoras e coerentes com as encontradas na literatura. A presença das estruturas $\text{Ce}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ proporcionou que os

catalisadores $\text{Ni/Ce}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ desempenhassem atividades catalíticas promissoras para à indústria do gás de síntese; os produtos indesejados gerados apresentam potencial de aplicação em outros setores. Além disso, o trabalho proporcionou a otimização do processo de fabricação destes catalisadores através da eliminação da etapa de calcinação do suporte.



Capítulo 7 -
Referências



REFERÊNCIAS

1. ABDULLAH, B. *et al.* Review: Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. **Journal of Cleaner Production** 162, p. 170-185, 2017.
2. BAHARI, M. B., *et al.*, Ethanol dry reforming for syngas production over Ce-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 4, p. 4830–4838, 2016.
3. KAMBOLIS, A. *et al.*. Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General** 377. p. 16–26, 2010.
4. SOKOLOV, S., KONDRATENKO, E.V., POHL, M.-M., BARKSCHAT, A., RODEMERCK, U.. Stable low-temperature dry reforming of methane over mesoporous La₂O₃-ZrO₂ supported Ni catalyst. **Appl. Catal. B: Environ.** 113 e 114, 19 e 30, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.035>.
5. YAO *et al.*. An XRD and TEM Investigation of the Structure of Alumina-Supported Ceria-Zirconia. **JOURNAL OF CATALYSIS**. V. 166, p. 67–74, 1997.
6. AKBARI, E. *et al.* CeO₂ Promoted Ni-MgO-Al₂O₃ nanocatalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of CO₂ Utilization**. V. 24, p.128–138, 2018.
7. MONTENEGRO, D. L. SILVA. **Reforma a seco de metano com catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica** Natal: UFRN, 2013, 81f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE PETROLEO_UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, Natal- RN, 2013.
8. LIU, D *et al.* Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts. **Applied Catalysis A: General** 358. p.110–118, 2009.
9. USMAN, M. *et al.*. Dry reforming of methane: Influence of process parameters-A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 45. p. 710–744, 2015.
10. CHEN, W. *et al.* High carbon-resistance Ni/CeAlO₃-Al₂O₃ catalyst for CH₄/CO₂ reforming. **Applied Catalysis B: Environmental** 136–137, p. 260–268, 2013.
11. CHEN, J. *et al.*. Effect of preparation methods on structure and performance of Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts for CH₄-CO₂ reforming. **Fuel**. V. 87. p. 2901–2907, 2008.
12. FIGUEREDO, G. P. *et al.*. A comparative study of dry reforming of methane over nickel catalysts supported on perovskite-type LaAlO₃ and commercial α -Al₂O₃. **International journal of hydrogen energy**. V. 43. p. 11022-11037, 2018.

13. HOU Z., CHEN P., FANG H., ZHENG X., YASHIMA T. Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. V. 31, p. 555- 561. 2006.
14. LUISETTO, I. *et al.*. Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO₃ content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance. **Applied Catalysis A: General** 500. p. 12–22, 2015.
15. PATIL, K. C., S.T. ARUNA, T. MIMANI. Combustion synthesis: an update. **Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.** V.6. p. 507– 512, 2002.
16. KIM, Y. S.. Crystallographic study of Cerium aluminate (CeAlO₃). **Acta Cryst.** B24, p. 295-296, 1968.
17. SHISHIDO, T. *et al.*. Magnetic properties of CeAlO₃. **Journal Of Alloy and compounds** **209**, p. 11-13, 1994.
18. FETEIRA, A. *et al.*. Structural and electrical characterization of CeAlO₃ ceramics. **Journal of Applied Physics** 101, 064110, (2007).
19. ARUNA, S.T., *et al.*. Synthesis of nanocrystalline CeAlO₃ by solution-combustion route. **Materials Chemistry and Physics**, V. 119, p. 485–489, 2010.
20. VENÂNCIO, S.A. e MIRANDA, P.E.V.. Synthesis of CeAlO₃/CeO₂-Al₂O₃ for use as a solid oxide fuel cell functional anode material. **Ceramics International**, V. 37, p. 3139–3152, 2011.
21. MAŁECKA, M. A. e KĘPIŃSKI, L.. New, intermediate polymorph of CeAlO₃ with hexagonal structure – formation and thermal stability. **Royal Society Chemistry. Cryst Eng Comm**, 17, p. 2273-2278, 2015.
22. MAŁECKA, M. A. e L. KĘPIŃSKI, **J. Alloys Compd.**, v. 430, p. 282–291, 2007.
23. KAMONSUANGKASEM, K., et al.. Remarkable activity and stability of Ni catalyst supported on CeO₂-Al₂O₃ via CeAlO₃ perovskite towards glycerol steam reforming for hydrogen production. **Applied Catalysis B: Environmental** **218**. p. 650-663, 2017.
24. KIM, T. Y.; KIM, S. M.; LEE, W.S. e WOO, S. I.. Effect and behavior of cerium oxide in Ni/g-Al₂O₃ catalysts on autothermal reforming of methane: CeAlO₃ formation and its role on activity. **International journal of hydrogen energy**. V. 38, p. 6027-6032, 2013.
25. PENÃ, *et al.*. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. **Appl. Catal. A: Gener.** 144 (1 e 2). p. 7-57, 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00108-1](http://dx.doi.org/10.1016/0926-860X(96)00108-1).
26. LUNSFORD, J. H.. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. **Catalysis Today**. v.63. p.165–74, 2000.

27. ROSTRUP-NIELSEN J. R.. Production of synthesis gas. **Catalysis Today**. v. 18 p. 305–24, 1993.
28. ASENCIOS, Y. J. O. e ASSAF, E. M.. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO–MgO–ZrO₂ catalyst: effect of nickel content. **Fuel Process Technol.** V. 106, p. 247–52, 2013.
29. WURZEL, T., MALCUS, S., MLECZKO, L.. Reaction engineering investigations of CO₂ reforming in a fluidized-bed reactor. **Chemical Engineering Science**. V. 55, p. 3955-3966, 2000.
30. OYAMA, S. T., HACARLIOGLU, P., GU Y, LEE D. Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**. V. 37, p. 10444-50, 2012.
31. CARVALHO, A. F. Melo. **Desenvolvimento de catalisadores de Ni e Co suportados em LaAlO₃ para reforma a seco do metano: Estudo da influencia do Co na estabilidade e formação de coque**. Natal: UFRN, 2017, 90f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS _UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, Natal- RN, 2016.
32. EDWARDS, J. H.; MAITRA, A. M. The Chemistry of Methane Reforming with Carbon Dioxide and Its Current and Potencial Applications. **Fuel Processing Technology**. V. 42, p. 269 – 289, 1995.
33. NIKOO, M.K., AMIN, N. A. S.. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. **Fuel Processing Technology**. V. 92, p.678-91, 2011.
34. Li, D, *et al.*, Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals. **Applied Catalysis A: General**. V. 408, p. 1-24, 2011.
35. ARAMOUNI, N.A.K. et al. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 82. p. 2570–2585, 2018.
36. JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER VR.. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**. V. 40, p.71-79, 1981.
37. WANG X, *et al.*, Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production. **Fuel**. V. 88, p. 2148-53, 2009.

38. SEHESTED, J., Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. **Catalysis Today**. V. 111, p. 103–110, 2006.
39. BRADFORD, M. C., VANNICE, M. A.. **Catalysis Reviews: Science and Engineering** 41. V. 41, p.1–42, 1999.
40. BARTHOLOMEW, C.H.. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**. V. 24, p. 67–112, 1982.
41. TRIMM, D. L., **Catalysis Reviews: Science and Engineering**. V. 16, p. 155–189, 1977.
42. MEDEIROS, R.L.B.A. **Desenvolvimento de catalisadores de Ni e Fe suportados em espinélio MgAl₂O₄ para produção de hidrogênio através da reforma a seco do metano e estudo da reatividade para processos com recirculação química** [Mestrado]. Natal-RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2014.
43. CEYER, S. T. *et al.* The Mechanism for the Dissociation of Methane on a Nickel Catalyst. **Studies in Surface Science and Catalysis**. V. 36, p. 51–66, 1988.
44. BHATIA, S. *et al.* **Catalytic Technology for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas**. Chem. Cat. Chem., 2009. Volume 1, p. 192 – 208. 2009.
45. BARROS, B. S.; **Reforma a seco e a vapor do metano sobre os precursores catalíticos LaNiO₃/α-Al₂O₃ e La₂NiO₄/α-Al₂O₃ preparados por autocombustão assistida por micro-ondas**. 2009. 103 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2009.
46. PAPADOPOULOU, C., MATRALIS, H., VERYKIOS, X.. Utilization of Biogas as a Renewable Carbon Source: Dry Reforming of Methane. In: Guzzi L, Erdöhelyi A, editors. **Catalysis for Alternative Energy Generation**. New York, NY: Springer New York; 2012. p. 57-127.
47. FERREIRA-APARICIO, P.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRIGUES-RAMOS, I. Comparative study at low and médium reaction temperatures of syngas production by methane and médium reaction temperatures or syngas production by methane reforming with carbon dioxide over sílica and alumina supported catalysis. **Applied Catalysis A: General**. Volume. 170, p.177-187. 1998.
48. FERREIRA-APARICIO, P., RODRÍGUEZ-RAMOS, I., ANDERSON, J.A., GUERRERO-RUIZ, A.,. Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts. **Appl. Catal. A: Gener.** V. 202 (2), p. 183-196, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00525-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00525-1)

49. CHEN K, SUN C, SONG S AND XUE D 2014 **Cryst Eng Comm.** 16 5257–67
50. JUAN-JUAN, J., M.C. ROMAN-MARTINEZ, M.J. ILLAN-GOMEZ, **Applied Catalysis A: General** 301. p. 9–15, 2006.
51. CHOUDHARY, V. R, UPHADES, B. S, MAMMAN, A. S.. **Catalysis Letters.** V. 32, p. 387–390, 1995.
52. ZHANG, K., ZHOU, G. D., LI, J., CHENG, T. X.. **Catalysis Communications.** V. 10, p. 1816–1820, 2009.
53. ZHANG, J. G., H. WANG, A.K. DALAI, **Journal of Catalysis.** V. 249, p. 300 -310, 2007.
54. BENGGAARD, H.S., NØRSKOV, J.K., SEHESTED, J., CLAUSEN, J. B. NIELSEN, L. P., MOLENBROEK, A.M., ROSTRUP-NIELSEN, J. R. **Journal of Catalysis.** V. 209, p. 365–384, 2002.
55. GARCÍA-DIÉGUEZ, M., PIETA, I. S., HERRERA, M.C., LARRUBIA, M. A., ALEMANY, L. J.. **Journal of Catalysis.** V. 270, p. 136–145, 2010.
56. AY H., Üner D. Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni-CO catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental.** ed 179. p.128-138. 2015.
57. DAMYANOVA, S. *et al.*. Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts. **Applied Catalysis A: General** 253, p. 135–150, 2003.
58. DAMYANOVA, S. *et al.*. Characterization of ceria-coated alumina carrier. **Applied Catalysis A: General** 234, p. 271–282, 2002.
59. ABREU, A. JORDÃO. Efeito da adição de CeO₂ no catalisador Ni/Al₂O₃ aplicado as reações de reforma a vapor e com dióxido de carbono no metano. São Carlos: IQSC, 2007. 125p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos_ Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2007.
60. RECHE, TIAGO VICENTE. **Preparação e caracterização de catalisadores CO/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Co/Cu/Al₂O₃ e Co/Ni/Al₂O₃ para a geração de hidrogênio a partir da reforma à vapor do etanol.** 2004. 106f. Dissertação (Mestrado em Físico Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
61. MARQUES, A. N.; AUGUSTO, A. F.; MONTEIRO, P. T. Desenvolvimento sustentável: o hidrogênio como vector energético nos transportes. Lisboa: **LEQ LEFTLEIC**, - Relatório de Seminários. 38p. 2004.
62. SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S. Síntese de catalisadores a base de ferro e cobalto para a conversão de gás de síntese. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P & D EM PETRÓLEO E GÁS, 1., 2001, Natal. Anais... Natal: UFRN, 2001. p.338.

63. ZHANG, SU. *et al.*. The origin of color center in Ce based perovskite oxide: CeAlO₃. **Journal ChemPlusChem**. 10.1002/cplu.201800400. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/cplu.201800400>.
64. MARTINS *et al.*. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**. Vol. 30, No. 8, p. 2001-2006, 2007.
65. RAO, G. R.; MISHIRA, B. G.. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. **Bulletin of the Catalysis Society of India**, v. 2, p. 122-134, 2003.
66. GOTTE, A.; HERMANSSON, K.; BAUDIN, M.. Molecular dynamics simulations of reduced CeO₂: bulk and surfaces. **Surface Science**, v.552, p. 273-280, 2004.
67. HOLMGREN, B. ANDERSSON, J.. **Catal.** 178, 14, 1998.
68. ZAKER, A., *et al.*. Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: A review. **Fuel Processing Technology**. V. 187, p. 84–104, 2019.
69. HARRISON B, DIWELL A F, HALLETT C. Promoting platinum metals by ceria metal-support interactions in autocatalysts. **Platinum Met. Rev.**, 1988, 32(2): 73.
70. LEE, W. E., RAINFORTH, W.M. “Ceramic microstructures: property control by processing”, **Chapman & Hall**, London, Inglaterra (1994).
71. SALEM, R. E. P. *et al.*. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica**. V. 60, p. 108-116, 2014.
72. MEDEIROS, S. G. *et al.*. Preparação de compósitos alumina-mulita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulínica da Paraíba e hidróxido de alumínio. **Cerâmica**. V. 62. p. 266-271, 2016.
73. ALVES, C. A.. Estudo da obtenção e caracterização de alumina nanoparticulada via síntese química e tratamento térmico convencional. São José dos Campos: INPE, 2017. 83 p. **Dissertação de Mestrado** do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). São Jose dos Campos - SP, 2017.
74. OLIVEIRA, A. A. SILVA. **Planejamento estatístico para avaliação da substituição parcial do Ni e/ou Mn em catalisadores para reforma a seco do metano**. Natal: UFRN, 2017, 103f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE PETROLEO_UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, Natal- RN, 2018.
75. MIRJALILI, F., HASMALIZA, M., ABDULLAH, L. C.. **Ceram. Int.**. v. 36, p.1253, 2010.

76. GITZEN, W. H. Alumina as a ceramic material. Columbus: **The American Ceramic society**, Inc, 1970.
77. WEFERS, B. C.; BELL, G. Oxides and hydroxides of aluminum. Alcoa Research Laboratories Center, Technical Paper n.19, Pittsburg, USA, 1997.
78. MANI, T.V., PILLAI, P.K., DAMODARAN, A.D., WARRIER, K.G.K., **Dependence of calcinations conditions of bohemite on the alumina particulate characteristics and sinterability**, Materials Letters, n.19, pp.237-241,1994.
79. SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; TOLEDO, S. P. Standard Transition Aluminas. **Electron Microscopy Studies**. Mat. Res.; v. 3 n. 4, p. 1-14, 2000.
80. STREKOPYTOV, S.; EXLEY, C. Thermal analyses of aluminium hydroxide and hydroxyaluminosilicates. **Polyhedron**, v. 25, p. 1707–1713, 2006.
81. MARTÍN-RUIZ, M.M., et al., INS, M. A. G.. High surface area α -alumina preparation by using urban waste. **Ceramics International**. V. 35, p. 2111–2117, 2009.
82. MIMANI, T., PATIL, K. C.. Solution combustion Synthesis of nanoscale Oxides and their composites. **Mater. Phys. Mech**. V.4, p.134-137, 2001.
83. SEGADÃES, A. M., MORELLI, M. R., KIMINAMI, R. G. A.. Combustion Synthesis of Aluminium Titanate. **J. Eur. Cer. Soc**. V. 18, p. 771-778, 1998.
84. KINGSLEY, J. J, PATIL, K. C. A.. Novel combustion Process for the Synthesis of fine Particle α -alumina and related Oxide Materials, **Mater. Lett**. V. 6, p. 427-432, 1988.
85. KMINAMI, R. H. G. A., et al.. Microwave synthesis of Alumina powders, **Am. Ceram. Soc. Bull**, V. 79, p. 63-67, 2000.
86. SHELYKH, A.I., B.T. MELEKH, **Phys. Solid State**. V. 45 (2), p. 248–251, 2003.
87. WANG, X., H. YAMADA, K. NISHIKUBO, C.-N. XU., Synthesis and Electric Property of CeAlO₃ Ceramics. **Jpn. J. Appl. Phys**. V. 44, p. 961-963, 2005.
88. OKADA, S., K. KUDOU, K., IIZUMI, K., NAKAJIMA, K., SHISHIDO, T.. **Bull Sci. Eng. Res. Inst. Kokushikan Univ**. v. 17, p. 31, 2005.
89. PIRAS, A. *et al.*. Structural and Morphological Investigation of Ceria-Promoted Al₂O₃ under Severe Reducing/Oxidizing Conditions. **Journal Physic Chemistry B**, Vol. 109, No. 22. p. 11110-11118, 2005.
90. SHYU, J. Z. *et al.*. Surface Characterization of Alumina-Supported Ceria. **J. Phys. Chem**. V. 92. p. 4964–4970, 1988.
91. IRVINE, J.T.S., CONNOR, P.. Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures, Green Energy and Technology, **Springer-Verlag**, London, 2013.

92. ARHIPOV, P. *et al.*. Growth and characterization of large CeAlO₃ perovskite crystals. **Journal of Crystal Growth**. V. 430. p. 116–121, 2015.
93. MIZUNO, M., R. BERJOAN, J. COUTURES, M. FOEX, **International Solar Energy Society Congress**, Los Angeles, California, July 28–August 1, 1975.
94. HATTORI, T e OZAWA, M.. CeO₂ nanocrystals and solid-phase heteroepitaxy of CeAlO₃ interlayer on Al₂O₃ (0 0 0 1) substrate. **Journal of Crystal Growth**. V. 463, p. 90–94, 2017.
95. DESHPANDE, P. A., *et al.*. Photocatalytic Activity of Combustion Synthesized Nanocrystalline CeAlO₃. **Clean – Soil, Air, Water**. V. 39 (3). p. 259–264, 2011.
96. ZHENG, TINGTING *et al.*. Precious metal-support interaction in automotive exhaust catalysts. **JOURNAL OF RARE EARTHS**. V. 32, N° 2, . p. 97-107, 2014.
97. ZORENKO, Y. V. GORBENKO, I. KONSTANKEVYCH, T. VOZNJAK, V. SAVCHYN, M. NIKL, J. MARES, K. NEJEZCHLEB, V. MIKHAILIN, V. KOLOBANOV, D. SPASSKY, **Rad. Meas**. V. 42, p. 528–532, 2007.
98. NIEUWENHUYIS, B. E.. **Adv. Catal**. v. 44, p. 259, 2000.
99. PIRAS, A., TROVARELI, A., DOLCETTY, G., **Appl. Catal**. V.28, Pp. 77, 2000.
100. TANAKA, M. *et al.*. Structure studies of CeAlO₃. **Journal Of Alloy and compounds** **192**, p. 87-89, 1993.
101. ZACHARIASEN, W. H., **Acta crystallogr.**, 2, 388, 1949.
102. SUN, X. D., GAO, C., WANG, J., XIANG, X. D., **Appl. Phys. Lett.** 70, p. 3353, 1997.
103. VASYLECHKO, L. *et al.*. CeAlO₃ and Ce_{1-x}R_xAlO₃ (R = La, Nd) solid solutions: Crystal structure, thermal expansion and phase transition. **Journal of Solid State Chemistry**. V. 180, p. 1277–1290, 2007.
104. GELLER, S., RACCAH, P. M.. **Phys. Rev.** B2, p. 1167–1172, 1970.
105. MAASKANT, W. J. A.. A cooperative pseudo Jahn–Teller effect in three phases of CeAlO₃. **Journal of Molecular Structure**. V. 838, p. 232–237, 2007.
106. EGOROV, V.M., YU.M. BAIKOV, N.F. KARTENKO, B.T. MELEKH, YU.N. FILIN, **Phys. Solid State**. V. 40 (11), p. 1911–1914, 1998.
107. FU, W.T. e IJDO, D. J. W.. The structure of CeAlO₃ by Rietveld refinement of X-ray powder diffraction data. **Journal of Solid State Chemistry**. V. 177, p. 2973–2976, 2004.
108. ARTINI, C.. Crystal chemistry, stability and properties of interlanthanide perovskites: A review. **Journal of the European Ceramic Society**. V. 37. p. 427–440, 2017.
109. FU, W.T. e IJDO, D.J.W.. “Unusual” phase transitions in CeAlO₃. **Journal of Solid State Chemistry**. V. 179, p. 2732–2738, 2006.

110. KEITH, M. L., R. ROY, **Am. Miner.** V.39 (1-2), p. 1–23, 1954.
111. ROTH, R.S. J. RES. **Natl. Bur. Stand.** V. 58 (2), p. 75–88, 1957.
112. MIZUNO, M., T. YAMADA, T. NOGUCHI, Y. KYOKAISHI, **J. Ceram. Soc. Japan.** V. 83 (2), p. 90–96, 1975.
113. GOLDSMITH, V. M., Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften.* V. 4, p. 477, 1926. DOI: 10.100/BF01507527.
114. MOURE, C. e PEÑA, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. **Progress in Solid State Chemistry.** V. 43, p. 123-148, 2015
115. MAŁECKA, M. A. e KĘPIŃSKI, L.. $Ce_{0.4}^{III}Ce_{0.6}^{IV}AlO_{3.3}$ – an unexpected product of a solid state reaction in the CeO_2 – Al_2O_3 system. **Royal Society Chemistry. Cryst Eng Comm**, 17, p. 8282-8288, 2015.
116. ARUNA, S.T., *et al.*. Solution combustion synthesis of CeO_2 – $CeAlO_3$ nano-composites by mixture-of-fuels approach. **Materials Research Bulletin.** V. 44, p. 728–733, 2009
117. CHANG, J. S., PARK, S. E., LEE, K. W., CHOI, M. J., Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over pentasil zeolite-supported nickel catalyst. In: Weitkamp, H.G.K.H.P.J., Helderich, W. (Eds.), **Stud. Surf. Sci. And Catal**, 84, pp. 1587-1594, 1994.
118. BARROS, B. S., Melo, D. M. A, LIBS S, KIENNEMANN, A.. CO_2 reforming of methane over $La_2NiO_4/\alpha-Al_2O_3$ prepared by microwave assisted self-combustion method. **Applied Catalysis A: General.** V. 378. p. 69-75, 2010.
119. TRIPATHI, M. J. N. SAHU, P. GANESAN, P. MONASH, T. K. DEY,. Effect of microwave frequency on dielectric properties of oil palm shell (OPS) and OPS char synthesized by microwave pyrolysis of OPS, **J. Anal. Appl. Pyrolysis** 112 (2015) 306–312, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.007>.
120. KOSTAS, E.T., D. BENEROSO, J. P. ROBINSON, The application of microwave heating in bioenergy: are view on the microwave pre-treatment and up grading technologies for biomass. **Renew, Sust. Energ. Rev.** 77 (2017) 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.135>.
121. FERNANDEZ, Y. A. ARENILLAS, J. ANGEL, Microwave Heating Applied to Pyrolysis, **Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials**, (2011), <https://doi.org/10.5772/13548>.
122. MELO, V. R. M. **Síntese, caracterização e reatividade de transportadores sólidos de oxigênio tipo perovsquita** [doutorado]. Natal-RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2015.

123. ROSA R, VERONESI P, LEONELLI C. A review on combustion synthesis intensification by means of microwave energy. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. v. 71, p. 2-18, 2013.
124. FIGUEREDO, G. P.. **Desenvolvimento de Suportes Catalíticos a Base de Aluminatos para Reforma a Seco do Metano**. Natal: UFRN, 2017, 95f. Tese (Doutorado em Química) – CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA_ UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, Natal- RN, 2017.
125. WANG, P. *et al.*. Effect of Pore Size Distribution of Carbon-Covered Alumina on the Preparation of Submicrometer α -Alumina Powders **J. Am. Ceram. Soc.**, 90 [2] 402–406, 2007.
126. WANG, P. *et al.*. Efficient Preparation of Submicrometer α -Alumina Powders by Calcining Carbon-Covered Alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, 89 [9] 2744–2748, 2006.
127. ZHURAVLEV, V. D., *et al.*. Solution combustion synthesis of α -Al₂O₃ using urea. **Ceramics International**. V. 39, p. 1379–1384, 2013.
128. HASSANZADEH-TABRIZI, S. A. e TAHERI-NASSAJ, E.. Synthesis of high surface area Al₂O₃–CeO₂ composite nanopowder via inverse co-precipitation method. **Ceramics International**. V. 37. p. 1251–1257, 2011.
129. MUCCILLO E. N. S. *et al.*. Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas. **Cerâmica**. V. 51. p. 157-162, 2005.
130. TONIOLO, J. C.. **Síntese de pó de alumina nanocristalina por combustão em solução**. Porto Alegre, 2004, 77p.. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM). ESCOLA DE ENGENHARIA. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRS). Porto Alegre - RS, 2004.
131. MISHRA, V. *et al.* Diffuse reflectance spectroscopy: An effective tool to probe the defect states in wide band gap semiconducting materials. **Materials Science in Semiconductor Processing**. V. 86, p. 151-156, 2018.
132. KEPINSKI, L.. The missing Ce member of Ln₄Al₂O₉ family of aluminates. **Journal American Ceramic Society**. V. 101. p. 1356-1360, 2018.
133. KEPÍŃSKI, L., M. WOŁCYRZ e M. MARCHEWKA, **J. Solid State Chem.**, V. 168, p. 110–118, 2002.
134. MOVASATI, A. *et al.*. CO₂ reforming of methane over Ni/ZnAl₂O₄ catalysts: Influence

- of Ce addition on activity and stability. **INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY**. V. 42. p.1643-16448, 2017.
135. PAVIA, D. L, *et al.*. **Introdução à Espectroscopia**. Revisão Técnica Paulo Sergio Santos; Tradução da 4ª edição norte-americana [Pedro Barros] – São Paulo. Capítulo 7, p. 372. 4ª ed., CENGAGE Learning Editora, 2010.
136. WOODWARD, P.M.. Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces. **Acta Crystallogr. Sect. B** 53. p.44, 1997.
137. KUANG Q., WANG X., JIANG Z., XIE Z. and ZHENG L., 2014., **Acc. Chem. Res.** V. 47, p. 308–18.
138. M. M. Ferrer., *et al.*, 2016, **Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.** 24 025007.
139. Dow W-P, Wang Y-P, Huang T-J. Ytria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst: I. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Copper Oxide Reduction. **Journal of Catalysis**. V. 160, p. 155-170, 1996.
140. SOUZA, M. M. V. M. *et al.*. Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General** 272, p. 33–139, 2004.
141. POMPEO, F. *et al.* Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas. **International Journal of Hydrogen Energy**. V. 30. p. 1399–1405, 2005.
142. GONZÁLEZ-MARCOS, M. P. *et al.* Effect of thermal treatments on surface chemical distribution and catalyst activity in nickel on silica systems. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 120, n. 1, p. 185-196, 1997/06/13/ 1997. ISSN 1381-1169. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116996004438> >.
143. GARZON, F. P. *et al.*, Ab initio derived reaction mechanism for the dry reforming of methane on Rh doped pyrochlore catalysts. **Journal of Catalysis**. V. 333. p. 59-70. 2016.
144. WANG, S. *et al.*. Carbon Dioxide Reform of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art. **Energy & Fuels**. V. 10. p. 896-904, 1996.
145. WANG, Z., *et al.*, Activity and coke formation of nickel and nickel carbide in dry reforming: A deactivation scheme from density functional theory. **Journal of Catalysis**. V. 311, p. 469-480, 2014.
146. SCHWARZ, H.. Chemistry with Methane: Concepts Rather than Recipes. **Angew. Chem. Int. Ed.** 50 p. 10096-10115, 2011.
147. MATTIA, D. *et al.*. Carbon nanotube membranes: From flow enhancement to permeability. **Journal of Membrane Science**. v. 475, p. 266–272, 2015.

148. BAKER, R.T.K., M.A. BARBER, P.S. HARRIS, F.S. FEATES, R.J. WAITE, **Journal of Catalysis**. V. 26, p. 51–62, 1972.
149. ROSTRUP-NIELSEN J.R.S., NORSKOV J. K., Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. **Adv Catal.**, V. 47, p. 65-139, 2002.
150. DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G. e AVOURIS, P.. **Carbon nanotubes: Synthesis, structure, properties and applications**. Mildred S. Dresselhaus, Gene Dresselhaus e Phaedon Avouris (Eds). Topics in applied Physics. V. 80. 14. 461 p.: il.
151. HELVEG, S. C. LÒPEZ-CARTES, J. SEHESTED, P.L. HANSEN, B.S. CLAUSEN, J.R. ROSTRUP- NIELSEN, F. ABILD-PEDERSEN, J.K. NØRSKOV, **Nature**. V. 427, p. 426–429, 2004.
152. BLANCO, G., J. PINTADO, K. ABOUSSAID, G. A. CIFREDO, M. SOUSSI EL BEGRANI and BERNAL, **Catal. Today**, v. 180, p. 184-189, 2012.
153. SCZANCOSKI, J. C., *et al.*. Effect of different strontium precursors on the growth process and optical properties of SrWO₄ microcrystals. **J Mater Sci**, v. 50, p. 8089–8103, 2015.