Yvan Jesús Olortiga Asencios

**Reações de reforma de biogás sobre catalisadores de
NiO-MgO-ZrO₂ e NiO-Y₂O₃-ZrO₂**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Química

Área de concentração Fisicoquímica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elisabete Moreira Assaf.

São Carlos

2013

DEDICATORIA

Dedico este trabalho aos meus pais Joaquin e Rosa, que sempre estiveram me animando e me apoiando em todo sentido, por me ajudar a persistir e chegar até aqui; e por comemorar até com mais animo do que eu cada um dos meus logros alcançados. E, sem saber muito de Química, sempre quiseram saber dos meus trabalhos.

Yvan Jesus

AGRADECIMENTOS

Ao Deus, pela vida, por dar-me forças para persistir e continuar firme nos meus propósitos. À minha família, aos meus pais Joaquin e Rosa, que sempre estiveram me animando e me apoiando em todo sentido, e por comemorar até com mais animo do que eu cada um dos meus logros alcançados. Aos meus irmãos Marco, Silvia e Hector, pelas suas palavras de animo.

À professora Dra. Elisabete M. Assaf pela oportunidade que me deu para ingressar no grupo da Catalise Heterogênea do IQSC-USP, pela orientação, pelo carinho e por sempre apoiar minhas idéias, muito obrigado mesmo.

À minha grande amiga Maria Del Carmen Misol (*in memorian*), companheira do mestrado na PUCP do Perú, pelas suas sabias palavras e conselhos, pelo seu exemplo de luta pela vida e por me contagiar sempre a sua alegria. À minha orientadora do mestrado, a professora Dra. Sun-Kou (PUCP do Perú) por sempre me incentivar a publicar.

Aos meus companheiros do laboratório Kariny (Kaká), Francielle (Frã), Amanda (Mandy), Camila, Vívian, Alessandra, Thaísa, Dryelle (Dry), Flávio (Tranca), Eurico (Malucow), Guilherme (Gui), Renato e Paulo pelo companheirismo e pela ajuda no laboratório; e principalmente ao Flavio, Amanda, Kariny e Francielle pela grande amizade e pelos muitos momentos de descontração.

Ao Jorge (agora professor da UFSJR em Minas Gerais) e à Alessandra (técnica do laboratório da Catálise no IQSC), por estarem sempre a disposição para discutir resultados. Ao pessoal animado da UFMG, ao professor Luiz de Oliveira e ao Adilson Cândido pelos sábios conselhos. Ao meu grande amigo André de Araujo Fernandez (o Candango de Brasília, agora professor da UFSC na Bahia) pela sua grande amizade e por sempre torcer por mim na minha trajetória na USP. À Cristiane Rodella (do LNLS) pelas análises XPS e por estar sempre disposta a me ajudar com algumas análises de caracterização.

Ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, pela infraestrutura oferecida na realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao departamento de Engenharia Química da UFSCar pelas análises de DRX.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pelas análises de XAS e DRX in situ.

Aos técnicos da CAQI, em especial ao Marcio de Paula, pela ajuda e paciência nas análises do MEV.

“Deus me dê a oportunidade de progredir, e eu vou fazer o máximo”.

“Preciso de serenidade para aceitar as coisas que não posso mudar. Coragem para mudar o que posso. E sabedoria para conhecer a diferença”. (R. Niebuhr)

RESUMO

A fermentação anaeróbia da matéria orgânica produz uma mistura de gases chamada biogás. Este biogás contém CH_4 e CO_2 como componentes majoritários. Estes dois compostos são gases de efeito estufa e sua utilização é muito importante do ponto de vista ambiental e econômico. O presente trabalho teve por objetivo produzir gás de síntese (H_2/CO), uma matéria prima de alto valor industrial, a partir da reforma oxidativa do biogás com adição de oxigênio ($1,5\text{CH}_4+1,0\text{CO}_2+0,25\text{O}_2$) sobre catalisadores de NiO-MgO-ZrO_2 e $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Os catalisadores foram preparados usando o método de polimerização numa única etapa e foi estudada a variação do teor de MgO e de Y_2O_3 contido nas amostras. Estes materiais foram caracterizados por DRX, RTP, Adsorção-dessorção de N_2 , XPS, XAS-XANES, MEV e EDX e foram avaliados na reação de reforma oxidativa de um biogás modelo (composição molar: $1,5 \text{CH}_4/1\text{CO}_2$) em presença de oxigênio, a 750°C e 1atm , visando à obtenção de gás de síntese. Os teores de MgO utilizados no sistema NiO/MgO/ZrO_2 foram de 0%, 4%, 20%, 40% e 100% em relação ao ZrO_2 (os mesmos teores foram utilizados para Y_2O_3 no sistema $\text{NiO/Y}_2\text{O}_3\text{/ZrO}_2$) e o teor mássico de Ni foi 20%. As análises de DRX, TPR, XPS confirmaram a formação das soluções sólidas NiO-MgO e MgO-ZrO_2 nos catalisadores NiO-MgO-ZrO_2 , e das soluções sólidas $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nos catalisadores $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Estas soluções sólidas juntas, nos correspondentes catalisadores, melhoraram o desempenho catalítico, levando a altos valores de conversão e baixas taxas de deposição de coque. O teor de MgO ótimo foi de 20%mol no sistema NiO/MgO/ZrO_2 , e de 20% e 40% mol de Y_2O_3 no sistema $\text{NiO/Y}_2\text{O}_3\text{/ZrO}_2$. Nos catalisadores NiO-MgO-ZrO_2 , a solução sólida NiO-MgO favoreceu principalmente a reação de reforma seca do metano (CH_4+CO_2), enquanto que nos catalisadores $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a solução sólida $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ favoreceu principalmente à oxidação parcial do metano ($\text{CH}_4+1/2\text{O}_2$). Os catalisadores Ni20MZ e Ni20YZ apresentaram resultados promissores para a reforma oxidativa de biogás em presença de oxigênio sendo estes catalisadores melhores do que uma amostra comercial de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (20%Ni) testada nas mesmas condições de reação. A razão H_2/CO nos produtos das reações sobre os melhores catalisadores foi muito próxima de 1,0; o que permite seu uso direto em diversas reações, como reação de Fischer-Tropsch, síntese direta de dimetil-éter (processo STD) e síntese de formaldeído.

ABSTRACT

The anaerobic fermentation of the organic material produces a mixture of gases called biogas. This biogas contains CH_4 and CO_2 as major components. These two compounds are greenhouse gases and their use are very important from the environmental and economic point of view. The present study aimed to produce synthesis gas (H_2/CO), a high-value raw material for the chemical industry, from the oxidative reforming of biogas using oxygen ($1.5\text{CH}_4 + 1.0\text{CO}_2 + 0.25\text{O}_2$) over NiO-MgO-ZrO_2 and $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts. These catalysts were prepared by the one-step polymerization method. The variation content of MgO and Y_2O_3 in each catalyst was studied. These materials were characterized by XRD, TPR, adsorption-desorption of N_2 , XPS, XAS, SEM and EDX; they were evaluated in the oxidative reforming reaction of a model biogas (molar composition: $1.5 \text{CH}_4/1\text{CO}_2$) in the presence of oxygen at 750°C and 1atm, aiming to produce synthesis gas.

The content of MgO in the NiO/MgO/ZrO_2 system was varied ranging from 0-100% (0%, 4%, 20%, 40% and 100%mol in relation to ZrO_2), the same contents were used for the Y_2O_3 in the $\text{NiO/Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ system. All catalysts had 20% wt of Ni. The XRD, TPR and XPS confirmed the formation of NiO-MgO and the MgO-ZrO_2 solid solutions in the NiO-MgO-ZrO_2 catalysts; and $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ solid solutions in the $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts. These solid solutions together, in the corresponding catalysts, improved the catalytic performance, leading to high conversion rates and low carbon deposition rates. The optimum MgO content was 20mol% for the NiO/MgO/ZrO_2 system and 20% and 40mol% of Y_2O_3 for the $\text{NiO/Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ system. In the NiO-MgO-ZrO_2 catalysts, the NiO-MgO solid solution promoted primarily the dry reforming reaction of methane ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$), while in the $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts, the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ solid solution primarily favored the partial oxidation of methane ($\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2$). The Ni20MZ and Ni20YZ catalysts showed promising results for the oxidative reforming of biogas in the presence of oxygen; these catalysts being better than a commercial catalysts ($\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$; 20%wt Ni) tested under the same reaction conditions. The H_2/CO ratio in the reaction products over the best catalysts was very close to 1.0, which allows its direct use in various processes such as Fischer-Tropsch process, Syngas-to-dimethyl-ether process (STD) and in the synthesis of formaldehyde.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação dos diferentes usos do syngas.	16
Figura 2 – Tendência de formação de coque em catalisadores metálicos (esquerda) e imagem por microscopia de transmissão da formação de coque filamentosos (direita).....	22
Figura 3 - Representação esquemática dos polimorfos do ZrO_2 : (a) Cúbico (b) Tetragonal e (c) monoclinico: Esferas azuis (átomos de oxigênio) Esferas vermelhas (átomos de zircônio).	24
Figura 4 - Linha de reação utilizada para testes catalíticos.	36
Figure 5 - DRX dos óxidos dos catalisadores NiO-MgO- ZrO_2 com variação do teor de Mg. Difrátogramas ampliados entre os ângulos 40° - 45° (a); Difrátogramas ampliados entre os ângulos 28° - 32° (b): fase tetragonal do ZrO_2 (T), fase monoclinica do ZrO_2 (M), Solução sólida NiO-MgO: NiO.	40
Figura 6 - Perfis H_2 -RTP dos catalisadores NiO-MgO- ZrO_2 com variação de Mg.	45
Figura 7 – Padrões DRX dos catalisadores NiO-MgO- ZrO_2 com diferentes teores de níquel, antes da reação (o: fase tetragonal do ZrO_2 , +: fase cúbica do NiO).	47
Figura 8 - Perfis RTP dos catalisadores NiO-MgO- ZrO_2 com diferentes teores de níquel. ...	48
Figura 9 - DRX in situ dos catalisadores 20Ni20MZ e 40Ni20MZ (o: Fase tetragonal da ZrO_2 ; + fase cúbica do NiO; x: fase cúbica de Ni° ; ■: óxido de níquel-zircônio)..	52
Figura 10 - DRX dos catalisadores NiO- Y_2O_3 - ZrO_2 (antes da reação): (a) superposição dos difratogramas, (b) ampliação entre ângulos de Bragg de 62° a 64° , (c) ampliação entre ângulos de Bragg de 27° a 33° , (d) ampliação entre ângulos de Bragg de 40° a 48° dos catalisadores reduzidos em H_2 a $800^\circ C$ (T: fase tetragonal da ZrO_2 , M: fase monoclinica da ZrO_2 ; NiO, Ni°).....	54
Figura 11 – Perfis RTP dos suportes catalíticos YZ.....	60
Figura 12 – Perfis RTP dos catalisadores NiO- Y_2O_3 - ZrO_2	62
Figura 13 - Análises por DRX in situ dos catalisadores 10Ni20YZ, 20Ni20YZ, 40Ni20YZ (a): catalisadores óxidos, (b) catalisadores reduzidos a $800^\circ C$ (NiO, Ni° , T: fase tetragonal do ZrO_2).	65
Figura 14 – Perfis RTP dos catalisadores NiO- Y_2O_3 - ZrO_2 com variação do teor de Ni.	66
Figura 15 - MEV (x 10 000) do catalisador 10Ni20YZ.	67
Figura 16 - MEV (x 3 000) do catalisador 20Ni20YZ.	68

Figura 17- MEV (x 3 000) do catalisador 40Ni20YZ.	69
Figura 18 - Perfis de conversão do CH ₄ (a) e do CO ₂ (b), e razão H ₂ /CO (c) nos produtos da reforma seca de biogás sobre os catalisadores NiO-MgO-ZrO ₂ . (Condições T= 750°C, razões molares dos fluxos de entrada CH ₄ : CO ₂ = 1,5: 1).....	70
Figura 19 - Perfis de conversão de CH ₄ (a) e CO ₂ (b), e razão H ₂ /CO (c) nos produtos de reação na reforma oxidativa de biogás sobre os catalisadores NiO-MgO-ZrO ₂ . (Condições T= 750°C, razão de alimentação na entrada do reator CH ₄ : CO ₂ : O ₂ = 1,5: 1 : 0,25).	73
Figura 20 - Perfil dos espectros de XANES dos catalisadores: (a) Ni4MZ (b) Ni20MZ (c) NiZ, durante as condições de redução e de reação. (d) Superposição do espectro XANES do NiO e Ni.	80
Figura 21 - Padrões DRX dos catalisadores gastos na reforma oxidativa de biogás por 6 horas de reação: ZrO ₂ tetragonal (T), ZrO ₂ monoclinica (M), Ni ^o , NiO, C (carbono grafite).	84
Figura 22 - MEV (x 25 000) da amostra NiM após 6 h da reforma oxidativa do biogás.....	85
Figure 23 - MEV (x 50 000) da amostra NiZ após 6h da reforma oxidativa do biogás.....	85
Figura 24 - MEV (x 25 000) da amostra Ni4MZ após 6h da reforma oxidativa do biogás. ...	86
Figura 25 - MEV (x 25 000) da amostra Ni20MZ após 6h da reforma oxidativa do biogás. .	86
Figura 26 - MEV (x 25 000) da amostra Ni40MZ após 6h da reforma oxidativa do biogás. .	87
Figura 27 - Resultados dos testes catalíticos das amostras NiMZ com variação dos teores de níquel: conversões do CH ₄ (a) e do CO ₂ (b); Razões H ₂ /CO nos produtos da reação (c) (Condições: T=750°C, razões molares dos fluxos de entrada CH ₄ / CO ₂ / O ₂ = 1,5/ 1 / 0,25, fluxo total 107,5 ml.min ⁻¹).	89
Figura 28 - Padrões de DRX dos catalisadores NiMZ contendo diferentes teores de níquel após a reação de reforma oxidativa de biogás (T: fase tetragonal do ZrO ₂ , NiO: fase cúbica do NiO, C: carbono grafite).	92
Figura 30 - Ensaio catalítico da reforma oxidativa do biogás: (a) conversão de CH ₄ , (b) CO ₂ e (c) Razões H ₂ /CO nos produtos da reação (Condições: T=750°C, CH ₄ / CO ₂ / O ₂ = 1,5/ 1 / 0,25, fluxo total 107,5 ml.min ⁻¹).	96
Figura 31 - MEV (x 4000) da amostra Ni20YZ.	100
Figura 32- MEV (x 4000) da amostra Ni40YZ.	100
Figura 33 - MEV (x 4000) da amostra Ni4YZ.	101

Figura 34 - Padrões DRX dos catalisadores NiO-Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ após 6hs da reforma oxidativa do biogás. (a) Superposição dos DRX entre ângulos de Bragg 10° a 80°; (b) Ampliação entre ângulos 40° e 48°.....	102
Figura 35 - MEV (x 25 000) do catalisador Ni40YZ.	103
Figura 36 - MEV (x 25 000) do catalisador Ni20YZ.	103
Figura 37 - MEV (x 25 000) do catalisador Ni4YZ.	104
Figura 38 - MEV (x 25 000) do catalisador NiY.....	104
Figura 39 - Resultados dos testes catalíticos da reforma oxidativa do biogás sobre catalisadores NiO-Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ com diferentes teores de níquel: conversão de CH ₄ (a), CO ₂ (b) e Razões H ₂ /CO (c) nos produtos da reação (Condições: T=750°C, razão molar dos reagentes na entrada do reator CH ₄ / CO ₂ / O ₂ = 1,5/ 1 / 0,25, fluxo total 107,5 ml.min ⁻¹).....	108
Figura 40 - Teste de estabilidade do catalisador Ni20YZ na reforma oxidativa do biogás durante 24h de reação.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características estruturais dos polimorfos do ZrO_2 .	24
Tabela 2 – Área superficial dos catalisadores NiO-MgO-ZrO_2 com variação de Mg.	38
Tabela 3 – Tamanho médio do cristalito (D) e parâmetro de rede dos catalisadores NiO-MgO-ZrO_2 com variação de Mg.	39
Tabela 4 – Energias de ligação (BE, eV) dos picos principais dos espectros XPS dos elementos presentes nos catalisadores NiO-MgO-ZrO_2 .	42
Tabela 5 – Razões atômicas na superfície e no bulk dos catalisadores NiO-MgO-ZrO_2 com variação de Mg.	43
Tabela 6 – Áreas integradas dos picos RTP dos catalisadores NiO-MgO-ZrO_2 com variação de Mg expressas em mols de H_2 .	45
Tabela 7 – Propriedades texturais dos catalisadores NiO-MgO-ZrO_2 com diferentes teores de níquel e resultados obtidos por RTP.	47
Tabela 8 – Tamanho médio dos cristalitos obtidos pelo DRX in situ dos catalisadores NiO-MgO-ZrO_2 com diferentes teores de níquel.	51
Tabela 9 – Propriedades físico-químicas dos catalisadores $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ com variação de Y.	54
Tabela 10 – Energias de ligação (eV) dos picos principais do Ni, Zr e Y obtidos por XPS dos catalisadores $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ com variação de Y.	56
Tabela 11 – Composição atômica na superfície (XPS) e nos bulk (EDX) dos catalisadores $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, com variação de Y.	57
Tabela 12 – Áreas integradas dos perfis RTP dos suportes catalíticos YZ e suas respectivas áreas superficiais.	60
Tabela 13 – Áreas dos picos integrados dos perfis RTP dos catalisadores, expresso em moles de H_2 .	62
Tabela 14 – Propriedades físico-químicas dos catalisadores $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ com diferentes teores de Ni e resultados da análise por RTP.	65
Tabela 15 – Taxas de deposição de carbono (mmolC.min^{-1}) para os catalisadores NiO-MgO-ZrO_2 durante a reforma seca e reforma oxidativa do biogás modelo.	74
Tabela 16 – Taxa de deposição do carbono (mmolC.min^{-1}) para os catalisadores $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ durante a reforma seca e reforma oxidativa do biogás.	94

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Biogás.....	14
1.2 Metano.....	15
1.3 Gás de síntese ou “syngas”.....	15
1.4 Catalisadores.....	19
1.5 Desativação de catalisadores de níquel.....	21
1.6 Química do ZrO_2.....	23
2 OBJETIVOS.....	25
2.1 Objetivo Geral.....	25
2.2 Objetivos específicos.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1 Preparação dos catalisadores.....	26
3.1.1 Sistema $NiO/MgO/ZrO_2$.....	26
3.1.2 Sistema $NiO/Y_2O_3/ZrO_2$.....	27
3.2 Caracterização dos catalisadores.....	28
3.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	28
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX).....	29
3.2.3 Difração de raios X (DRX).....	29

3.2.4 Determinação da Área Superficial Específica.....	31
3.2.5 Redução a temperatura programada (RTP).....	32
3.2.6 Difração de Raios X - in situ.....	32
3.2.7 Espectroscopia de Absorção de Raios X na região XANES.....	33
3.2.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	34
3.3 Ensaio Catalítico.....	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 Caracterização dos catalisadores.....	37
4.1.1 Caracterização dos catalisadores NiO/MgO/ZrO ₂ variando o teor de Mg.....	37
4.1.2 Caracterização dos catalisadores NiO/MgO/ZrO ₂ com variação do teor de Ni.....	46
4.1.3 Caracterização dos catalisadores NiO-Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ com variação do teor de Y.....	52
4.1.4 Caracterização dos catalisadores NiO-Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ com variação do teor de Ni.....	64
4.2 TESTES CATALÍTICOS.....	70
4.2.1 Testes reacionais dos catalisadores NiO/MgO/ZrO ₂ variando o teor de Mg.....	70
4.2.2 Testes catalíticos dos catalisadores NiO-MgO-ZrO ₂ com variação do teor de Ni.....	88
4.2.3 Reforma de biogás sobre catalisadores NiO-Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ com variação do teor de Y.....	92

4.2.4 Testes catalíticos dos catalisadores NiO/Y₂O₃/ZrO₂ variando o teor de Ni.....	105
4.2.5 Teste de Estabilidade.....	109
5 CONCLUSÕES.....	111
6 SUGESTÕES.....	112
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

1 INTRODUÇÃO

1.1 Biogás

Em muitas partes do mundo, o lixo doméstico é reciclado e tratado, evitando assim a sua deposição no solo ou o acúmulo em depósitos (chamados lixões), os quais além de contaminar o solo e lençóis freáticos, também são vetores de diversas doenças. Os aterros sanitários, além de evitarem a contaminação do solo, ainda podem levar a geração de biogás, o qual pode ser usado para diversos fins, sendo a geração de energia um exemplo.

O biogás produzido pela fermentação anaeróbia do resíduo orgânico (matéria orgânica) é composto, majoritariamente, por metano e dióxido de carbono (razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1,5$), além de outros subprodutos gasosos em menor quantidade, como H_2S , NH_3 , H_2 (KOMIYAMA et al., 2006). A composição do biogás pode variar de acordo com a origem da matéria-prima e as condições operacionais do processo de degradação. A degradação anaeróbia do resíduo orgânico é uma forma alternativa e atraente para a produção de biocombustíveis e biofertilizantes, dado o crescente custo de fontes energéticas.

O biogás é considerado um biocombustível de primeira geração, o qual pode ser usado diretamente para a geração de energia elétrica; também pode ser usado em motores de combustão interna e em motores de veículos após algumas adaptações (NAIK et al., 2010). Em alguns casos, o biogás é usado em substituição ao gás de petróleo liquefeito (GLP), como fonte de energia para o aquecimento de instalações industriais e na secagem de grãos (na área agrícola). No entanto, a utilização direta do biogás possui desvantagens devido ao elevado teor de CO_2 na sua composição, o que reduz o seu poder calórico e ainda contribui ao aumento das emissões de CO_2 para a atmosfera (RUEANGJITT et al., 2012). Uma maneira de aproveitar melhor o poder calorífico do biogás inclui a produção de hidrogênio e/ou gás de síntese (*syngas*: mistura de H_2/CO) pela reforma direta do biogás, como apontam recentes publicações (ASENCIOS et al., 2011; LUCREDIO et al., 2011).

Segundo o Protocolo de Kyoto, que se encontra em vigor na maior parte do mundo, existe um número crescente de incentivos para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, (FORSBERG, 2007). Conforme dito, os principais componentes do biogás são CH_4 e CO_2 , os quais são os principais gases de efeito estufa e assim a conversão de biogás em H_2 ou *syngas* é uma estratégia muito atraente para reduzir a emissão desses gases causadores de efeito estufa e ainda levar a produção de vetores energéticos. Dessa forma, a produção de *syngas* a partir

de biogás, o qual pode ser considerado como uma matéria prima renovável, pode resultar em benefícios ambientais e econômicos e por essas razões, o estudo da reforma do biogás tem recebido muita atenção dos pesquisadores nos últimos anos (PENGMEI et al., 2007; BENITO et al., 2007; KOLBITSCH et al., 2008; ASENCIOS et al., 2011; LUCREDIO; ASSAF, 2011).

1.2 Metano

O metano (CH_4) é o principal componente do biogás, sendo também chamado de gás do pântano. A principal fonte de CH_4 é o gás natural, o qual é constituído em média por 98% de CH_4 . O CH_4 está incluído entre os principais gases causadores do efeito estufa, juntamente com o vapor de água (as nuvens não são incluídas), CO_2 , e ozônio.

A emissão de metano na atmosfera provém tanto de fontes naturais, quanto da atividade humana. Entre vários exemplos de emissões provenientes de fontes naturais pode-se mencionar o metano produzido pelos pântanos, como resultado da degradação de matéria orgânica por bactérias. Já a emissão de metano devido à atividade humana vem de longa data. O aumento nas emissões de metano começou por volta da época romana (cerca de 2100 atrás), onde grandes quantidades de madeira eram queimadas em fornos para fundir metais, o que exigia uma grande quantidade de calor; até então as emissões de metano eram baixas. Um aumento significativo ocorreu durante a Idade Média (cerca de 1.000 anos atrás); considerado um período quente e seco onde houve muitos incêndios florestais; porém as emissões de metano aumentaram dramaticamente a partir do ano 1800 com a revolução industrial. Hoje em dia, o metano que provém de ações humanas tem sua origem na queima da biomassa, na queima de áreas florestais e na produção de energia através da combustão do carvão (que também produz metano). Assim, tem-se que mais da metade das emissões de metano são causadas pelo homem e daí o grande interesse em um melhor aproveitamento do CH_4 e CO_2 visando diminuir suas emissões na atmosfera (SAPART et al., 2012; *Science Daily*, Outubro, 2012).

1.3 Gás de síntese ou “syngas”

Syngas (gás de síntese) é o nome dado a uma mistura gasosa que contém quantidades variáveis de monóxido de carbono e hidrogênio. O *syngas* (H_2/CO) é utilizado para a síntese industrial de metanol e também é a matéria prima para o processo Fischer-Tropsch, para a produção de combustíveis líquidos (CHOUDHARY; MAMMAN, 2000). O *syngas* produzido

deve apresentar uma razão H_2/CO adequada para os diferentes fins requeridos para um determinado processo. A Figura 1 apresenta um diagrama com os diferentes usos do *syngas*. As diferentes razões de H_2/CO são atingidas por meio de três principais processos ou da combinação entre eles (DISSANAYAKE et al,1991):

- 1) Reforma seca de metano (RSM, equação 1);
- 2) Oxidação parcial de metano (OPM, equação 2) e
- 3) Reforma a vapor de metano (RVM, equação 3);

Figura 1 – Representação dos diferentes usos do *syngas*.

FONTE: **Biomass Magazine**, Janeiro, 2008.

Tendo em consideração que os componentes majoritários do biogás são metano e dióxido de carbono (relação molar: $1,5CH_4:1CO_2$; ASENSIOS et al., 2011; LUCREDIO; ASSAF, 2011), a reforma de biogás pode ser realizada mediante o acoplamento de duas reações: RSM e OPM (equações 4 e 5), o que consiste na adição de oxigênio na composição

inicial do biogás. Desta forma, o excesso de metano da RSM seria oxidado na OPM. Este processo resulta, em outras palavras, na reforma-oxidativa do metano (CHOUDHARY et al., 2000).

As reações de RSM e OPM (equações 4 e 5) ocorrem em temperaturas acima de 500°C, temperatura onde a reação reversa de descolamento gás-água ou chamada também reação reversa da *Shift* (RWGSR, equação 6) ocorre simultaneamente.

A reforma oxidativa de biogás é um processo atrativo que leva a uma baixa razão H_2/CO ($\approx 1,2$), a qual é desejável para processos subseqüentes do tipo Fischer-Tropsch, pois altas razões H_2/CO favorecem a metanação, suprimindo o crescimento das cadeias (BRADFORD; VANICE, 1996). Esta razão H_2/CO é desejável também para a produção de formaldeído e para a síntese direta do dimetil-eter no processo STD (*syngas to dimethyl ether*) (RAJU et al., 2009; MAO et al., 2009).

A OPM (equação 5) é uma reação ligeiramente exotérmica. Dois mecanismos gerais têm sido propostos para esta reação:

i) o mecanismo de combustão-reforma, em que o CO_2 e H_2O são os produtos primários da combustão total do metano (CTM, equação 7), que é seguido pela reforma seca do metano (RSM, equação 1) e pela reforma a vapor do metano (RVM, equação 3) para produzir *syngas* (SON et al., 2008):

A soma global das equações (7), (1), e duas vezes a (3) é a reação (2), com uma relação de H_2/CO de 2.

(ii) o mecanismo de pirólise (equação 5), em que o *syngas* é produzido diretamente [YORK et al., 2003).

Em ambos os mecanismos, o CO e H₂ são os produtos finais, com a razão molar H₂/CO igual a 2. No entanto, o mecanismo de combustão-reforma é mais comum nos catalisadores baseados em níquel.

Nas reações de reforma do metano, a molécula de CH₄ se adsorve dissociativamente na superfície do níquel metálico. Estudos anteriores (BENGAARD et al.2002; ROSTRUP-NIELSEN, 1993; ROSTRUP-NIELSEN, 2000) sugerem que nos catalisadores baseados em níquel existem dois tipos de sítios ativos de Ni na reforma a vapor do metano: i) superfícies do tipo degraus; ii) superfícies do tipo terraços (presentes em maior quantidade). Pela Teoria de Densidade Funcional (DFT) na ativação do metano para formação de intermediários: *CH_x, e *H sobre as superfícies Ni(211) e Ni(111), encontra-se uma menor barreira energética e maior estabilidade e para ativação do metano nos sítios Ni(211). Neste calculo e no modelo foi considerado que a superfície do Ni (111) representa uma superfície plana (sem defeitos); enquanto que a superfície do Ni (211) representa uma superfície defeituosa (com degraus) indicando uma maior atividade na superfície Ni (211).

O mecanismo da reação na reforma a vapor do metano (RVM) inclui várias etapas de desidrogenação do metano, produzindo diversas espécies quimissorvidas (s), hidrogênio, monóxido de carbono e vapor de água (BENGAARD et al.2002; ROSTRUP-NIELSEN, 1993; ROSTRUP-NIELSEN, 2000):

Wei e Iglesia (2004) reportaram que a reação de reforma do CH_4 com H_2O ou CO_2 sobre catalisadores de Ni para formar uma mistura de H_2 e CO e a decomposição estequiométrica do CH_4 para formar carbono quimissorvido (C(s)) e H_2 são dependentes somente da taxa de ativação do metano. Os autores reportaram também que a velocidade específica de reação é de 1º ordem, e que as energias de ativação para as reações de reforma foram próximas àsquelas que foram medidas para a reação de decomposição do metano. Isto sugere que estas reações são equivalentes do ponto de vista cinético, sendo a ativação do metano a etapa controladora.

1.4 Catalisadores

Os catalisadores baseados em metais nobres (Ru, Re, Rh, Pd, Pt, Ir), metais não nobres (Ni, Co e Fe) e em carbetos de metais de transição têm demonstrado atividade na transformação de metano em gás de síntese (ERIKSSON et al., 2007; ENGER et al., 2009; ABAS; DOUD, 2010; ZHU et al., 2012).

Liao e Zhang (1998) estudaram a dissociação do metano sobre Ru, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, e Au e reportaram que os metais Ru, Rh, Ir, Ni, Pd e Pt apresentam atividade para dissociar o metano (apresentam pequenos valores de ΔH de dissociação e baixos valores de energia de ativação). Os cálculos de ΔH de dissociação demonstraram que os metais Rh e Ni são os mais eficientes para dissociar o metano (os maiores valores de conversão), enquanto que os metais como Cu, Ag e Au são muito endotérmicos e precisam de muita energia para dissociar o metano (Ag foi o mais inativos dentre os metais estudados).

Os catalisadores baseados em metais nobres (Ru, Rh, Ir, Pd e Pt), além de demonstrarem uma alta atividade para as reações de reforma de metano e da oxidação parcial do metano, apresentam uma elevada resistência à formação de coque, porém apresentam um custo elevado e baixa disponibilidade no mercado (ZHU et al., 2004; YORK et al., 2003; CHOUDHARY; MAMMAN, 2000; SONG et al., 2008; ERIKSSON et al., 2007; ENGER et al., 2009).

Por outro lado, os catalisadores baseados em metais não nobres (Ni, Co e Fe) são de baixo custo e alta disponibilidade, e especialmente aqueles baseados em Ni têm demonstrado uma atividade catalítica semelhante àquelas baseados em metais nobres, porém são propensos à formação de coque, a qual provoca a desativação dos mesmos.

O processo comercial para a reforma a vapor de metano utiliza catalisador de níquel suportado sobre alumina ($\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$). A alumina é um material relativamente barato e de elevada área superficial ($200 - 300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) o que facilita seu uso como suporte catalítico em

diversas aplicações industriais (ASENCIOS; SUN, 2012). Porém, sua aplicação na RVM é afetada pela deposição de carbono, provocada tanto pelo níquel metálico, quanto pela acidez da alumina.

Hegarty et al., (1998, p. 232) fizeram um estudo de diferentes catalisadores metálicos baseados em ZrO_2 , onde o catalisador Ni/ZrO_2 foi o mais promissor entre os metais de transição, comparando sua atividade na RSM com os catalisadores de metais nobres suportados em ZrO_2 .

Dong et al., (2002, p. 72) fizeram estudos de RSM e OPM sobre catalisadores de Ni/Ce-ZrO_2 e mostraram que a alta estabilidade e atividade destes catalisadores são devido à presença de dois sítios ativos, um para a ativação do CH_4 e outro para o O_2 e CO_2 , sendo a solução sólida $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ a responsável pela ativação destas últimas duas moléculas.

Resultados positivos na OPM e na RSM foram apresentados por Pompeo et al., (2005, p. 1404), que indicam um melhor comportamento reacional utilizando o catalisador $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ após a adição do ZrO_2 . Os autores atribuem esta melhora à capacidade da ZrO_2 em ativar as moléculas de CO_2 .

Roh et al., (2004, p. 239) também fizeram estudos de RSM sobre catalisadores de $15\%\text{Ni/Ce-ZrO}_2$, e atribuíram a melhora do desempenho catalítico à capacidade de estocagem de oxigênio da solução sólida $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e às vacâncias aniônicas formadas nele; que podem ativar facilmente as moléculas de CO_2 e melhorar a transferência de espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do catalisador. Resultados similares foram encontrados por estes mesmos pesquisadores para reações de reforma oxidativa e a vapor de CH_4 em catalisadores $\text{Ni/Ce-ZrO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ROH et al., 2003).

Garcia et al., (2009, p. 246) demonstraram que a adição de MgO ao sistema NiO/ZrO_2 melhorou o desempenho dos catalisadores em reações de RSM. Eles sugerem que esta melhora é causada por uma melhor ativação das moléculas de CO_2 devido às vacâncias de oxigênio formadas através da estabilização da fase tetragonal de ZrO_2 e que esta estabilização promove a remoção do coque depositado na superfície do Ni metálico.

Trabalhos anteriores indicam que a solução sólida NiO-MgO é um bom catalisador para as reações de reforma de metano e de oxidação parcial de metano (RUCKENSTEIN; HANG, 1999; RUCKENSTEIN; HANG, 1998; HU; RUCKENSTEIN, 2004), porém devido ao caráter higroscópico do MgO , este catalisador apresenta uma baixa resistência mecânica, fator que é muito importante no momento de levar um catalisador para a escala industrial. Além disso, a atividade deste catalisador diminui notavelmente quando suportado em Al_2O_3 , SiO_2 (suportes de alta área superficial e resistência mecânica) ou misturas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

(CHOUDHARY; MAMMAN, 1999; CHOUDHARY; MAMMAN, 2000). Portanto, é um desafio encontrar algum aditivo à mistura NiO-MgO que conserve ou melhore sua atividade catalítica e que aumente a sua resistência mecânica.

Num trabalho anterior (BELLIDO; ASSAF, 2009), verificou-se que os catalisadores Ni/Y₂O₃-ZrO₂ foram ativos na reforma seca de metano, reportando uma atividade máxima de 70% de conversão de metano (porém uma baixa estabilidade), e baixas razões H₂/CO, devido ao alto teor de coque depositado e ao alto favorecimento para a RWGSR. Nesses catalisadores os teores máximos de Y₂O₃ foram de 12 mol em relação à ZrO₂. Além disso, não foi reportada a formação da solução sólida NiO-Y₂O₃, e não foram esclarecidos os efeitos que esta solução sólida poderia ter em conjunto com Y₂O₃-ZrO₂ na reação de reforma seca e na deposição do coque (sendo este último muito importante para estudos a escala piloto). No presente trabalho, teores altos de NiO e de Y₂O₃ são utilizados no sistema NiO/Y₂O₃/ZrO₂ visando estudar os efeitos das soluções sólidas formadas, na catálise.

1.5 Desativação de catalisadores de níquel

Em reações de reforma de metano, as duas principais causas de desativação são: deposição de coque e sinterização do metal catalítico. O tipo do coque formado depende do metal e do suporte utilizado (POMPEO et al., 2007). A formação de espécies carbonáceas nos catalisadores pode ser suprimida utilizando metais nobres como base dos catalisadores: Ir, Ru, Rh, Pd e Pt, (ROSTRUP-NIELSEN; BACK-HANSEN, 1993; TSIPOURIARI et al., 1994). A Figura 2 apresenta a tendência da deposição de coque sobre vários metais de transição. A formação de coque é uma reação paralela indesejada que leva à cobertura dos sítios ativos do catalisador responsáveis pela reação resultando na perda da atividade catalítica.

Diversos caminhos têm sido propostos para a deposição de carbono durante a reforma de metano, entre eles pode-se mencionar a decomposição do metano (equação 17) e a reação de Boudouard (equação 18):

Estas reações estão em equilíbrio a temperaturas maiores de 600°C, porém a formação de coque via equação (18) se vê menos favorecida a temperaturas acima dos 700°C (TRIMM, 1999). A formação do coque via equação (17) é mais favorecida a altas temperaturas e,

dependendo da natureza do coque pode rapidamente desativar o catalisador e aumentar a pressão dentro do reator. A termodinâmica desta reação é favorável nas condições operacionais de reforma, porém pode-se trabalhar em condições que minimizem esta formação.

Figura 2 – Tendência de formação de coque em catalisadores metálicos (esquerda) e imagem por microscopia de transmissão da formação de coque filamentoso (direita).

FONTE: MUN-SING, et al. 2009; SEHESTED et al. 2006.

Nas reações de reforma de metano existem duas classes principais de carbono depositado: o carbono encapsulante e o carbono filamentoso (SEHESTED, 2006; WANG; LU, 1999). O carbono filamentoso é formado por dissolução do carbono no níquel e a subsequente precipitação do carbono no interior da partícula do metal, o que força a esta partícula a sair da superfície do suporte catalítico formando filamentos, como se mostra na Figura 2. Ambos os tipos de carbono, encapsulante e filamentoso, são gaseificados durante as reações de reforma de metano, porém esta gaseificação depende da sua quantidade, da reatividade e a localização do carbono na superfície do catalisador (WANG; LU, 1998).

A formação do coque é um dos principais problemas nas aplicações industriais da reforma a vapor do metano e uma das formas de minimizar esta deposição é utilizando alta razão vapor de H₂O/carbono (MORIOKA et al., 2001). No entanto, a geração de vapor a alta temperatura em grande escala apresenta um alto custo. Assim, um catalisador que evite a deposição de coque resultaria em vantagens econômicas ao processo, reduziria a utilização de grandes quantidades de vapor (TRIMM, 1999).

Entre outras propostas que vêm sendo estudadas para minimizar a deposição de coque no catalisador pode-se mencionar: a utilização de soluções sólidas como suporte catalítico (ASENCIOS et al., 2011; ASENCIOS et al., 2012; BELLIDO; ASSAF, 2009), diminuição do tamanho de cristalito da fase ativa (LUCREDIO et al., 2011; ASENCIOS; ASSAF, 2012; SOLOVIEV et al., 2011), a adição de promotores (LUCREDIO; ASSAF, 2011; LUCREDIO et al., 2009), entre outros. Outra abordagem para melhorar o desempenho catalítico, e com isso diminuir a taxa de deposição de coque, é modificar a propriedade ácido-base do catalisador através da adição de cátions alcalino-terrosos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) ou óxidos de metais de terras raras (La_2O_3); pois é conhecido que formação de coque na superfície do catalisador está diretamente relacionada com os centros ácidos do catalisador.

Nos últimos anos têm sido testados diferentes suportes como o ZrO_2 , CeO_2 , perovskitas, peneiras moleculares, MgO , em substituição aos suportes clássicos como Al_2O_3 e SiO_2 para catalisadores de níquel em reações de reforma de metano e de OPM visando obter catalisadores mais eficientes.

1.6 Química do ZrO_2

O ZrO_2 é um óxido metálico que tem a estrutura da fluorita (exemplo de compostos com estrutura da fluorita: CaF_2 , SrF_2 , PbF_2), que se caracteriza por ter defeitos de Frenkel aniônicos, onde os ânions têm uma carga elétrica menor que os cátions. A estrutura da fluorita do CaF_2 pode ser considerada como um *FCC* (por suas siglas em inglês, *Face Centered Cubic*) dos cátions de Ca^{2+} com todos os espaços tetraédricos ocupados pelos íons F^- (SMART; MOORE, 1995). O ZrO_2 exibe três fases cristalinas relativas à estrutura da fluorita: i) a fase monoclinica, que é termodinamicamente estável até 1100°C ii) a fase tetragonal, que existe em uma faixa de temperatura de 1100°C a 2370°C e iii) a fase cúbica que é encontrada acima dos 2370°C . A representação esquemática destas fases cristalinas e suas características estruturais encontram-se na Figura 3 e na Tabela 1, respectivamente. O polimorfismo do ZrO_2 (propriedade de mudar de uma fase cristalina para outra) é fortemente influenciado pelo tamanho de partícula e pelo método de preparação (BELLIDO; 2008).

O ZrO_2 apresenta facilidade para combinar-se com óxidos como: CaO , Y_2O_3 , CeO_2 , MgO , La_2O_3 , para formar as respectivas soluções sólidas. As modificações estruturais originadas pela diluição destes óxidos na rede do ZrO_2 , melhoram a condutividade iônica e estabilidade térmica. Esta última característica está relacionada com sua estabilidade cristalina a temperatura ambiente. Por outro lado, a adição de cátions substituintes de menor estado de

oxidação (La^{3+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Mg^{2+}) que o cátion Zr^{4+} induz a formação de vacâncias de oxigênio, geradas para manter a eletro-neutralidade na rede cristalina. Estas vacâncias de oxigênio são as responsáveis pela condutividade iônica nas soluções sólidas baseadas em ZrO_2 (SAKIB-KHAN et al., 1998).

Figura 3 - Representação esquemática dos polimorfos do ZrO_2 : (a) Cúbico (b) Tetragonal e (c) monoclinico: Esferas azuis (átomos de oxigênio) Esferas vermelhas (átomos de zircônio).

FONTE: HANNINK et al., 2000.

Tabela 1- Características estruturais dos polimorfos do ZrO_2 .

SISTEMA CRISTALINO	COMPRIMENTO DAS ARESTAS	ÂNGULOS INTERAXIAIS	NÚMERO DE COORDENAÇÃO*
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	7
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	8
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	8

*Número de coordenação em relação ao átomo de Zr.

FONTE: MARCOS, 2006.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- O objetivo deste trabalho foi estudar o desempenho dos catalisadores de níquel em misturas de NiO/MgO/ZrO₂ e NiO/Y₂O₃/ZrO₂ e avaliá-los na reforma oxidativa do biogás, visando a produção de gás de síntese e a redução na formação de coque.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar o efeito das interações entre os três óxidos que compõem cada sistema catalítico proposto.
- Estudar o efeito da adição de diferentes teores de MgO no sistema NiO-ZrO₂ e seus efeitos no desempenho catalítico na reforma oxidativa de biogás.
- Estudar o efeito da adição de diferentes teores de Y₂O₃ ao sistema NiO-ZrO₂ e seus efeitos no desempenho catalítico na reforma oxidativa de biogás.
- Analisar os efeitos da variação do teor de níquel nos suportes catalítico: MgO-ZrO₂, e Y₂O₃-ZrO₂ visando encontrar o teor de níquel ótimo para alcançar o máximo desempenho catalítico nas reações de reforma oxidativa de biogás. .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos catalisadores

O método de síntese escolhido no presente trabalho foi o método de polimerização. Este método é também conhecido como método dos precursores poliméricos para a preparação de materiais cerâmicos. Nesta metodologia a capacidade que alguns ácidos orgânicos α -hidroxicarboxílicos possuem para formação de quelatos com a maioria dos cátions, é aproveitada. Um álcool polihídrico, quando adicionado aos quelatos, com o aquecimento adequado leva à formação de um poliéster devido às reações consecutivas de condensação entre o álcool e o quelato ácido. O tratamento térmico adequado (para eliminação da parte orgânica) do polímero formado resulta na fase oxida desejada.

O método de polimerização vem sendo utilizado por vários pesquisadores devido à alta homogeneidade dos materiais sintetizados por este método (por exemplo catalisadores baseados em níquel, óxidos envolvendo a zircônia), em comparação com os métodos de precipitação, co-precipitação, impregnação (MARCOS; GOUVÊA, 2004; BELLIDO et al., 2009). Neste sentido no presente trabalho foi usado o método de polimerização em uma única etapa onde os precursores do suporte e da fase ativa foram utilizados conjuntamente.

3.1.1 Sistema NiO/MgO/ZrO₂

Variação do teor de magnésio

Os catalisadores de NiO-MgO-ZrO₂ foram preparados pelo método de polimerização numa única etapa, utilizando Ni(NO₃)₂.6H₂O (Aldrich), Zr(CO₃)₂.1,5H₂O (Aldrich), Mg(NO₃)₂.6H₂O (Mallinckrodt), ácido cítrico (NUCLEAR) e etilenoglicol (Synth), segundo o método descrito na literatura (MARCOS; GOUVÊA, 2009; ASENCIOS et al., 2011). Os sais precursores dos catalisadores foram previamente dissolvidos (o carbonato em ácido nítrico e os nitratos em água)

Nesta metodologia, os sais precursores em solução foram introduzidos numa mistura com etilenoglicol e ácido cítrico, na proporção de 1 mol de Zr para cada 3 mol de ácido cítrico e uma relação de massa de 60:40 entre o ácido cítrico e o etileno glicol. A solução resultante gerou uma resina translúcida. A fração molar de MgO em relação ao ZrO₂ variou

como segue: 0%, 4%, 20%, 40% e 100%. Cada catalisador foi preparado com 20% em massa de níquel. O processo de polimerização ocorreu a 120°C. Após a obtenção dos polímeros, estes foram submetidos à calcinação em duas etapas consecutivas: a primeira sob um fluxo de ar a 500°C (10°C.min⁻¹) por 3h e a segunda sob o mesmo fluxo de ar, porém a 750°C (10°C.min⁻¹) por 2 h. Os pós resultantes foram desaglomerados com pistilo e almofariz de porcelana.

Os catalisadores foram nomeados como NiZ, Ni4MZ, Ni20MZ, Ni40MZ e NiM, de acordo com a quantidade em porcentagem molar de óxido de magnésio adicionado à mistura. Por exemplo, o catalisador Ni4MZ indica que a mistura NiO/MgO/ZrO₂ contém 4% mol de MgO em relação ao ZrO₂; NiZ e NiM pertencem as misturas com 0% e 100% de MgO, respectivamente.

Variação do teor de níquel.

Neste caso, três sais precursores dos catalisadores foram utilizados: Ni(NO₃)₂.6H₂O (Aldrich); Zr(CO₃)₂.1,5H₂O (Aldrich) e Mg (NO₃)₂.6H₂O (Mallinckrodt), todos com 99,99% de pureza. A metodologia utilizada para preparar os catalisadores foi a mesma detalhada no parágrafo anterior; envolvendo as mesmas etapas de polimerização e de calcinação. O teor de MgO, neste caso, foi mantido constante em 20% molar em relação ao ZrO₂ (este teor foi otimizado previamente, seguindo os resultados catalíticos da variação do magnésio). O conteúdo de níquel foi variado como segue: 0%, 10%, 20% e 40% em relação à massa total do catalisador. Os catalisadores foram denominados 20MZ, 10Ni20MZ, 20Ni20MZ e 40Ni20MZ, de acordo com a porcentagem de Ni em massa nos catalisadores. O catalisador 20MZ, corresponde ao catalisador com 0% de níquel.

3.1.2 Sistema NiO/Y₂O₃/ZrO₂

Variação do teor de ítrio.

Os catalisadores foram preparados pelo método de polimerização numa única etapa (Pechini), a metodologia para obter o polímero e o subsequente tratamento térmico foram os mesmo detalhados no item 3.1.1. Neste caso os sais precursores foram Ni(NO₃)₂.6H₂O (Aldrich); Zr(CO₃)₂.1,5H₂O (Aldrich) e Y(NO₃)₃.6H₂O (Aldrich). A fração molar de Y₂O₃ em relação ao ZrO₂ variou como segue: 0%, 4%, 20%, 40% e 100%. O teor de níquel nos catalisadores foi 20% em massa de níquel.

Os catalisadores foram designados como: NiZ, Ni4YZ, Ni20YZ, Ni40YZ e NiY, de acordo com a porcentagem molar de Y_2O_3 na mistura. Por exemplo, na amostra Ni4YZ, a mistura NiO/ Y_2O_3 / ZrO_2 contém 4% mol de Y_2O_3 em relação ao ZrO_2 . Nas amostras NiZ e NiY, apenas dois óxidos foram misturados: o óxido de níquel puro, com zircônia ou ítria.

Para efeitos de comparação, uma amostra contendo 20% de Ni em massa total do catalisador (a mesma concentração de Ni usada nos catalisadores NiYZ, NiMZ) suportada sobre uma gamma alumina comercial ($220\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) foi preparada (amostra NiAlcom). Esta amostra foi tratada nas mesmas condições de calcinação utilizadas nos outros catalisadores.

Variação do teor de níquel.

Igual como no caso anterior, os catalisadores foram preparados pelo método de polimerização numa única etapa. As etapas de preparação do polímero e de tratamento térmico, para obter a fase oxida do catalisador, foram as mesmas detalhadas no item 3.1.1. Neste caso, os sais precursores foram $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (Aldrich); $Zr(CO_3)_2.1.5H_2O$ (Aldrich) e $Y(NO_3)_3.6H_2O$ (Aldrich). O teor de Y_2O_3 foi mantido constante em 20% molar em relação ao ZrO_2 (este teor foi otimizado previamente, seguindo os resultados catalíticos da variação do ítrio). O conteúdo mássico de níquel foi variado como segue: 0%, 10%, 20% e 40% em relação à massa total do catalisador. Os catalisadores foram denominados 20YZ, 10Ni20YZ, 20Ni20YZ e 40Ni20YZ, de acordo com a porcentagem de Ni em massa nos catalisadores. O catalisador 20YZ, corresponde ao suporte catalítico sem níquel.

3.2 Caracterização dos catalisadores

Para análise da composição e propriedades dos catalisadores preparados foram utilizadas as seguintes técnicas: Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Difração de Raios X (DRX), Difração de Raios X *in situ* (DRX *in situ*), Adsorção-dessorção de nitrogênio – método BET, Redução a temperatura programada com H_2 (H_2 -RTP), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e Espectroscopia de absorção de raios X (XAS na região do XANES).

3.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A técnica EDX através do mapeamento da superfície do catalisador permite observar como os átomos distribuem-se na amostra. Nessa análise obtém-se um espectro de raios X

que consiste numa série de picos representativos do tipo e quantidade de cada elemento na amostra. Assim, a composição aproximada dos catalisadores foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) utilizando um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detector de SiLiPentafet, de resolução de 133eV a 5,9keV, acoplado um microscópio eletrônico de varredura LEO 440. Previamente à realização das análises, foram feitas pastilhas dos catalisadores puros. Cada pastilha foi colada em fita adesiva de dupla face de carbono. As análises por EDX foram coletadas em cinco regiões da superfície para cada catalisador.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX)

A análise por MEV-EDX é particularmente adequada para o estudo da morfologia de sólidos. Esta técnica foi utilizada para visualizar os tipos de depósitos carbonáceos e as características dos catalisadores ao final da reação de reforma oxidativa de biogás. Essa técnica faz uso, essencialmente, de elétrons secundários. Um feixe de alta energia incide na superfície da amostra onde, após um conjunto de interações, parte do feixe é refletida (elétrons secundários) e coletada pelo detector. As imagens obtidas provêm das colisões inelásticas entre elétrons e a amostra.

Para esta análise, uma pequena quantidade do catalisador após a reação foi suspensa em álcool isopropílico formando uma suspensão. Esta suspensão foi gotejada lentamente sobre uma placa de alumínio para obter uma máxima dispersão do pó do catalisador no porta-amostra. O aparelho utilizado consiste do microscópio eletrônico LEO-440 com detector Oxford operando com feixes eletrônicos de 20 kV e da metalizadora Bal-Tec MED 020. Para a análise, as amostras foram recobertas com ouro por pulverização catódica (sputtering).

3.2.3 Difração de raios X (DRX)

As medidas de difração de Raios-X foram realizadas para determinar as diferentes fases cristalinas presentes nos catalisadores. Esta técnica permite identificar a estrutura cristalina presente por meio de efeitos de interferência causados pela difração de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda (os chamados raios X). A amostra, na forma de pó, é submetida a um feixe monocromático de raios X, os quais interagem com os elétrons da rede cristalina, provocando varias difrações e também interferências construtivas e destrutivas.

A radiação refratada é registrada e o registro é conhecido como difratograma, o qual é um gráfico de intensidade de reflexão versus ângulo de Bragg (20). Nele, uma série de picos aparece, os quais constituem uma característica própria do material estudado, podendo ser identificado. Para isso utiliza-se a Lei de Bragg (equação 19).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (19)$$

onde,

θ = ângulo de incidência em relação ao plano considerado (Ângulo de Bragg)

λ = comprimento de onda da radiação

n = ordem de refração

d = distância entre os planos atômicos

Deste modo, submetendo-se uma amostra cristalina a um feixe de raios X de determinado comprimento de onda e traçando um espectro com a intensidade de radiação difratada em função do ângulo de incidência, obtêm por meio dos máximos de difração, um conjunto de distâncias entre planos cristalinos. Como os cristais que constituem os diferentes minerais apresentam diferentes distâncias interplanares, é possível identificar os principais minerais presentes comparando com dados de referência disponível na base de dados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) – International Center of Diffraction Data (CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, 2000).

As medidas por DRX dos catalisadores, antes e depois dos testes catalíticos, foram feitas em um difratômetro Rigaku Multiflex ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$; 40Kv-30mA) com varredura de 5° a 80° , a $2^\circ.\text{min}^{-1}$, utilizando CuK- α . Os compostos formados foram identificados por comparação com a base de dados JCPDS - International Center of Diffraction Data (JCPDS, 1994).

O tamanho dos cristalitos (D) pode ser calculado pela equação de Scherrer (equação 20) apresentada a seguir:

$$D_{(111)} = K * \lambda / \beta * \cos(\theta) \quad (20)$$

Onde:

θ = ângulo de Bragg considerado

β = largura da linha a meia altura, correspondente ao pico principal

λ = radiação (1,5406).

K = valor constante igual a 0,9

3.2.4 Determinação da Área Superficial Específica

A determinação da área superficial específica dos catalisadores baseia-se na medida do volume de nitrogênio adsorvido necessário para formar uma monocamada de moléculas fisisorvidas na superfície do material. Este volume pode ser calculado a partir do volume de gás adsorvido em diversas pressões relativas p/p_0 , na temperatura do nitrogênio líquido (77K). Para os valores de p/p_0 têm-se os volumes de nitrogênio adsorvidos V , e através da equação de B.E.T. elaborada por Braunauer Emmet e Teller (equação 21; CARDOSO, 1987), determina-se o volume de N_2 , adsorvido para formar a monocamada;

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} (p/p_0) \quad (21)$$

onde p_0 é a pressão de saturação de N_2 líquido, V é o volume de N_2 adsorvido à pressão p/p_0 , V_m é o volume de N_2 para cobrir a monocamada do adsorbato e C é a constante do sistema gás-sólido (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

A curva de $\frac{p}{v(p_0-p)}$ versus (p / P_0) é chamada isoterma de adsorção. Os coeficientes angular e linear são determinados, obtendo-se os valores de V_m e C , respectivamente. Utilizando o V_m (cm^3) obtido, determina-se a área superficial específica (S_g , $m^2.g^{-1}$) do catalisador através da equação 22:

$$S_g = n.\sigma. V_m / m_a \quad (22)$$

Na qual n é $(6,023 \times 10^{23} / 22,414 \text{ moléculas} / cm^3)$, σ é a área de cobertura de uma molécula de N_2 adsorvido ($16\text{\AA}$) e m_a é a massa de amostra (g). As medidas de área superficial foram realizadas em um equipamento Nova1000e Surface Area & Pore Size Analyser (Quantachrome Instrument), os resultados de adsorção de nitrogênio foram tratados segundo o método BET.

3.2.5 Redução a temperatura programada (RTP)

Esta técnica tem como objetivo a identificação das espécies reduzíveis presentes nos catalisadores. A técnica de RTP tem seu fundamento na medida de consumo de hidrogênio, associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada.

O perfil de RTP representa um ou mais picos, cada pico se refere a um processo de redução, envolvendo uma espécie particular presente no sólido, caracterizado por uma temperatura máxima de consumo. A área sob o pico é proporcional a quantidade total de H_2 consumida na redução da espécie em questão.

As análises de RTP, do presente trabalho, foram realizadas em um reator tubular de quartzo, utilizando uma unidade multipropósito. O consumo de H_2 foi medido com um detector de condutividade térmica (TCD) e o equipamento foi calibrado com pó de NiO puro. Para determinar os perfis de redução foram utilizadas 100 mg de amostra, um fluxo de 30 $ml.min^{-1}$ de uma mistura gasosa contendo 1,96% H_2/Ar , e uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}C.min^{-1}$ até chegar a $1000^{\circ}C$.

3.2.6 Difração de Raios X - *in situ*

As análises de DRX *in situ* foram realizadas usando um difratômetro (Huber) na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, Brasil. A metodologia de análise foi detalhada por Ferreira et al. (2006, p. 48). O comprimento de onda usado para cada análise foi de $1,5406 \text{ \AA}$. Em cada análise foi explorada a região de $2\theta = 25-70^{\circ}$. O catalisador foi colocado em um porta-amostra dentro de um forno com temperatura programável. Neste sistema os catalisadores foram colocados em contato com as respectivas corrente gasosas: N_2 na temperatura ambiente, H_2 na etapa de redução e $CH_4/CO_2/O_2$ na etapa de reação, de modo que o primeiro padrão de DRX foi adquirido em temperatura ambiente numa corrente de N_2 (100 mL.min^{-1}); o segundo foi coletado sobre o catalisador reduzido com H_2 (5% H_2/He , 50 mL min^{-1}) na temperatura de $800^{\circ}C$ (DRX coletado nesta temperatura) e o terceiro foi coletado nas condições de reação, onde o catalisador reduzido foi exposto a corrente de CH_4 ($15,4 \text{ mL.min}^{-1}$, 20% CH_4/He), CO_2 ($10,3 \text{ mL.min}^{-1}$, 20% CO_2/He) e O_2 ($10,4 \text{ mL.min}^{-1}$, 5% O_2/He) na temperatura de $750^{\circ}C$.

3.2.7 Espectroscopia de Absorção de Raios X na região XANES

Um espectro de absorção de raios X fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que a técnica de XAS consiste na excitação dos elétrons localizados em níveis 1s ou 2p através da absorção dos raios X (MAZALI, 2003).

O espectro XAS, pode ser descrito dividindo-se em três regiões principais:

- a) Região da pré-borda (pre-edge): refere-se às transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições têm poucas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição exata do pico depende de detalhes de estado de oxidação, sítios de simetria d da natureza da ligação.
- b) Borda de absorção (edge): região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor.
- c) Transições para o estado contínuo: Esta região é subdividida em sub-regiões: XANES e EXAFS. As informações estruturais e eletrônicas são encontradas na região XANES (que se estende até 50eV acima da borda de absorção), que contém informações estereo-químicas, podendo-se obter informações sobre o estado de oxidação, e a região EXAFS (compreende a faixa de energia de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção), a partir da qual distâncias atômicas precisas e números de coordenação do átomo absorvedor podem ser obtidos (SOUZA, 2006).

No presente trabalho, o estado de oxidação do níquel no catalisador durante o processo de redução, assim como durante a reação foi acompanhado por espectroscopia de absorção de raios X na região próxima da borda de absorção do níquel (H_2 -RTP/XANES e reações *in situ*-XANES). As análises foram realizadas na linha D06-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas, utilizando como monocromador um cristal curvo de Si(111). A metodologia de utilização do equipamento encontra-se detalhada em Meneses et al. (2006, p. 468). O feixe foi focalizado diretamente sobre a amostra fixada em um porta-amostra de cerâmica posicionada no interior de um reator de quartzo. O reator foi colocado dentro de um forno de temperatura programável. Para a redução do catalisador, o reator foi purgado com He (30 mL min^{-1}) por 15 minutos e posteriormente o gás reagente 5% H_2/N_2 (30 mL min^{-1}) foi introduzido no reator. O aquecimento foi feito com rampa de temperatura de $10^\circ\text{C min}^{-1}$; sendo a redução/ativação feita a 800°C . Os espectros XANES foram coletados

continuamente com o aumento de temperatura. Finalizada a etapa de redução, o excesso de H_2 foi eliminado em corrente de He ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) por 5 minutos. Em seguida, os gases reagentes CH_4 ($15,4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 20% CH_4/He), CO_2 ($10,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 20% CO_2/He) e O_2 ($10,4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 5% O_2/He) foram alimentados na temperatura de 750°C , por 30 minutos. Os espectros XANES foram adquiridos *in situ* nas condições de reação. Os espectros XANES na borda do Ni foram coletados com um detector CCD com tempo de exposição de 15ms e 50 varreduras para cada espectro. O espectro de uma folha de Ni^0 foi coletado para calibrar a energia dos fótons. Todos os espectros foram coletados na faixa de 8200-8550 eV.

3.2.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (também chamada de espectroscopia eletrônica para análise química – ESCA) é uma técnica espectroscópica utilizada para analisar as características superficiais de materiais sólidos. Esta técnica envolve as primeiras camadas da superfície do material sendo desta forma muito importante para a catálise, já que a partir dela é possível se obter informações sobre a composição elementar da superfície do catalisador bem como informação sobre os estados de oxidação de cada elemento presente.

O método baseia-se no efeito fotoelétrico onde um elétron das camadas mais internas do átomo é ejetado quando um fóton de raios X (de energia $h\nu$) incide sobre ela. A energia dos elétrons emitidos é então analisada por um espectrômetro e os dados são apresentados como um gráfico de intensidade pela energia do elétron. A energia cinética do elétron é experimentalmente medida no espectrômetro, e é dependente da fonte de raios-X empregada, não sendo desta forma uma propriedade intrínseca do material. Geralmente são utilizadas fontes de raios-X de alumínio ou magnésio.

Em XPS mede-se a intensidade de fotoelétrons como função das suas energias cinéticas (E_k), porém os espectros de XPS são apresentados em função da energia de ligação (BE). A energia de ligação (BE) é determinada pela diferença entre as energias totais do átomo no estado inicial e do íon resultante, ou seja, depende do tipo de ligação química e das vizinhanças do átomo no material sendo características de cada elemento químico. As energias de ligação também contêm informações químicas, pois os níveis de energia dos elétrons do caroço dependem do estado químico do átomo.

Os elementos presentes na superfície da amostra são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Informações sobre a composição

superficial da amostra são obtidas pela área do pico, que é proporcional ao número de átomos no volume detectado (WATTS, 1990).

As análises por XPS dos catalisadores NiO/MgO/ZrO₂, antes da reação, foram feitas com um espectromicroscópio de superfícies (Kratos XSAM HS) disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A identificação dos elementos presentes na superfície foi feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. As análises foram realizadas em ambiente de ultra-alto vácuo, empregando-se a radiação K α do magnésio como fonte de excitação, com energia de 1253,6 eV, voltagem de 11 kV e uma emissão de 4 mA. O ajuste dos picos foi feito usando-se o programa fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas (para os picos C1s e O1s) e mistas gaussianas/lorentzianas (para os demais picos), subtração do *background* e a rotina de mínimos quadrados (NASCENTE, 2005). As energias de ligação foram referenciadas em relação ao carbono C 1s em 284,8 eV para C 1s de C-C e/ou C-H como referência de energia de ligação (Moulder, (1992)).

As análises por XPS dos catalisadores NiO/Y₂O₃/ZrO₂, antes da reação, foram realizadas com um espectrômetro PHOIBOS150 (SPECS, Alemanha), utilizando a fonte de alimentação de alta voltagem HSA3500, em operação no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, Brasil. O espectrômetro possui uma fonte de luz monocromática Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) e nove canais detectores, multiplicadores de elétrons. A fonte monocromática foi operada a 10 kV e 10 mA, os espectros foram registrados com a energia do analisador em 20 eV. Os espectros foram analisados com o programa CasaXPS, versão 2.2.99. As energias de ligação foram referenciadas em relação ao carbono C 1s em 284,5 eV. A deconvolução dos picos fotoeletrônicos correspondentes aos níveis Ni 2p, Zr 3d, Y 3d, O1s e C1s foram obtidos mediante ajuste com curvas Gaussianas, após subtração do background usando a função Shirley. Cada pico foi analisado quantitativamente dividindo a área integrada abaixo do pico pelo fator de sensibilidade atômica, sendo este fator igual a 1,0 para C1s (energia de ligação de 284,5 eV).

3.3 Ensaios Catalíticos

A linha de reação utilizada para os testes catalíticos é apresentada na Figura 4. Os ensaios catalíticos foram realizados com 100mg de catalisador, em um reator tubular de leito fixo (quartzo), com diâmetro interno de 10 mm, ligado a um cromatógrafo a gás equipado com dois detectores de condutividade térmica (TCD).

Antes do início de cada reação, os catalisadores foram reduzidos a 800°C por 1 h (dado pré-estabelecido pelas análises de RTP), sob fluxo de H₂ puro com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Em seguida, a amostra foi levada à temperatura de reação (750 °C) sob um fluxo de N₂ puro (para remover o excesso de H₂ dentro do reator). A temperatura de reação foi medida e controlada por um termopar inserido próximo ao leito catalítico.

Figura 4 - Linha de reação utilizada para testes catalíticos.

a) Bomba b) Manta evaporadora c) Reator
d) Serpentina e) Trapp de zeólita f) Cromatógrafo.

Os catalisadores foram testados sob duas condições:

Reforma seca de biogás: a proporção molar dos gases de alimentação utilizada foi 1.5CH₄: 1CO₂, para simular os componentes principais de um biogás com uma composição típica (60% de CH₄ e de 40% de CO₂). Os fluxos foram: 43,5 mL.min⁻¹ de CH₄, 29 mL.min⁻¹ de

CO₂ e 34,8 mL.min⁻¹ de N₂, resultando num fluxo total de 107,3 mL.min⁻¹ no interior do reator.

Reforma oxidativa de biogás: nesta reação, que combina reforma seca do metano e oxidação parcial do metano, a alimentação da corrente de entrada foi uma mistura do biogás modelo mais oxigênio (O₂ adicionado como ar sintético, 21% O₂ e 79% N₂) em uma razão molar de 1.5CH₄: 1CO₂: 0,25O₂ correspondendo a um fluxo de 43,5 mL.min⁻¹ de CH₄, 29 mL.min⁻¹ de CO₂ e 7,3mLmin⁻¹ de O₂ (35 mL.min⁻¹ de ar sintético), resultando em um fluxo total de 107,3 mL.min⁻¹ no interior do reator.

Todas as reações foram realizadas a 750°C. Os produtos e os reagentes não convertidos foram analisados em um cromatógrafo a gás (Varian, Modelo CP 3800), em linha com a unidade de teste catalítico, mediante uma válvula de injeção automática. O cromatógrafo contém dois detectores de condutividade térmica e duas colunas empacotadas. Uma coluna é do tipo peneira molecular 13X, que utiliza N₂ como gás de arraste para análise do H₂; e a outra coluna é do tipo Porapak que utiliza He como gás de arraste para a análise dos demais produtos (CH₄, CO₂, CO e N₂). Os resultados coletados foram integrados em tempo real com ajuda de um programa próprio do cromatógrafo.

A taxa de deposição de coque (mmol C.h⁻¹) foi medida como o aumento aparente de massa do catalisador após 6 h de reação. As conversões de CH₄ e CO₂ foram calculadas pela equação 23:

$$R_{\text{conversão}} (\%) = (\text{Mols } R_{\text{entrada do reator}} - \text{Mols } R_{\text{saída do reator}}) / (\text{Mols } R_{\text{entrada do reator}}) \quad (23)$$

Na qual R é o reagente CH₄ ou CO₂.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Caracterização dos catalisadores NiO/MgO/ZrO₂ variando o teor de Mg.

Área Superficial específica – método BET

A Tabela 2 apresenta os valores de área superficial encontrada para os catalisadores. De acordo com a tabela, observa-se que a adição de 4% de MgO não alterou o valor da área superficial, sendo que as áreas superficiais das amostras NiZ e Ni4MZ mantêm-se constantes ($16\text{m}^2\text{g}^{-1}$). Com o aumento do teor de MgO observou-se um aumento gradual no valor da área superficial, sendo o maior valor obtido para a amostra Ni suportada em MgO puro ($36\text{m}^2\text{g}^{-1}$).

Tabela 2– Área superficial dos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂ com variação de Mg.

Calisador	Área BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
NiZ	16
Ni4MZ	16
Ni20MZ	23
Ni40MZ	26
NiM	34

A proximidade dos valores de área superficial entre as amostras NiZ e Ni4MZ pode ser devido à solubilidade do MgO na estrutura do ZrO₂, levando à formação de uma solução sólida do tipo MgO-ZrO₂ na amostra Ni4MZ. De acordo com a literatura (MARTINEZ-LOPEZ, 1990, p. 146; MARCOS; GOUVÊA, 2004, p. 40), a formação da solução sólida MgO-ZrO₂, tem um limite de solubilidade ao redor de 8,6% em mols de MgO, sendo que acima desse teor ocorre a segregação do MgO na superfície da solução sólida. Partículas de MgO segregadas contribuem com o aumento da área superficial, o que explicaria a tendência encontrada nos valores da área superficial das amostras preparadas (Tabela 2).

Difração de Raios X

A Figura 5 apresenta os difratogramas (DRX) dos catalisadores preparados. Nas amostras NiZ e Ni4MZ observam-se picos correspondentes à fase monoclinica do ZrO₂ (JCPDS 83-0944) juntamente com picos referentes à fase tetragonal do ZrO₂ (JCPDS 81-1549). A maior intensidade do pico em $30,2^\circ$, referente à fase tetragonal do ZrO₂, indica a predominância dessa fase nos materiais aqui preparados. Com o aumento do teor de MgO ocorre o desaparecimento dos picos referentes à fase monoclinica do ZrO₂ e os picos da fase tetragonal do ZrO₂ tornaram-se mais largos. A partir do teor de 20% em mol de MgO não se

observa mais a presença da fase monoclínica. Este comportamento é um indicativo de que a adição de Mg^{+2} à estrutura de ZrO_2 estabiliza a fase tetragonal do ZrO_2 , formando a respectiva solução sólida MgO-ZrO_2 , processo que ocorre durante a etapa de calcinação. Como a fase tetragonal da ZrO_2 é estabilizada pela adição de MgO na amostras Ni4MZ e Ni20MZ, pode-se dizer que o ZrO_2 interage principalmente com o MgO .

A Tabela 3 apresenta os valores de parâmetro de rede do ZrO_2 calculados a partir do pico (111) da fase tetragonal. Os dados apresentados nesta tabela mostram que os valores do parâmetro de rede de todas as amostras são menores que o do ZrO_2 puro (5,10 Å) e ainda que ocorre uma diminuição do valor do parâmetro com o aumento do teor de MgO . Isto se deve a uma contração da rede cristalina do ZrO_2 causada provavelmente pela substituição de alguns íons Zr^{4+} por íons Mg^{2+} na rede do ZrO_2 , uma vez que o raio iônico do Mg^{2+} (0,57 Å) é menor do que do Zr^{4+} (0,59 Å) (SHANNON,1976).

Tabela 3 – Tamanho médio do cristalito (D) e parâmetro de rede dos catalisadores NiO- MgO-ZrO_2 com variação de Mg .

Catalisador	Tamanho médio do cristalito D (nm)		Parâmetro de rede (Å)	
	ZrO_2 (111)	NiO (220)	a_{ZrO_2}	a_{NiO}
NiZ	17,5	23,1	5,090	4,15
Ni4MZ	16,2	23,0	5,083	4,16
Ni20MZ	10,8	16,1	5,074	4,17
Ni40MZ	9,9	14,8	5,052	4,18
NiM	-	14	-	4,18

Figure 5 - DRX dos óxidos dos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂ com variação do teor de Mg. Difratomogramas ampliados entre os ângulos 40°-45°(a); Difratomogramas ampliados entre os ângulos 28°-32° (b): fase tetragonal do ZrO₂(T), fase monoclinica do ZrO₂ (M), Solução sólida NiO-MgO: NiO.

Além disso, de acordo com a literatura, a solubilização do Mg^{+2} na rede cristalina de ZrO_2 também leva à geração de vacâncias de oxigênios, as quais são originadas para compensar a diferença do estado de oxidação entre Zr^{+4} e Mg^{+2} , mantendo assim a eletro-neutralidade da rede (CHANDRA et al., 2000; SUPAPORN et al., 2008).

A estimativa do tamanho do cristalito foi feita pela equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1974) e os valores calculados são apresentados na Tabela 3. O cálculo foi feito usando o pico de maior intensidade (111) da fase tetragonal do ZrO_2 obtido a partir dos difratogramas. De acordo com os valores obtidos, tem-se que com o aumento do teor de MgO ocorre uma diminuição no tamanho do cristalito de ZrO_2 , possivelmente devido à contração da rede cristalina do ZrO_2 como resultado da solução sólida MgO-ZrO_2 .

A Figura 5c apresenta também os picos de difração atribuídos ao NiO na fase cúbica (JCPDS 78-0643). Na amostra NiZ , o NiO e o ZrO_2 encontram-se em fases separadas (não houve deslocamento do pico principal nem da zircônia e nem do NiO), indicando uma interação muito fraca entre estes dois óxidos. A amostra NiZ apresenta o pico principal referente ao NiO em $(43,45^\circ)$. Com a adição do MgO , as amostras apresentam o pico principal do NiO deslocado para menores ângulos, sendo que esse deslocamento ocorre à medida que o teor de MgO aumenta. Nas amostras com adição de MgO observam-se picos em $2\Theta = 37,26^\circ$; $43,30^\circ$; $62,9^\circ$, os quais podem ser atribuídos à formação da solução sólida NiO-MgO , o qual é evidenciada pelo deslocamento progressivo do pico principal do NiO (Figura 5c).

A formação da solução sólida NiO-MgO também pode ser evidenciada pelo aumento do parâmetro de rede do NiO (Tabela 3); o aumento do parâmetro de rede pode ser explicado pelo fato do raio iônico do Mg^{2+} ($0,57\text{\AA}$) ser maior que do Ni^{2+} ($0,55\text{\AA}$) (SHANNON, 1976; CHOUDHARY; MAMMAN, 2000; HANG; RUCKENSTEIN, 1997), o que sugere a inserção dos cátions Mg^{2+} na rede cristalina do NiO (estrutura cúbica). O parâmetro de rede do NiO aumentou com o aumento do teor de MgO na mistura. A formação da solução sólida é possível devido aos dois óxidos possuírem estrutura cúbica de face centrada (FCC) com valores de parâmetro de rede próximos ($4,19\text{\AA}$ e $4,21\text{\AA}$ para o NiO e o MgO , respectivamente), comprimentos de ligação muito semelhante ($2,10\text{\AA}$ e $2,11\text{\AA}$ para NiO e MgO , respectivamente) e cargas iônicas idênticas. Este comportamento é similar a outros trabalhos encontrados na literatura (CHOUDHARY et al., 2000; HANG; RUCKENSTEIN, 1996).

A espectroscopia de fotoelétrons excitados (XPS) foi utilizada para obter informações sobre o estado de valência dos elementos constituintes do catalisador assim como a composição atômica na superfície; estes resultados encontram-se resumidos nas Tabelas 4-5. De acordo com resultados da Energia de Ligação apresentados na Tabela 4 (Binding Energies: BE em eV), a mudança do número de coordenação dos átomos de Zr (da estrutura cristalina monoclinica para a tetragonal) é confirmada pela mudança dos valores de BE do Zr no nível $3d_{5/2}$ nas amostras que contêm MgO em comparação com o valor do Zr encontrado na amostra NiZ. Neste contexto tem-se que a BE para $Zr3d_{5/2}$ na amostra NiZ possui o valor de 182 eV, o qual é muito próximo do valor teórico para o $Zr3d_{5/2}$ no ZrO_2 puro na fase monoclinica (182,1 eV) (DAMYNOVA et al., 2008). Com a adição de MgO (amostras Ni4MZ, Ni20MZ e Ni40MZ) observa-se a diminuição no valor de BE. Esta diminuição pode ser interpretada em termos de transferência de elétrons do íon Mg^{2+} para o íon Zr^{4+} , pois quando o teor de MgO foi aumentado a BE do MgO aumentou progressivamente (de 48,5 eV no Ni4MZ para 49,7 eV no Ni40MZ) indicando que o aumento de MgO aumentou as interações entre estes dois óxidos. Estas transferências de elétrons podem ser consequência da formação da solução sólida $MgO-ZrO_2$, o que concorda com o encontrado nas análises DRX, discutido anteriormente.

Tabela 4 – Energias de ligação (BE, eV) dos picos principais dos espectros XPS dos elementos presentes nos catalisadores NiO-MgO- ZrO_2 .

Catalisador	Energias de ligação (BE, eV)		
	Zr $3d_{5/2}$	Ni $2p_{3/2}$	Mg 2p
NiZ	182,0	855,1	-
Ni4MZ	181,7	854,6	48,5
Ni20MZ	181,9	855,0	49,6
Ni40MZ	181,9	854,8	49,7
NiM	-	855,3	49,6

Segundo a literatura (PAVIZOTTO et al., 2007; SRINIVAS et al., 2003), o valor de BE para o nível Ni 2p_{3/2} do Ni²⁺ no NiO puro é 855 eV. Este valor é muito próximo a BE do Ni²⁺ na amostra NiZ, o que significa que a adição de ZrO₂ não afetou o ambiente químico do Ni neste catalisador, levando à interações muito fracas entre NiO e ZrO₂.

Na amostra NiM, a BE para o nível Ni 2p_{3/2} (855,3 eV) é maior do que o valor do Ni 2p_{3/2} no NiO puro (855 eV), enquanto que o valor da BE para Mg 2p (49,6 eV) é menor do que no MgO puro (50,5 eV), estes valores indicam que houve uma transferência de elétrons de Ni para Mg. Esta transferência de elétrons fortaleceu a interação entre estes óxidos, o que pode ser consequência da formação da respectiva solução sólida (RUCKENSTEIN; HANG, 1999). Similarmente, nas amostras Ni4YZ, Ni20YZ e Ni40YZ, os valor da BE do Mg 2p é menor do que o BE do Mg 2p no MgO puro (50,5 eV), sugerindo uma transferência de elétrons de Ni para Mg devido à formação da solução sólida NiO-MgO nestes catalisadores, como sugerido pelas análises DRX.

A variação não uniforme dos valores da BE para o Ni 2p_{3/2} nas amostras Ni4MZ, Ni20MZ e Ni40MZ, pode ser resultado de diferentes interações entre as espécies NiO e ZrO, NiO e MgO, as quais podem ter sido favorecidas devido ao método de polimerização empregado na preparação.

Os valores das razões atômicas do magnésio, níquel e zircônio na superfície dos catalisadores (estimados mediante as análises de XPS) e os valores das razões atômicas destes átomos no *bulk* (estimados por EDX) do catalisador são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Razões atômicas na superfície e no *bulk* dos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂ com variação de Mg.

Catalisador	Razões atômicas no <i>bulk</i> (EDX) at% *			Razões atômicas XPS (%)		
	Mg	Ni	Zr	Mg	Ni	Zr
NiZ	-	39,7(34)	60,3(66)	-	25	75
Ni4MZ	1,2(2)	34,4(34)	64,4(64)	9	16	76
Ni20MZ	5,4(11)	34,8(32)	59,8(57)	16	14	70
Ni40MZ	10,0(20)	31,4(30)	58,6(50)	32	12	56
NiM	85,6(85)	14,4(15)	-	90	10	-

* Os valores teóricos das razões atômicas (%) se encontram entre parêntesis

Os valores teóricos calculados para o *bulk* são bem próximos àqueles valores obtidos pelas análises EDX. De acordo com a Tabela 5, observa-se um enriquecimento de Mg na superfície com o aumento da carga do MgO. Nas amostras Ni4MZ, Ni20MZ e Ni40MZ, a concentração superficial dos átomos de zircônio e níquel diminuíram com o aumento da carga de Mg. A concentração atômica do níquel na superfície diminuiu inversamente proporcional ao aumento do teor de magnésio. Estas tendências são as mesmas tendências encontradas para as razões atômicas no *bulk* obtidas pelas análises por EDX de cada catalisador (Tabela 5).

Comparando os valores de concentração atômica de Ni, tanto do *bulk*, como da superfície, se observa que as concentrações do níquel são menores na superfície. Este efeito pode ter ocorrido em função da formação da solução sólida, NiO-MgO, formada em cada catalisador que contém MgO (as diferenças são mais notórias nestes catalisadores), o qual favoreceu o transporte de átomos de níquel para o *bulk* do material. Nota-se que a amostra NiM possui uma quantidade de níquel na superfície muito próxima do valor encontrado no *bulk* (Tabela 5), em comparação com as outras amostras, isto indica que nesta amostra o níquel encontra-se homogeneamente distribuído em toda a amostra; possivelmente devido à formação da solução sólida NiO-MgO.

Redução a temperatura programada (RTP)

A Figura 6 apresenta os perfis de RTP dos catalisadores e a Tabela 6 apresenta os valores de consumo de hidrogênio estimados.

Os suportes catalíticos do tipo MgO-ZrO₂, correspondentes às amostras 4MZ, 20MZ, 40MZ, não apresentaram uma redução significativa na faixa de temperatura analisada (< 3% de redução da massa total). Para as amostras contendo níquel, os picos dos perfis RTP dos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂ foram atribuídos à redução do NiO ($\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$).

Na Figura 6 se observa a presença de duas áreas demarcadas, as quais correspondem a dois picos de redução, um de baixa temperatura e o outro de alta temperatura, nomeados pico I e II. A presença desses dois picos indica a existência de dois tipos diferentes de espécies NiO na superfície do material, sendo estas: espécies de NiO em fraca interação (pico em baixa temperatura) e espécies de NiO em forte interação (pico em alta temperatura) com o suporte catalítico. De acordo com a Figura 6, a amostra NiZ apresenta o pico I mais intenso em comparação com os seus correspondentes nas demais amostras. Isto indica mais espécies de NiO em fraca interação com o suporte ZrO₂, o que explica a alta reducibilidade dessa amostra (97% de redução de acordo com a Tabela 6). Isto é consistente com os resultados encontrados

nas análises de DRX, onde a adição de NiO ao ZrO₂ não estabilizou a fase tetragonal do ZrO₂, sugerindo uma baixa afinidade entre esses óxidos

Figura 6 - Perfis H₂-RTP dos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂ com variação de Mg.

Tabela 6 – Áreas integradas dos picos RTP dos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂ com variação de Mg expressas em mols de H₂.

Catalisador	H ₂ consumido (mol x 10 ⁶)			Redução (%)
	I	II	Total	
NiZ	300	14	314	97
Ni4MZ	220	60	280	87
Ni20MZ	120	100	220	69
Ni40MZ	120	70	190	58
NiM	49	-	49	15

Por outro lado, quando se adiciona MgO à mistura NiO/ZrO₂, observa-se nos perfis das amostras Ni4MZ, Ni20MZ e Ni40MZ um contínuo decréscimo na intensidade dos picos de redução em baixa temperatura (pico I) enquanto que os picos de redução II tornam-se mais

notórios. Além disso, observa-se um deslocamento de ambos os picos para temperaturas mais elevadas, mais uma vez indicando a formação de uma solução sólida NiO-MgO, a qual apresenta alta estabilidade térmica sendo necessárias altas temperaturas para sua redução, o que explica a baixa porcentagem de redução do NiO na amostra NiM, quando comparada com as demais (HANG; RUCKENSTEIN, 1997).

A substituição de espécies Mg^{2+} na estrutura do ZrO_2 , gera vacâncias de oxigênio, as quais podem facilitar a redução do NiO no catalisador. As vacâncias podem interagir fortemente com os átomos de oxigênio terminais dos clusters de NiO, localizados nas vizinhanças destas vacâncias, enfraquecendo assim a ligação Ni-O, ou ainda podem enfraquecer as ligações das moléculas de H_2 (H-H) facilitando sua reação com os clusters de NiO superficiais, produzindo moléculas de H_2O e de Ni^0 em ambos os casos (DOW; HUANG, 1996a; DOW; HUANG, 1996b). Estudos anteriores (HANG; RUCKENSTEIN, 1997; BELLIDO *et al.*, 2009) afirmam que tanto as vacâncias de oxigênio (do suporte catalítico) quanto a formação da solução sólida NiO-MgO influenciam na redução do NiO na superfície do catalisador. As vacâncias de oxigênio facilitam a redução do NiO a menores temperaturas, enquanto que a solução sólida NiO-MgO dificulta a redução do NiO. Neste contexto, segundo os perfis RTP dos catalisadores NiO-MgO- ZrO_2 (do presente trabalho) a redução é influenciada principalmente pela solução sólida NiO-MgO formada em cada catalisador que contém MgO, diminuindo assim, a porcentagem de redução do catalisador (Tabela 6) e deslocando os picos de redução para maiores temperaturas (Figura 6).

4.1.2 Caracterização dos catalisadores NiO/MgO/ ZrO_2 com variação do teor de Ni

Difração de Raios X e Área Superficial específica – método BET

A Figura 7 apresenta os difratogramas de DRX dos catalisadores antes da reação. Nesta figura a estabilização da fase tetragonal da zircônia é devida à formação da solução sólida MgO- ZrO_2 no suporte. Como era esperado, altos teores de níquel levaram ao aparecimento de picos de NiO (FCC) de maior intensidade. O tamanho médio dos cristalitos do ZrO_2 e do NiO foram calculadas pela equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1974), e os resultados são apresentados na Tabela 7. Estes valores indicam que maiores teores de níquel levaram à formação de cristalitos maiores de NiO e ao decréscimo no tamanho do cristalito de ZrO_2 .

Figura 7– Padrões DRX dos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂ com diferentes teores de níquel, antes da reação (o: fase tetragonal do ZrO₂, +: fase cúbica do NiO).

Tabela 7– Propriedades texturais dos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂ com diferentes teores de níquel e resultados obtidos por RTP.

Catalisador	Tamanho médio do cristalito		Área superficial (m ² . g ⁻¹)	% Redução (RTP)
	<i>D</i> (nm)			
	ZrO ₂ (111)	NiO (220)		
20MZ	5	-	49	-
10Ni20MZ	10	11	26	34
20Ni20MZ	11	16	23	65
40Ni20MZ	8	18	15	82

Considerando os valores de área superficial apresentados na Tabela 7, o suporte catalítico MgO-ZrO₂ possui maior valor de área superficial do que os respectivos catalisadores. O aumento no teor de níquel nos catalisadores levou a um decréscimo na área superficial do catalisador. Neste contexto, a amostra 40Ni20MZ, a qual possui a maior quantidade de níquel, foi a que apresentou o menor valor de área superficial (15 m²g⁻¹), o que pode ser devido a presença de cristalitos de óxido de níquel de maior tamanho (ver Tabela 7) e que podem bloquear mais efetivamente os poros do catalisador, causando a diminuição da

área superficial. Resultados similares foram encontrados por Nguyen et al. (2008) no estudo de catalisadores de Ni/ZrO₂.

De acordo com a Tabela 7, nota-se que existe uma relação inversa entre o tamanho do cristalito e a área superficial dos catalisadores, pois as amostras 20MZ e 10Ni20MZ, que possuem pequenos tamanhos de cristalito de ZrO₂ possuem os maiores valores de área superficial. Outra importante observação é que o aumento dos cristalitos do NiO parece influenciar no tamanho dos cristalitos do ZrO₂, pois o tamanho dos cristalitos do ZrO₂ diminuem a medida em que o teor de níquel aumenta nas amostras (40Ni20MZ).

Redução a temperatura programada (RTP)

Os perfis RTP dos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂ com vários teores de níquel (10-40%) são apresentados na Figura 8. Considerando que o Ni²⁺ é reduzido a Ni⁰ (NiO+H₂→Ni+H₂O) sem outros estados de oxidação intermediários, os picos de consumo de hidrogênio foram atribuídos à redução das espécies de NiO em diferentes interações com o suporte catalítico (MOLINA; PONCELET, 1998; DONG *et al.*, 2002).

Figure 8 - Perfis RTP dos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂ com diferentes teores de níquel.

De acordo com a Figura 8, o suporte catalítico MgO-ZrO₂, representado pela amostra 20MZ, não apresentou uma redução significativa na faixa de temperatura analisada (<3% de redução); isto deve-se à forte interação da solução sólida formada que não permite que os

oxigênios superficiais sejam removidos facilmente pelo H_2 . De acordo com a literatura (MALET et al., 1997, p. 139), o pico de redução do NiO (puro) ocorre em torno de $380^\circ C$. Neste trabalho, este pico foi observado em temperaturas maiores, o que ocorre devido à forte interação entre o NiO e o MgO do suporte MgO-ZrO₂. De forma geral, na Figura 8 os picos em baixas temperaturas (α_1 e α) são atribuídos à redução de espécies de NiO em fraca interação com o suporte; já a redução das espécies de NiO em forte interação (α_2) encontra-se em temperaturas relativamente mais elevadas. Essas últimas envolvem as espécies de NiO no bulk do catalisador, assim como espécies NiO mais dispersas na superfície que são mais difíceis de reduzir.

No perfil de RTP da amostra 10Ni20MZ (Figura 8) observam-se três picos: α_1 (em $430^\circ C$), α (em $550^\circ C$) e α_2 (em $680^\circ C$), que correspondem as espécies de NiO com diferentes interações com o suporte. Observa-se que nessa amostra, 10Ni20MZ, os picos α e α_2 são muito próximos um do outro e a intensidade de α_2 é maior que α . Com o aumento do teor de níquel (amostra 20Ni20MZ) observa-se uma melhor separação entre os picos α e α_2 , e observa-se ainda um deslocamento do pico α para menor temperatura ($500^\circ C$) sendo que o pico α_2 permaneceu em $680^\circ C$. Observa-se ainda uma inversão nas intensidades dos picos α e α_2 , sendo nesse caso α maior α_2 e indicando um aumento das espécies de NiO em menor interação com o suporte.

Com o aumento do teor de níquel para 40%, amostra 40Ni20MZ, o pico α se deslocou para temperatura ainda menor ($450^\circ C$) e paralelamente observou-se que com o aumento no teor de teor de níquel para 40% a intensidade do pico α aumentou ainda mais em relação a α_2 , o máximo do pico α se deslocou novamente para menores temperaturas $450^\circ C$. Paralelamente, nota-se que o consumo de hidrogênio neste pico aumentou consideravelmente, indicando um aumento na quantidade de partículas de NiO superficiais, em menor interação com o suporte e que leva a uma menor dispersão do Ni⁰ na superfície do catalisador durante o processo de redução.

A área do pico α_2 nas amostras 10Ni20MZ, 20Ni20MZ e 40Ni20MZ aumentou com o aumento do teor de níquel em todos os casos, e isto sugere que o aumento do teor de níquel favoreceu a quantidade de espécies de NiO fortemente interagidas com o suporte catalítico e que estas espécies encontram-se sempre em ambientes químicos muito similares. Além disso, nota-se que este pico permaneceu na mesma temperatura ($680^\circ C$) para todas as amostras. O pico α_1 desapareceu nos catalisadores com alto teor de níquel (20% e 40%Ni), provavelmente devido à maior formação de espécies de NiO referentes aos picos α e α_2 presentes. As vacâncias de oxigênio produzidas pela solução sólida MgO-ZrO₂ parecem estar envolvidas

no processo de redução das espécies de NiO na superfície, como encontrado em outros trabalhos (BELLIDO, ASSAF, 2009; DOW, HUANG, 1996; YOUN *et al.* 2010) para soluções sólidas baseadas em zircônia (MO_x-ZrO₂; onde M=Ca, Mg ou Y).

Segundo a literatura as vacâncias de oxigênio podem interagir fortemente com os átomos de oxigênio terminais dos clusters de NiO e enfraquecer as ligações Ni-O, além de poderem polarizar as moléculas de H₂ (H⁻...H⁺) para reagir mais facilmente com os oxigênios terminais dos clusters de NiO (DOW; HUANG, 1996). Desta forma, é possível que as vacâncias de oxigênios tenham facilitado a redução das espécies de NiO superficiais, pois os picos α deslocaram-se para menores temperaturas em maiores teores de níquel. As espécies α_2 parecem não ser afetadas pelas vacâncias de oxigênio, pois não sofreram deslocamento para menores temperaturas. A presença de vacâncias de oxigênio também podem ter um efeito positivo na remoção do carbono depositado em reações de reforma de hidrocarbonetos devido à mobilidade de oxigênios na estrutura da solução sólida tetragonal do MgO-ZrO₂. Esse efeito será discutido em seção correspondente aos testes catalíticos.

Na Tabela 7 são apresentadas as porcentagens de redução do óxido de níquel nos catalisadores. Observa-se que a porcentagem de redução aumenta com o teor do níquel no catalisador, sugerindo que em baixos teores de Ni (10Ni20MZ e 20Ni20MZ) as partículas de NiO interagem mais fortemente com o suporte, possivelmente devido à formação da solução sólida NiO-MgO (como já foi observado nas análises de DRX e XPS dos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂ com diferentes teores de MgO).

Difração de Raios X – in situ

Os resultados das análises de DRX *in situ* se encontram na Figura 9 e o tamanho médio dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1974) é apresentado na Tabela 8. De acordo com a Figura 9, os cristalitos de NiO das amostras 20Ni20MZ e 40Ni20MZ foram reduzidos quase completamente na temperatura de 800°C, como foi previamente encontrado na análise RTP (ver Figura 8). Os difratogramas dos catalisadores nas condições de reação indicam que não houve oxidação do Ni⁰ durante o tempo de reação exposto (ver a seção correspondente a parte experimental). Além disso, observa-se um aumento no tamanho dos cristalitos de Ni⁰ nas condições de reação e este aumento é maior na amostra 40Ni20MZ (Tabela 8). Portanto, parece que as condições de reação favoreceram a aglomeração de cristalitos de Ni⁰ na superfície do suporte.

É conhecido que as moléculas de CH_4 podem reduzir algumas espécies de NiO da superfície do catalisador durante a reação de reforma de metano e gerar mais centros ativos (RUCKENSTEIN; HANG, 1999). Possivelmente este fato, juntamente com a alta temperatura utilizada na reação, pode ter influenciado o aumento do tamanho dos cristalitos de Ni^0 na superfície do catalisador.

Nos difratogramas de DRX dos catalisadores nas condições de redução e de reação apresentados na Figura 9 (20Ni20MZ e 40Ni20MZ), observa-se a aparecimento de novos picos, que podem ser atribuídos à formação do óxido de níquel de zircônio (Zr_3NiO : JCPDS 81-0610), indicando que estas condições favoreceram fortes interações entre o Ni^0 e o ZrO_2 levando à formação do óxido de níquel zircônio.

Resultados similares foram encontrados por Chandra et al. (2000, p. 203), no qual altos teores de Ni (20% e 40% em massa total) no catalisador NiO/ZrO_2 , estabilizaram a fase tetragonal da zircônia em temperaturas de calcinação acima de 700°C . Yamasaki et al. (2006, p. 28) e Li et al. (2003, p. 112) também relataram a formação de soluções sólidas $\text{NiO}-\text{ZrO}_2$ em condições extremas de temperatura.

A formação desta solução sólida é devida ao alto teor de níquel nos catalisadores e às condições extremas de temperatura e atmosfera redutora de H_2 . Em princípio, o tamanho do cristalito do ZrO_2 de 21nm e 14nm (nas condições de redução) e de 33nm e 19nm (nas condições de reação) para os catalisadores 20Ni20MZ e 40Ni20MZ, respectivamente, favoreceu as reações superficiais e a difusão dos átomos de Ni^0 na rede cristalina do ZrO_2 , o que levou à formação da espécie Zr_3NiO .

Tabela 8 - Tamanho médio dos cristalitos obtidos pelo DRX *in situ* dos catalisadores $\text{NiO}-\text{MgO}-\text{ZrO}_2$ com diferentes teores de níquel.

Catalisador	Tamanho médio do cristalito	
	<i>D</i> (nm)	
	ZrO_2 (111)	Ni^0 (111)
20Ni20MZ ($800^\circ\text{C}+\text{H}_2$)	21	22
20Ni20MZ ($750^\circ\text{C}+\text{reação}$)	33	33
40Ni20MZ ($800^\circ\text{C}+\text{H}_2$)	14	30
40Ni20MZ ($750^\circ\text{C}+\text{reação}$)	19	60

Figura 9- DRX *in situ* dos catalisadores 20Ni20MZ e 40Ni20MZ (o: Fase tetragonal da ZrO_2 ; + fase cúbica do NiO; x: fase cúbica de Ni; ■: óxido de níquel-zircônio).

4.1.3 Caracterização dos catalisadores $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ com variação do teor de Y.

Difração de Raios X e Área Superficial específica – método BET

A Figura 10 apresenta os difratogramas dos catalisadores na forma óxida (antes da reação). Os valores do parâmetro de rede para ZrO_2 e NiO calculados a partir dos seus respectivos picos principais encontram-se na Tabela 9. Os valores de área superficial

específica mostram uma diminuição da área superficial conforme o teor ítrio foi aumentando (a amostra com 4% ítrio apresentou o maior valor de área superficial); isto pode ser devido a que altos teores de ítrio favoreceram a formação de cristais de ZrO_2 de menor tamanho (9,8nm para Ni40YZ, Tabela 9); assim os pequenos cristais de ZrO_2 poderiam estar obstruindo os poros da superfície do catalisador, levando a baixos valores de área superficial.

A Figura 10a mostra que o catalisador NiZ apresenta as duas fases da zircônia: tetragonal e monoclinica, porém os picos da fase monoclinica (JCPDS 83-0944) desaparecem com adição de Y_2O_3 , como pode ser visto nos difratogramas das amostras Ni4YZ, Ni20YZ e Ni40YZ. A Figura 10b apresenta em destaque a região de um dos picos referentes ao NiO e pode-se observar o deslocamento desse pico para menores ângulos de Bragg a medida que a carga de Y_2O_3 é aumentada nas amostras. Este efeito ocorre devido à difusão dos íons Y^{3+} (raio iônico Y^{3+} 0,93Å) na rede cristalina do NiO (raio iônico Ni^{2+} 0,78 Å), causando assim a expansão do parâmetro de rede do NiO (Tabela 9) devido à formação da solução sólida NiO- Y_2O_3 (YIN et al., 2007; WANG et al., 2008). A formação da solução sólida nesse caso é possível devido a ambos os óxidos (NiO e Y_2O_3) possuírem estrutura do tipo cúbica de face centrada (FCC) e raios iônicos adequados (WANG et al., 2008).

A Figura 10c apresenta em destaque a região do pico principal da fase tetragonal do ZrO_2 , juntamente com picos da fase monoclinica. Conforme já dito, os picos da fase monoclinica desaparecem com adição de Y_2O_3 e este efeito se deve ao fato de a adição de Y_2O_3 ao sistema NiO/ ZrO_2 estabilizar a fase tetragonal do ZrO_2 na temperatura ambiente, formando a solução sólida Y_2O_3 - ZrO_2 , conforme visto pelo deslocamento do pico em $30,34^\circ$ (BELLIDO; ASSAF, 2009; HIROKI et al., 2003). Estes resultados sugerem que íons Y^{3+} dissolveram-se na rede cristalina do ZrO_2 , substituindo alguns íons Zr^{4+} na estrutura. Este fato é consistente com a expansão do parâmetro de rede do ZrO_2 , conforme apresentado na Tabela 9, o que sugere que os íons Y^{3+} de maior raio iônico (0,93 Å) entraram na rede cristalina da ZrO_2 (raio iônico do Zr^{4+} = 0,84 Å).

Figura 10 - DRX dos catalisadores NiO-Y₂O₃-ZrO₂ (antes da reação): (a) superposição dos difratogramas, (b) ampliação entre ângulos de Bragg de 62° a 64°, (c) ampliação entre ângulos de Bragg de 27° a 33°, (d) ampliação entre ângulos de Bragg de 40° a 48° dos catalisadores reduzidos em H₂ a 800 °C (T: fase tetragonal da ZrO₂; M: fase monoclinica da ZrO₂; NiO, Ni°).

Tabela 9- Propriedades físico-químicas dos catalisadores NiO-Y₂O₃-ZrO₂ com variação de Y.

Catalisador	Tamanho médio do cristalito: <i>d</i> (nm)		Parâmetro de rede (Å)		Area BET (m ² g ⁻¹)	<i>D</i> (nm) Ni°	<i>D_M</i>
	ZrO ₂ (111)	NiO (220)	<i>a</i> ZrO ₂	<i>a</i> NiO			
NiZ**	17,5	23,1	5,09	4,16	16	36,8	2,8
Ni4YZ	16,4	20,4	5,11	4,17	26	23,4	4,3
Ni20YZ	11,2	17,3	5,16	4,18	17	33,6	3,0
Ni40YZ	9,8	15,0	5,26	4,18	12	30,9	3,3
NiY	-	14,7	-	4,18	10	21,8	4,6

Essa expansão do parâmetro de rede pode ser visualizada pelo deslocamento contínuo do pico principal (111) da fase tetragonal do ZrO_2 para menores ângulos de Bragg, conforme apresentado na Figura 10c (YIN et al., 2007; WANG et al., 2008). Nota-se também que o pico atribuído à fase tetragonal do ZrO_2 (Fig. 10c) torna-se mais largo, com o aumento do teor de Y_2O_3 , indicando uma diminuição no tamanho dos cristalitos, como visto na Tabela 9. Além disso, devido à diferença de cargas entre Zr^{4+} e Y^{3+} , a substituição parcial de zircônio por ítrio na rede do ZrO_2 leva à geração de vacâncias de oxigênio para compensar essa diferença de carga, as quais podem influenciar as propriedades catalíticas desses materiais.

Os difratogramas obtidos por difração de raios X *in situ* dos catalisadores nas condições de redução com H_2 a 800 °C, são mostrados na Figura 10d. Nesta figura, pode-se ver em destaque o pico principal referente ao Ni^0 de cada catalisador, o qual foi utilizado para calcular o tamanho do cristalito (D , nm) através da equação de Scherrer. Os valores do tamanho do cristalito de Ni^0 dos materiais são apresentados na Tabela 9 (KLUG, 1974).

Para estimar a dispersão do metal (D_M) da fase ativa do catalisador, alguns autores (CHIEN; CHIANG, 1990; BARTHOLOMEW; PANNELL, 1980; JONES; BARTHOLOMEW, 1988; ZHANG et al., 2008) empregaram a seguinte equação, válida para uma população de partículas esféricas do metal: $D_M = 6 \times 10^7 (V_M/A_M) \cdot (1/D)$; que no caso das partículas de Ni^0 a equação resulta em: $D_M = 101/(D)$, onde (D) é o tamanho médio do cristalito de Ni^0 , expresso em nm, e a constante (101) é calculada levando em conta que o volume do níquel atômico (V_M) é $1,10 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$; e a área do níquel atômico (A_M) é $6,50 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Estudos reportados por diversos autores (CHIEN; CHIANG, 1990; SEPULVEDA; FIGOLI, 1993; FAGHERAZZI *et al.*, 1995; BONIVARDI; BALTANAS, 1992; XU *et al.*, 2005; HUSSAIN, 1995; VENEZIA, 2003) demonstram que os valores de dispersão metálica obtido por meio das técnicas de quimissorção (quimissorção de H_2 ou CO) possuem uma boa concordância com as estimativas feitas por análise de DRX. Nas estimativas por DRX dos referidos trabalhos, D da fase metálica foi calculado pela equação de Scherrer (KLUG, 1974) a partir dos padrões de DRX dos catalisadores reduzidos.

As estimativas de D_M feitas a partir do DRX *in situ* nas condições de redução dos catalisadores $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ encontram-se na Tabela 9. De acordo com estes valores, os catalisadores Ni_4YZ e NiY atingiram uma maior dispersão metálica, sugerindo que a adição de Y_2O_3 no sistema NiO/ZrO_2 não proporcionou uma tendência definida na dispersão do Ni^0 . Este resultado influencia diretamente no desempenho catalítico dos materiais sintetizados, como será discutido na seção correspondente aos testes catalíticos.

A espectroscopia de fotoelétrons (XPS) foi utilizada para obter informações a respeito do estado de valência dos elementos presentes na superfície dos materiais. Com esta técnica também foi obtida a composição atômica na superfície. O valor da energia de ligação (*binding energy*: BE) de um determinado átomo é influenciado pelo grau de polarização entre ele e seus vizinhos na superfície do material. Isto é de muita importância no caso do Zr^{4+} na presença de Y^{3+} e Ni^{2+} no catalisador, pois com o aumento do teor de Y_2O_3 de 4% para 40 mol% há um aumento no número de vacâncias de oxigênio na estrutura do ZrO_2 , o que resulta na mudança do número de átomos de oxigênio ao redor do átomo de Zr (PARMIGIANI et al., 1993). Neste sentido, a mudança do número de coordenação dos átomos de Zr nos catalisadores com diversos teores de Y_2O_3 é confirmada pela alteração das BE de Zr 3d_{5/2} nestas amostras (Tabela 10) e esta mudança está diretamente relacionada com a estabilização da fase tetragonal do ZrO_2 (DAMYNOVA et al., 2008).

Tabela 10 – Energias de ligação (eV) dos picos principais do Ni, Zr e Y obtidos por XPS dos catalisadores NiO- Y_2O_3 - ZrO_2 com variação de Y.

Catalisador	Energias de ligação (eV)		
	Ni 2p ₃	Zr 3d _{5/2}	Y 3d _{5/2}
NiY	854,9	-	155,9
			156,4
Ni40YZ	854,6	181,6	156,8
Ni20YZ	854,8	181,8	156,9
Ni4YZ	854,8	181,8	157,1
NiZ	855,0	182,0	-

O valor de BE de 182 eV para Zr 3d_{5/2} na amostra NiZ indica que o zircônio se encontra como ZrO_2 puro, inferindo que a mistura de NiO e ZrO_2 não modificou o ambiente químico do Zr^{4+} (DAMYNOVA et al., 2008). Este valor de BE diminuiu ligeiramente nas amostras Ni4YZ, Ni20YZ e Ni40YZ, mostrando que houve uma transferência de elétrons de Y^{3+} para Zr^{4+} , aumentando a interação entre estes cátions como resultado da formação da

respectiva solução sólida, como sugerida pelas análises de DRX. Os valores de BE para Y 3d_{5/2} nas amostras Ni4YZ, Ni20YZ e Ni40YZ, estão um pouco acima do valor teórico para Y⁺³ (156 eV (CRACIUN et al., 1999)) no Y₂O₃ puro, e esse valor aumenta a medida em que o teor de ZrO₂ aumenta nas amostras, indicando a presença da solução sólida Y₂O₃-ZrO₂, com a transferência de elétrons do Y⁺³ → Zr⁴⁺, em concordância com os valores de BE encontrados para Zr 3d_{5/2}.

Parmigiani et al.,(1993, p. 4) estudaram a solução sólida Y₂O₃-ZrO₂ e encontraram que, quando o teor de Y₂O₃ varia entre 12% e 24mol%, a BE do Zr 3d_{5/2} não varia, independentemente da quantidade de Y₂O₃ na mistura. No entanto, nos resultados apresentados na Tabela 10, verifica-se que este valor é afetado por teores maiores de Y₂O₃ na mistura, como pode ser visto nos valores do Zr3d_{5/2} na amostra Ni40YZ (40% Y₂O₃).

O pico de elevada intensidade em 155,9 eV apresenta um pequeno ombro em 156,4 eV no perfil de XPS (não apresentado) da amostra NiY (Tabela 10), a qual contém somente NiO e Y₂O₃. A presença desse ombro indica a presença de ítrio em dois ambientes químicos diferentes: Y⁺³ no Y₂O₃ e Y⁺³ na solução sólida NiO-Y₂O₃. A presença destes componentes (óxido e solução sólida) foi observada anteriormente pela análise de DRX da amostra NiY.

O valor teórico da BE do Ni 2p_{3/2} para Ni⁺², no NiO puro, é 855 eV (SRINIVAS et al., 2003). O valor da BE observado para o Ni⁺² na amostra NiZ foi muito próximo deste valor, sugerindo que só houve interações fracas entre NiO e ZrO₂. A ligeira diminuição da BE do Ni2p_{3/2} nas amostras NiY, Ni4YZ, Ni20YZ e Ni40YZ pode ser interpretada em termos de transferência de elétrons de Y⁺³ para Ni⁺² como resultado da formação da solução sólida NiO-Y₂O₃, como sugerido anteriormente nas análises de DRX.

Tabela 11– Composição atômica na superfície (XPS) e nos *bulk* (EDX) dos catalisadores NiO-Y₂O₃-ZrO₂, com variação de Y.

Catalisador	%Atômica na superfície (XPS)			%Atômica no bulk (EDX)*		
	Zr/ (Zr + Ni + Y)	Ni / (Zr + Ni + Y)	Y/ (Zr + Ni + Y)	Zr/ (Zr + Ni + Y)	Ni / (Zr + Ni + Y)	Y/ (Zr + Ni + Y)
NiY	-	6,1	93,9	-	33,7(32,5)	66,3(67,5)
Ni40YZ	53,4	21,5	25,1	36,1(36,9)	34,5(33,6)	29,4(29,5)
Ni20YZ	64,4	19,8	15,8	44,9(47,2)	33,3(33,9)	21,8(18,9)
Ni4YZ	88,3	9,1	2,5	57,8(60,9)	36,9(34,3)	5,3(4,9)
NiZ	85,8	14,2	-	60,3(65,6)	39,7(34,4)	-

* Os valores teóricos da composição atômica se encontram entre parêntesis.

As concentrações atômicas de Ni, Y e Zr na superfície dos catalisadores NiO-Y₂O₃-ZrO₂ foram calculadas a partir das áreas dos picos do espectro de XPS do Ni2p_{2/3}, Y3d_{5/2} e Zr3d_{5/2}, tal como descrito na parte experimental, sendo seus valores apresentados na Tabela 11. Conforme a carga de Y₂O₃ foi aumentada no sistema NiO/ZrO₂, a superfície dos catalisadores NiO-Y₂O₃.ZrO₂ apresentou um enriquecimento em ítrio e um decréscimo na concentração de zircônio na seguinte ordem: Ni4YZ < Ni20YZ < Ni40YZ.

Os dados de concentração atômica de Ni na superfície mostram claramente que a carga de 20% mol e 40% mol de Y₂O₃ aumentou a quantidade de átomos de níquel na superfície, indicando que maiores cargas de Y₂O₃ favoreceram a migração dos átomos de níquel para a superfície. Já na amostra NiY, observou-se apenas uma pequena quantidade de níquel na superfície da amostra, quando comparada com a superfície das demais amostras, sugerindo que a forte interação entre NiO e Y₂O₃ favoreceu a difusão interna dos átomos de níquel para o *bulk* do catalisador. As concentrações atômicas do níquel na superfície catalítica são consistentes com a dispersão da fase metálica estimada pelo DRX (Tabela 9), onde os maiores valores de D_M correspondem a NiY e Ni4YZ, os quais possuem as menores concentrações atômicas de Ni na superfície.

Sabe-se que algumas soluções sólidas que contêm NiO favorecem uma fina dispersão de Ni⁰ na sua superfície, como resultado da difusão de boa parte de Ni²⁺ para o bulk do material, o que torna difícil a sua redução para Ni⁰. Parmaliana et al.(1993, p. 47), Hu e Ruckenstein (2004, p. 300) e Ruckenstein e Wang (2001, p. 105) encontraram uma alta dispersão das partículas de Ni⁰ como resultado da baixa redutibilidade dos íons Ni²⁺ na solução sólida NiO-MgO. Um caso similar ocorreu para as partículas de Co⁰ provenientes da baixa redução da solução sólida CoO-MgO. Adicionalmente, resultados similares foram encontrados no presente trabalho para os catalisadores NiO-MgO-ZrO₂. O catalisador contendo os dois óxidos NiO e Y₂O₃ mostrou um comportamento similar, sendo que o valor de D_M na amostra NiY foi o maior apresentado para este conjunto de amostras, e a concentração atômica (%) de Ni na superfície foi a menor registrada (ver Tabela 11). Por outro lado, notou-se que na mistura dos três óxidos, NiO/Y₂O₃/ZrO₂, quanto mais Y₂O₃ foi adicionado, mais átomos de níquel migraram para a superfície do catalisador (ver Tabela 11), fazendo com que a dispersão do Ni diminuísse. Assim, a idéia de que a solução sólida NiO-Y₂O₃ favorece a difusão de Ni para o bulk do catalisador e conseqüentemente favorece a uma fina dispersão de Ni⁰ na superfície, não é válida no caso da mistura dos três óxidos

NiO/Y₂O₃/ZrO₂. Parece que em altos teores de Y₂O₃, o ítrio interage mais fortemente com o zircônio favorecendo a segregação do níquel na superfície.

A composição química dos catalisadores antes da reação foi medida por EDX em cinco regiões da imagem do SEM e os valores médios estão apresentados na Tabela 11. As concentrações de Ni, Zr e Y (% atômica) foram próximos aos valores teóricos (Tabela 11) para cada elemento presente nos catalisadores. Uma vez que a profundidade da análise por EDX é aproximadamente 1 µm, os resultados de composição atômica obtida por EDX foram interpretados como valores aproximados do bulk do material (ZHAO et al., 2010). Assim, observa-se que o níquel está menos concentrado na superfície, e mais concentrado no *bulk* do material (ver Tabela 11). A queda da porcentagem atômica de Ni na superfície (em comparação com a concentração no bulk) é mais notória na amostra NiY, possivelmente devido à difusão de Ni²⁺ causada pela formação da solução sólida NiO/Y₂O₃, assim como também se observa para a solução sólida NiO/MgO (ASENCIOS et al., 2012).

Redução a temperatura programada (RTP)

Os suportes catalíticos contendo os óxidos Y₂O₃-ZrO₂ (suportes YZ) apresentaram uma redução significativa em comparação com o suporte MZ. Assim os suportes 4YZ, 20YZ e 40YZ foram analisados por RTP, para obter informação sobre o papel das vacâncias de oxigênio formadas por esta solução sólida nas propriedades dos catalisadores compostos pelos três óxidos NiO/Y₂O₃/ZrO₂.

Os perfis obtidos por RTP dos suportes catalíticos são apresentados na Figura 11 e os valores de consumo de hidrogênio de cada pico encontram-se na Tabela 12. O consumo de H₂ para ZrO₂ e Y₂O₃ puros, corresponde a 2,56% e 1,88% de redução total, respectivamente. Como pode ser visto, a ítria não é facilmente reduzida pelo hidrogênio, pois não apresenta pico de redução, e sua pequena redução começa em 500 °C. Esta pequena redução é atribuída à redução do Y³⁺ para Y²⁺ que ocorre apenas na superfície do óxido (DOW; HUANG, 1996).

Figura 11– Perfis RTP dos suportes catalíticos YZ.

Tabela 12 – Áreas integradas dos perfis RTP dos suportes catalíticos YZ e suas respectivas áreas superficiais.

Suporte	Consumo de H ₂ (mol H ₂) x 10 ^{+6*}			Área superficial (m ² .g ⁻¹)
	P	Θ	Total	
ZrO ₂	17	-	17	19
Y ₂ O ₃	-	-	7	23
4YZ	16	3	19	40
20YZ	14	49	63	35
40YZ	10	109	118	15

* Valor experimental para 80 mg de amostra. p, Θ são os picos de redução de cada suporte.

O pico p no perfil RTP do ZrO₂ puro é devido ao consumo de H₂ pelo oxigênio superficial deste material. Observa-se claramente que os perfis RTP dos suportes contendo os dois óxidos misturados seguem um perfil de redução diferente dos correspondentes aos óxidos separados (ZrO₂ e Y₂O₃). Nota-se que o consumo de hidrogênio é maior nos suportes compostos da mistura dos dois óxidos do que nos óxidos puros. Segundo os valores de consumo de H₂ (Tabela 12) a maior carga Y₂O₃ na composição dos suportes YZ propicia um

maior consumo de H_2 , e este consumo pode estar relacionado a um contínuo aumento do número de vacâncias de oxigênio geradas pela formação da solução sólida $Y_2O_3-ZrO_2$ em cada suporte catalítico YZ

Dois picos de redução (ρ e θ) podem ser distinguidos em todos os perfis RTP dos suportes YZ (Figura 11). O consumo de H_2 do pico ρ na amostra 4YZ diminuiu em maiores teores de Y_2O_3 , enquanto que o consumo de H_2 do pico θ aumentou progressivamente à medida que o teor de Y_2O_3 aumentou de 4% a 40% (Figura 11 e Tabela 12).

Como já mencionado, o pico ρ é atribuído à redução dos íons de oxigênio na camada superficial dos suportes YZ, e a redução destas espécies de oxigênio é facilitada pelas vacâncias de oxigênio localizadas nas regiões mais próximas à superfície. Este pico foi descrito também, por Dow et al. (1996a, p. 160) e por Bellido e Assaf (2009, p. 182), os quais encontraram valores de consumo de H_2 muito similares aos descritos na Tabela 11 ($1,57 \times 10^{-5}$ mol H_2 por 80 mg de amostra) para uma carga de 4 %mol de Y_2O_3 no suporte YZ.

A queda contínua no consumo de H_2 pelo pico ρ com o aumento de Y_2O_3 pode estar relacionada à queda da área superficial de $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ na amostra 4YZ para $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ na amostra 40YZ (Tabela 12). Neste sentido, é possível inferir que um suporte com uma área superficial maior exponha mais vacâncias de oxigênio superficiais e, portanto, possui mais espécies de oxigênio superficiais de fácil redução.

Por outro lado, observa-se que o consumo de H_2 relacionado ao pico θ aumentou progressivamente com o aumento de Y_2O_3 . Este pico é atribuído à redução dos oxigênios nas camadas subseqüentes à camada superficial, facilitadas pela contínua formação das vacâncias de oxigênio conforme se aumenta o teor de Y_2O_3 .

Bellido e Assaf (2009) estudaram o sistema $Y_2O_3-ZrO_2$, usando baixos teores de Y_2O_3 na mistura (o máximo teor utilizado foi 12% em mol). Na análise por RTP, eles encontraram os mesmos picos “ ρ ” e “ θ ” próximos de 750°C e 900°C , respectivamente, que são consistentes com os picos encontrados no presente trabalho (Figura 11). Isto já era esperado, uma vez que o método de preparação foi o mesmo utilizado. Adicionalmente, os referidos autores encontraram um terceiro pico (ω), muito próximo de 950°C , que não foi encontrado no presente estudo. Tal diferença pode ser atribuída aos maiores teores de Y_2O_3 utilizado nos suportes 20YZ e 40YZ, onde a ampla área do pico θ pode ter se sobrepondo ao pico ω próximo 950°C .

Uma observação interessante nestes perfis de RTP é o contínuo deslocamento do pico ρ para temperaturas cada vez mais baixas conforme o teor de Y_2O_3 é aumentado. Isto sugere que o aumento do teor de Y_2O_3 modificou o ambiente químico das espécies de oxigênio

superficiais responsáveis pelo pico ρ , de modo que o aumento progressivo das vacâncias de oxigênio geradas pela solução sólida $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ facilitou a redução destas espécies em menores temperaturas.

A Figura 12 mostra os perfis de RTP dos catalisadores. Neles, duas regiões distintas podem ser vistas: a primeira região em baixa temperatura (picos α), atribuídas à redução de NiO na superfície ($\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$) e a segunda, em temperaturas elevadas (picos ρ e θ), devido à redução dos suportes catalíticos. A Tabela 13 apresenta o consumo de H_2 , expresso em moles de hidrogênio, referentes às áreas dos picos.

Figura 12 – Perfis RTP dos catalisadores NiO- $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Tabela 13 - Áreas dos picos integrados dos perfis RTP dos catalisadores, expresso em moles de H_2 .

Catalisador	Consumo de H_2 (mol H_2) $\times 10^{+6}$		% Redução NiO
	α (NiO)	$\rho + \theta$	
NiZ	314	-	97,0
Ni4YZ	260	109	76,3
Ni20YZ	228	120	66,9
Ni40YZ	221	132	64,9
NiY	291	18	85,5

A amostra NiY apresenta dois picos de redução de NiO, “ α ” e “ $\alpha 1$ ”, que se encontram próximos e que podem estar associados às espécies de NiO com interações fracas e fortes com o suporte catalítico (as espécies em forte interação encontram-se em temperatura mais elevada). A presença de espécies de NiO em forte interação pode estar relacionada com a capacidade do NiO e Y_2O_3 em formar uma solução sólida, como sugerido pelas análises de DRX. Esta solução sólida pode influenciar no desempenho do catalisador, tal como será discutido na seção dos testes catalíticos.

O deslocamento contínuo do pico α para temperaturas menores com o aumento da carga de Y_2O_3 pode ser devido à formação progressiva de vacâncias de oxigênio pela formação da solução sólida Y_2O_3 - ZrO_2 . Estas vacâncias de oxigênio podem facilitar a redução de NiO, devido a uma forte interação entre elas e os íons oxigênios terminais dos clusters do óxido de níquel, enfraquecendo assim a ligação Ni-O, e/ou por polarização das moléculas de H_2 ($H \cdots H^+$), que reagem mais facilmente com os oxigênios do *cluster* do NiO (ASENCIOS et al., 2011; ASENCIOS et al., 2012; DOW; HUANG, 1996).

Por outro lado, uma maior quantidade de Y_2O_3 adicionado ao sistema NiO/ ZrO_2 diminuiu a porcentagem de redução de NiO, que teve um mínimo de 64,92% na amostra contendo 40% mol Y_2O_3 . Assim, a redução do NiO nos catalisadores pode ser dificultada por causa da forte interação entre o NiO e Y_2O_3 na solução sólida formada. No entanto, se apenas esta solução sólida estivesse impedindo a redução do NiO, o consumo de H_2 na amostra NiY seria o menor registrado entre todas as amostras. No entanto, como pode ser observado na Tabela 12, o valor do consumo de H_2 na amostra NiY é elevado, seguindo a seguinte ordem decrescente de consumo de hidrogênio: NiZ(93,6%)> NiY (85,5%)> Ni4YZ (76,3%)> Ni20YZ (66,9%)> Ni40YZ (64,9%). Isto significa que um efeito adicional inibe a redução do NiO nos catalisadores que contêm os três óxidos na sua composição. Esse efeito pode ser explicado pela dissolução dos íons Ni^{2+} na estrutura cristalina tetragonal do ZrO_2 , que sofreu uma expansão do parâmetro de rede por causa da formação da solução sólida Y_2O_3 - ZrO_2 , permitindo que os íons Ni^{2+} entrem na rede cristalina do ZrO_2 . Resultados similares foram encontrados por Yin et al (2007).

Este fato é consistente com o desaparecimento do pico $\alpha 1$ (presente na amostra NiY) nos catalisadores que contêm os três óxidos na sua composição. O pico $\alpha 1$ é atribuído às espécies de NiO em uma interação um pouco mais forte com o suporte catalítico. O desaparecimento desse pico sugere que uma parte dos íons Ni^{2+} migrou para o seio da solução sólida Y_2O_3 - ZrO_2 , impedindo sua redução para Ni^0 .

De acordo com o valor de redução de NiO na amostra NiZ (97%; Tabela 13), a maior parte do NiO interage fracamente com o ZrO₂. Este resultado sugere que não houve formação de solução sólida entre NiO e ZrO₂, o que está de acordo com a análise de DRX em que a estabilização total da fase tetragonal da ZrO₂ ocorre apenas com a adição de Y₂O₃.

4.1.4 Caracterização dos catalisadores NiO-Y₂O₃-ZrO₂ com variação do teor de Ni.

Difração de Raios X – in situ e Área Superficial específica – método BET

Os padrões DRX *in situ* dos catalisadores NiO-Y₂O₃-ZrO₂ com diferentes teores de Ni, na forma de óxidos e nas condições de redução, são apresentados na Figura 13a-b. Na Figura 13a se observam os picos atribuídos à zircônia tetragonal devido à formação da solução sólida Y₂O₃-ZrO₂ como observado anteriormente, onde os íons Y³⁺ dissolvem na rede do ZrO₂ levando à formação das vacâncias de oxigênio por compensação de cargas entre Y³⁺ e Zr⁴⁺ (para manter a neutralidade na rede). Como era esperado, maiores teores de NiO na mistura formaram cristalitos de NiO com maior tamanho (Tabela 14). Já o tamanho médio dos cristalitos da zircônia diminuiu para maiores teores de NiO, o que sugere que altos teores de NiO (que formaram cristalitos de maior tamanho) impediram o crescimento dos cristais de ZrO₂.

Este fato também poderia explicar o contínuo decréscimo de área superficial (Tabela 14) dos óxidos dos catalisadores, conforme o teor de níquel foi aumentado. A área superficial diminuiu na seguinte ordem: 10Ni20YZ (30 m².g⁻¹) > 20Ni20YZ (17 m².g⁻¹) > 40Ni20YZ (13 m².g⁻¹). Neste sentido, os cristalitos de NiO de grande tamanho estariam cobrindo os poros da superfície do suporte 20YZ (39 m².g⁻¹) levando a uma queda contínua do valor de área superficial (Tabela 14).

A Figura 13b apresenta os padrões DRX dos catalisadores nas condições de redução com H₂ a 800°C (segundo a metodologia explicada na parte experimental, seção 3.2.6). Observa-se a mesma tendência encontrada nos óxidos dos catalisadores, a redução do NiO nos catalisadores com maior teor de níquel levou à formação de cristalitos de Ni⁰ de maior tamanho (ver Tabela 14). Observa-se também que as partículas de Ni⁰ tendem a sinterizar nas

condições de redução (800°C) e formar cristalitos maiores do que os seus correspondentes óxidos (NiO), para cada catalisador.

A dispersão metálica estimada (D_M) a partir do tamanho dos cristalitos de Ni⁰ (CHIEN, CHIANG, 1990; BARTHOLOMEW, PANNELL, 1980; JONES, BARTHOLOMEW, 1988, ZHANG et al. 2008), encontra-se também na Tabela 14. De acordo com estes valores, como já era esperado, a amostra 10Ni20YZ possui a maior dispersão de Ni⁰. Já a menor dispersão foi encontrada para a amostra com maior teor de níquel (40Ni20YZ).

Figura 13- Análises por DRX *in situ* dos catalisadores 10Ni20YZ, 20Ni20YZ, 40Ni20YZ (a): catalisadores óxidos, (b) catalisadores reduzidos a 800°C (NiO, Ni⁰, T: fase tetragonal do ZrO₂).

Tabela 14- Propriedades físico-químicas dos catalisadores NiO-Y₂O₃-ZrO₂ com diferentes teores de Ni e resultados da análise por RTP.

Amostra	Tamanho médio do cristalito (nm)			%Red. do NiO (RTP)	Área superficial do óxido (m ² .g ⁻¹)	D_M
	ZrO ₂	NiO	Ni ⁰			
20YZ	7,2	-	-	-	39	-
10Ni20YZ	5,1	14,8	15,0	50	30	6,7
20Ni20YZ	4,9	19,0	25,8	67	17	3,9
40Ni20YZ	4,3	27,6	33,1	91	13	3,0

Redução a temperatura programada (RTP)

De acordo com os perfis RTP dos catalisadores apresentados na Figura 14, observam-se picos de redução abaixo de 550°C que foram atribuídos à redução do NiO em diferentes interações com o suporte. Os dois picos localizados acima de 550°C correspondem à redução dos oxigênios superficiais localizados nas vizinhanças das vacâncias de oxigênio do suporte 20YZ (como discutido anteriormente nas análises dos suportes YZ). Além disso, nota-se que o aumento do teor de níquel aumentou a proporção de NiO que vai para o *bulk*, pois o pico de redução do NiO se estendeu até maiores temperaturas. Na amostra com menor teor de Ni (10Ni20YZ) o NiO interagiu mais fortemente com o suporte, o que explica o menor valor de redução na amostra 10Ni20YZ (Tabela 14).

Figura 14 – Perfis RTP dos catalisadores NiO-Y₂O₃-ZrO₂ com variação do teor de Ni.

Análises por microscopia eletrônica de varredura MEV

As Figuras 15-17 apresentam as micrografias dos catalisadores 10Ni20YZ, 20Ni20YZ e 40Ni20YZ antes da reação. Na Figura 15 observa-se que a morfologia da amostra 10Ni20YZ apresenta partículas de forma irregular (espécies de aglomerados) que se repetem na superfície. Segundo o mapeamento de Ni, Zr, Y nesta região da amostra, a maior parte destes aglomerados são uma mistura de Zr/Y, embora a região inteira esteja recoberta de Ni, as esferas pequenas (marcadas com as setas brancas na Figura 15) possuem majoritariamente Ni na sua composição. Estas análises sugerem que o baixo teor de Ni (10%), levou a uma alta dispersão do NiO na superfície da solução sólida (suporte YZ).

Figura 15 - MEV (x 10 000) do catalisador 10Ni20YZ.

A Figura 16 apresenta a imagem obtida por MEV da amostra 20Ni20YZ. A morfologia nesta imagem mostra a formação de um sólido de forma cúbica. Segundo o mapeamento nesta região, o sólido cúbico está constituído principalmente pela mistura Zr/Y (sinalizado com a seta branca na Figura 16) e as pequenas esferas na superfície do cubo são constituídas por Ni. Esta análise indica que o teor de 20% Ni, é um teor propício para a mistura $\text{NiO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ pois levou a uma ótima conformação entre a fase catalítica e o suporte catalítico, onde as espécies de NiO estão posicionadas na superfície da solução sólida $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Figure 16 -MEV (x 3 000) do catalisador 20Ni20YZ.

A Figura 17 apresenta a imagem MEV do catalisador 40Ni20YZ. Nesta figura se observa a formação de dois grandes sólidos em forma de cubos e partículas aglomeradas em quase toda a região. Segundo o mapeamento nesta região, os dois cubos são constituídos principalmente pela mistura Zr/Y (sinalizados por YZ na figura) e os aglomerados ao redor da maior parte da imagem é Ni. Esta análise sugere que a grande quantidade de níquel na composição do catalisador 40Ni20YZ levou a formação de muitos aglomerados de NiO; o que leva a uma baixa dispersão da fase ativa no suporte catalítico, como visto anteriormente.

Figura 17- MEV (x 3 000) do catalisador 40Ni20YZ.

4.2 TESTES CATALÍTICOS

4.2.1 Testes reacionais dos catalisadores NiO/MgO/ZrO₂ variando o teor de Mg.

Reforma seca de biogás

Os ensaios catalíticos de reforma seca de biogás ($\text{CH}_4:\text{CO}_2=1,5:1$) foram realizados sobre os catalisadores NiO-MgO-ZrO₂, contendo vários teores de Mg, e estes resultados se encontram na Figura 18a-c. Os testes catalíticos mostram que as taxas de conversão de CH_4 e do CO_2 diminuíram na seguinte ordem: Ni40MZ>NiM>Ni20MZ>Ni4MZ>NiZ. Em outras palavras, a taxa de conversão aumentou com o teor de MgO.

Em todos os casos, a conversão de CO_2 foi maior do que a conversão de CH_4 , indicando a ocorrência da RWGS (equação 6), o que foi confirmado pela presença de traços de água no final de cada reação. Esta descoberta também pode explicar o fato de que a razão H_2/CO seja menor do que 1 (Figura 18c). Nestas condições de reação, os suportes catalíticos (MZ) não mostraram atividade catalítica na reforma seca do biogás.

Figura 18 - Perfis de conversão do CH_4 (a) e do CO_2 (b), e razão H_2/CO (c) nos produtos da reforma seca de biogás sobre os catalisadores NiO-MgO-ZrO₂. (Condições T= 750°C, razões molares dos fluxos de entrada $\text{CH}_4:\text{CO}_2= 1,5: 1$).

Reforma oxidativa de biogás

Como explicado na parte introdutória do presente trabalho, a adição de oxigênio na reforma seca de biogás ($1,5\text{CH}_4:1\text{CO}_2$) pode aumentar as taxas de conversão de CH_4 e diminuir as taxas de deposição de carbono por gaseificação de espécies de carbono (LUCREDIO et al.2011) e fornecer gás de síntese com razões H_2/CO mais próximas à razão estequiométrica de 1,2. Esta razão H_2/CO permite sua utilização direta no processo de Fischer-Tropsch, no processo de síntese direta de dimetil éter a partir do gás de síntese (processo STD, Syngas to dimethyl ether) e na síntese de formaldeído (RAJU et al.,2009; MAO et al., 2009).

Os resultados dos ensaios catalíticos da reforma oxidativa do biogás estão apresentados na Figura 19. Segundo estes resultados, o maior valor de conversão foi obtido pelas amostras Ni40MZ, Ni20MZ e NiM. A tendência foi a mesma encontrada na reforma seca de biogás, assim, a conversão de CH_4 e CO_2 decresce na seguinte ordem: Ni40MZ>=NiM>Ni20MZ>Ni4MZ>NiZ; ou seja, as conversões aumentam com o teor de MgO. De acordo com estes resultados a adição de oxigênio na reforma seca de biogás aumentou a conversão de CH_4 e reduziu ligeiramente a conversão de CO_2 em todos os catalisadores.

As taxas de deposição de coque sobre os catalisadores durante a reforma seca e a reforma oxidativa de biogás são apresentadas na Tabela 15. Estes valores indicam que a deposição de coque foi maior na reforma seca e diminuiu na reforma oxidativa de biogás devido à adição do oxigênio. A amostra Ni20MZ foi o melhor catalisador para a reforma oxidativa de biogás, porque obteve altos valores de conversão de reagentes (ver Figura 19) e uma taxa de deposição de coque relativamente baixa.

Figura 19 - Perfis de conversão de CH₄ (a) e CO₂ (b), e razão H₂/CO (c) nos produtos de reação na reforma oxidativa de biogás sobre os catalisadores NiO-MgO-ZrO₂. (Condições T= 750°C, razão de alimentação na entrada do reator CH₄: CO₂: O₂ = 1,5: 1 : 0,25).

Tabela 15 - Taxas de deposição de carbono (mmolC.h^{-1}) para os catalisadores NiO-MgO-ZrO₂ durante a reforma seca e reforma oxidativa do biogás modelo.

Catalisador	Reforma seca de biogás	Reforma oxidativa de biogás
	mmolC.h^{-1}	mmolC.h^{-1}
NiZ	0,1	0,07
Ni4MZ	0,68	0,16
Ni20MZ	0,79	0,18
Ni40MZ	0,90	0,36
NiM	0,85	0,32

Após 6 h de reação de reforma oxidativa de biogás, água foi obtida no produto final de todas as reações, mostrando a ocorrência da RWGSR (equação 6). Esta reação pode explicar o motivo pelo qual a conversão do CO₂ foi ligeiramente superior a conversão do CH₄ (ver Figura 19). A Figura 19c apresenta os valores da relação H₂/CO nos produtos da reforma oxidativa de biogás. Os valores da relação H₂/CO foram sempre menores do que 1,2 (valor estequiométrico). A queda da razão H₂/CO em relação ao valor estequiométrico pode ser explicada devido ao consumo de hidrogênio pela RWGSR. Os valores da relação H₂/CO obtidos com os catalisadores Ni4MZ, Ni20MZ, Ni40MZ e NiM foram mais próximos do valor estequiométrico (ao redor de 1,2) na reforma oxidativa do biogás do que na reforma seca do biogás (Figura 18c; H₂/CO <<1), indicando que a adição de oxigênio aumentou a

produção de H_2 , proveniente da ocorrência da reação de OPM em paralelo. Resultados similares foram reportados em outros trabalhos que combinam as reações de RSM e OPM usando catalisadores NiO-MgO (RUCKENSTEIN; HANG, 1998; RUCKENSTEIN; HANG, 1999).

A pequena queda da conversão de CO_2 nas reações de reforma oxidativa de biogás (Figura 19) em comparação com os valores de conversão do CO_2 nas reações de reforma seca de biogás (Figura 18) para cada catalisador sugere que houve uma pequena produção de CO_2 durante a reação. Isso é indício da ocorrência da OPM pelo mecanismo indireto, que envolve a CTM, RSM e RVM (equações 7,1 e 3); sendo que a água coletada no final da reação não vem totalmente da reação de RWGSR, mas também da CTM, que produz CO_2 e H_2O .

Conforme relatado na literatura (LI et al., 2001; BELLIDO et al., 2009) a formação de soluções sólidas em catalisadores de níquel suportados em zircônia estabilizada podem favorecer as reações RSM e OPM. Nas análises de DRX, XPS e RTP observou-se a presença da solução sólida NiO-MgO nos catalisadores com MgO na sua composição. Correlacionando esses resultados com os testes catalíticos, pode se afirmar que a presença da solução sólida NiO-MgO nos catalisadores melhora o desempenho catalítico destes. Portanto, as amostras com maiores concentrações da solução sólida NiO-MgO alcançaram maiores valores de conversão: Ni40MZ, NiM, Ni20MZ.

Ruckenstein e Hang (1998) e (1999) demonstraram que a formação da solução sólida NiO-MgO favoreceu uma maior dispersão do Ni^0 na superfície. Isto é consistente com o demonstrado pelas análises de XPS desta série de catalisadores (Tabela 5), onde as amostras que contêm magnésio possuem uma menor concentração de átomos de níquel na superfície do catalisador (amostras Ni4MZ, Ni20MZ e Ni40MZ) em comparação com suas respectivas concentrações no *bulk*. Assim, os resultados por XPS sugerem que o níquel encontra-se mais disperso nas amostras Ni4MZ, Ni20MZ e Ni40MZ. A maior dispersão das partículas de níquel na superfície é benéfica devido ao favorecimento da formação de mais centros ativos de Ni^0 que contribuem para a quebra das ligações C-H (da molécula de CH_4) e inibem a sinterização das partículas de Ni^0 . A sinterização do Ni^0 resulta na formação de grandes clusters, favorecendo a incrustação do carbono no níquel e levando à desativação. As amostras Ni20MZ e Ni40MZ foram as mais beneficiadas neste sentido, uma vez que alcançaram os maiores valores de conversão dos reagentes (Figura 19). A grande semelhança entre a concentração atômica do níquel na superfície e no *bulk* (Tabela 5) da amostra NiM, sugere a sua dispersão através desta amostra, e isto poderia explicar seus altos valores de conversão.

As análises por DRX e XPS sugeriram a existência da solução sólida MgO-ZrO₂ nos catalisadores Ni4MZ, Ni20MZ e Ni40MZ. As vacâncias de oxigênio geradas por esta solução sólida têm um papel importante na remoção do coque na superfície do catalisador, uma vez que podem acelerar a transferência de espécies de oxigênio adsorvidas (ativando as moléculas de O₂) e também podem acelerar a dissociação das moléculas de CO₂ (DOW; HUANG, 1996a; DOW; HUANG, 1996b; XIANCAI et al., 2007). É muito provável que todos os catalisadores, que contêm esta solução sólida em sua composição, sejam beneficiados por esses efeitos durante as reações de reforma oxidativa.

Os catalisadores têm dois tipos de sítios ativos: o primeiro são os centros ativos do Ni^o que dissociam as moléculas de CH₄; e o segundo é formado pelas vacâncias de oxigênio que ativam as moléculas de CO₂ e O₂, propiciando a remoção do coque. A quantidade de coque depositado e as taxas de conversão (Figura 19 e Tabela 15) sugerem que os dois tipos de sítios ativos estão numa boa distribuição na amostra Ni20MZ, uma vez que este catalisador apresentou uma alta taxa de conversão de reagentes e uma deposição de carbono relativamente baixa, como mencionado anteriormente.

Por outro lado, parece que o catalisador Ni40MZ tem mais sítios ativos para a dissociação do CH₄, e menos sítios ativos para a remoção do coque (ele possui a maior taxa de deposição de coque, Tabela 15). Isto sugere que o excesso de MgO neste catalisador (Ni40MZ) esteja obstruindo os sítios ativos responsáveis pela remoção do coque, o que explica os altos valores de conversão do metano e as altas quantidades de carbono depositado neste catalisador.

A baixa taxa de conversão e a baixa estabilidade das amostras Ni4MZ e NiZ indicam que estes catalisadores possuem poucos centros ativos de Ni^o para dissociar as moléculas de CH₄, assim como uma baixa proporção de moléculas de O₂ e CO₂ sendo ativadas no suporte MgO-ZrO₂ e ZrO₂, respectivamente (para remoção do carbono depositado). O catalisador Ni4MZ mostrou uma alta taxa de coque depositado (0,16 mmol.h⁻¹) para uma taxa de conversão de reagentes muito baixa.

As Tabelas 5 e 6 mostraram que o catalisador NiZ possui 97% de redução do NiO e possui a maior concentração de Ni na superfície, reportada para este conjunto de amostras; sugerindo assim que esta amostra pode sinterizar durante o processo de ativação antes da reação e desativar durante a reação. As análises realizadas *in situ* por XAS na borda do XANES ajudarão a confirmar esta hipótese.

Trabalhos anteriores (WEI et al., 2000; YUE-QIN et al., 2008) afirmam que o desempenho dos catalisadores Ni/ZrO₂ em reações de RSM e OPM dependem muito do

método de preparação do catalisador. Então, se pode afirmar que a baixa conversão dos reagentes obtida pelo catalisador NiZ também pode encontrar explicação no método de preparação, sugerindo que o método de polimerização não favoreceu uma boa conformação de sítios ativos no catalisador NiZ.

A reforma de biogás com adição de oxigênio, como explicado na parte introdutória do presente trabalho, ocorre mediante as reações de RSM e OPM (reações 1-2). Assim, os resultados vistos para a reforma seca de biogás (Figura 18) mostraram que os catalisadores com maiores teores de MgO favorecem maiores valores de conversão de reagentes e a mesma tendência foi encontrada para a reforma oxidativa de biogás (Figura 19).

Anteriormente foi mencionado que as duas soluções sólidas MgO-ZrO₂ e NiO-MgO estariam favorecendo à catálise destas reações; no entanto também deve-se mencionar que o bom desempenho dos catalisadores com maiores teores de MgO na reforma seca de biogás (com excesso de metano) pode ter alguma contribuição do caráter básico do MgO adicionado. Os trabalhos encontrados na literatura (BITTER et al.1997; BITTER et al.1998 ; WEI et al. 2000) mostraram que a adição de MgO nos suportes catalíticos, melhorou a ativação das moléculas de CO₂ em reações de reforma seca de metano, pois formam espécies de carbonato na interface metal-suporte, que são posteriormente reduzidas pelo carbono depositado, produzindo formiato, um produto intermediário que é decomposto em CO, posteriormente.

O mecanismo da reforma oxidativa do metano ainda não está esclarecido, porém, alguns autores (CHOUDHARY et al., 2006, CHOUDHARY et al., 1998; CHOUDHARY V.; CHOUDHARY T., 2008) afirmam que existe a ocorrência dos dois processos RSM e OPM seguindo com os seus respectivos mecanismos conhecidos. Assim, a OPM pode ocorrer pelo mecanismo direto, que envolve a quebra da molécula do metano para dar diretamente H₂ e CO; ou pelo mecanismo indireto chamado também combustão-reforma de metano (reações 1, 3 e 7). Os resultados dos testes catalíticos da reforma oxidativa aqui obtidos demonstraram uma pequena formação de CO₂ na corrente de saída (as conversões de CO₂ foram menores na reforma oxidativa do que na reforma seca do biogás, esta tendência se repetiu para cada catalisador) e isto pode ser um indicativo de que a OPM na reforma oxidativa do biogás ocorre pelo mecanismo de combustão-reforma de metano.

Por outro lado, para entender qual a função da solução sólida MgO-ZrO₂ (que forma as vacâncias de oxigênio) na OPM, consideremos o caso do mecanismo direto na reação de OPM. Neste caso, a dissociação da molécula de metano ocorre nos sítios de Ni⁰, que produz átomos de carbono depositados na superfície do Ni⁰, e de acordo com o mecanismo proposto por Hu e Ruckenstein (1996), esta reação envolve as seguintes etapas (reação 24-27):

Como pode ser visto na Equação 28, a oxidação do coque para produzir CO necessita também dos átomos de oxigênio das moléculas de CO₂.

De acordo com os estudos feitos por Kroll et al.(1997), a reação de RSM tem a seguinte sequência representada (reações 29-31):

A formação da solução sólida MgO-ZrO₂, que forma as vacâncias de oxigênio, pode facilitar a mobilidade de espécies de oxigênio adsorvidas na superfície O_(s) formadas nas equações 24-31.

As trajetórias do processo de redução e de reação da reforma oxidativa do biogás dos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂, foram acompanhadas por espectroscopia de absorção de raios X (XAS) na região do XANES, na borda K do Ni (8200-8550 eV), seguindo a metodologia detalhada na parte experimental. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 20a-d. Nestas análises a intensidade do pico localizado na pré-borda de absorção e a intensidade da linha branca (Figura 20d) foram consideradas como as principais características para monitorar o estado de oxidação do níquel durante os ensaios de redução e de reação.

As análises de XANES dos catalisadores Ni4MZ, Ni20MZ e NiZ se encontram nas Figura 20a-d. Estas análises correspondem a dois catalisadores que tiveram baixo desempenho catalítico (NiZ e Ni4MZ) e ao melhor catalisador desta série (Ni20MZ).

Os espectros de XANES tomados na temperatura ambiente das amostras analisadas (Figuras 20a-c) são semelhantes ao de NiO (Figura 20d), que pode ser claramente identificado pela intensidade na linha branca em 8350 eV, causada pela interação Ni-O (JUAN-JUAN et

al., 2004; TAKENAKA et al. 2003; WEN et al. 2008). Nestas três amostras nota-se que durante a redução, conforme a temperatura foi aumentando a redução das espécies de NiO ($\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$) ocorreu em diferentes etapas, fazendo com que a intensidade da linha branca diminuísse até assumir um perfil similar ao espectro do Ni^0 (Figura 20d), indicando que o Ni^{2+} foi reduzido para Ni^0 .

O perfil XANES da amostra Ni4MZ (Figura 20-a) mostra a diminuição da intensidade da linha branca (8350 eV) conforme a temperatura foi aumentada durante a redução, esta diminuição da intensidade ocorre em duas etapas; a primeira queda ocorre em 420°C e a segunda em 540°C, estas duas temperaturas são muito próximas as temperaturas de redução encontradas na análise RTP (Figura 6). Estas duas quedas correspondem à redução das espécies de NiO fracamente e fortemente interagidos com o suporte catalítico respectivamente. Observa-se que nas condições de reação a 750 °C para este mesmo catalisador, o perfil XANES desta amostra permanece como Ni^0 (ver Figuras 20-a e 20-d), sugerindo que o Ni^0 neste catalisador não sofre alteração na presença dos fluxos de CH_4 , CO_2 e O_2 . Neste contexto, a baixa taxa de conversão reportada pela amostra Ni4MZ pode estar relacionada a poucos centros ativos disponíveis para a reação, pois neste caso nas condições de reação o Ni^0 não sofreu alteração na superfície do catalisador.

Figura 20 - Perfil dos espectros de XANES dos catalisadores: (a) Ni4MZ (b) Ni20MZ (c) NiZ, durante as condições de redução e de reação. (d) Superposição do espectro XANES do NiO e Ni.

Da mesma forma, o perfil XANES da amostra Ni20MZ (o melhor catalisador desta série) (Figura 20-b), mostrou uma ligeira diminuição da intensidade da linha branca (8350 eV) em 450°C, que corresponde a redução das espécies de NiO fracamente interagidas com o suporte catalítico. A 620°C, a queda na intensidade da linha branca é mais pronunciada e o perfil resultante é semelhante ao de Ni° (ver Figuras 20b e 20d), indicando a redução das espécies de NiO fortemente interagidas com o suporte catalítico. Estes resultados são consistentes com aqueles encontrados nesta mesma amostra na análise de RTP (ver Figura 6). Nas condições de reação a 750°C, no mesmo catalisador (Ni20MZ), o aumento da intensidade dos picos em 8360, 8387 e 8342 eV (que correspondem ao espectro XANES do Ni°) indica que a concentração de Ni° na superfície aumenta durante a reação. Possivelmente uma pequena fração do NiO presente na solução sólida NiO-MgO do catalisador foi reduzida pelo metano e pelo hidrogênio produzido nas condições da reação. De acordo com dados da literatura (CHOUDHARY et al. 1998; TOMISHIGE et al. 1999; TAKENAKA et al. 2003), a redução de espécies de NiO na solução sólida NiO-MgO durante a reforma de metano ocorre da seguinte forma (equação 32):

Possivelmente o carbono e o hidrogênio (formados pela decomposição do metano) atuaram como agentes redutores da solução sólida NiO-MgO, presente na amostra Ni20MZ. Esta redução do NiO na condição de reação provavelmente forma mais centros ativos de Ni° no catalisador Ni20MZ, explicando mais uma vez seu bom desempenho catalítico.

A Figura 20c mostra que a redução do catalisador NiZ ocorre em duas etapas; a primeira queda da intensidade da linha branca (8350 eV) ocorre a 300 °C, e a segunda ocorre a 400 °C. A primeira queda é mais acentuada, e indica a redução de espécies de NiO fracamente interagidas com o suporte. A segunda queda da linha branca, que é menos pronunciada, corresponde às espécies NiO interagidas fortemente com o suporte.

Posteriormente nas condições de reação a 750°C sobre o catalisador NiZ reduzido, o espectro de XANES torna-se novamente semelhante ao de NiO (Figura 20d), indicando que o catalisador é desativado na presença dos reagentes, possivelmente pela presença de O₂ (reagente) e H₂O (produto de reação). Estes resultados indicam que as partículas de Ni° na superfície do catalisador NiZ são facilmente oxidadas, possivelmente devido à ausência da

solução sólida NiO-MgO, levando a baixas taxas de conversão (CH_4 : 30% e CO_2 : 33%) e baixa estabilidade na reforma oxidativa de biogás. A desativação da amostra NiZ também pode estar relacionada a alta porcentagem de redução do NiO (97%) determinado por RTP, e à maior concentração atômica de Ni na superfície reportada para este conjunto de amostras (ver análises de XPS na Tabela 5); estas análises indicaram uma baixa dispersão do níquel nesta amostra. Neste sentido, a alta concentração de partículas de Ni^0 , formando clusters na superfície, pode ter favorecido a desativação do catalisador.

Após os testes catalíticos da reforma oxidativa do biogás por 6h, os catalisadores foram retirados do reator e analisados seguidamente por DRX. Os resultados estão apresentados na Figura 21. Nesta figura observa-se que após a reação ainda há níquel metálico nos catalisadores; o que entra em contradição com o encontrado pelas análises de XANES no caso da amostra NiZ, discutido anteriormente. Isto pode ter ocorrido porque nos ensaios de XANES foram utilizadas menores quantidades de catalisador (para obter uma boa aquisição do espectro) do que nos ensaios catalíticos feitos no laboratório. Além disso, por motivos operacionais da linha de Luz Sincrotron, não foi possível usar os mesmos fluxos de reagentes na entrada do reator usados nos ensaios do laboratório. Porém, as proporções molares entre os reagentes ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$) foram as mesmas usadas nos ensaios do laboratório.

Na Figura 21, os padrões DRX das amostras NiM, Ni40MZ e Ni20MZ tomados após 6h de reação apresentam o pico característico do carbono grafite de maior intensidade (em $2\theta = 26,4^\circ$; JCPDS 41-1487). Já as amostras NiZ e Ni4MZ não apresentaram este pico. Isto sugere que os maiores teores de MgO no sistema NiO/ ZrO_2 favoreceram a formação do carbono grafite, e que este tipo de coque não é prejudicial para a reação sendo que os catalisadores NiM, Ni40MZ e Ni20MZ apresentaram os maiores valores de conversão de CH_4 e CO_2 na reforma oxidativa de biogás.

Figura 21 - Padrões DRX dos catalisadores gastos na reforma oxidativa de biogás por 6 horas de reação: ZrO_2 tetragonal (T), ZrO_2 monoclinica (M), Ni^0 , NiO , C (carbono grafite).

As Figuras 22-26 apresentam as imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) dos catalisadores usados na reforma oxidativa do biogás. As imagens foram tomadas numa região rica em coque. Nestas figuras, observa-se que os catalisadores formam carbono filamentososo. Estes filamentos podem ser vistos mais facilmente nas amostras NiM, Ni4MZ e NiZ e tornam-se menos notórios nas amostras Ni20MZ e Ni40MZ.

Figura 22 - MEV (x 25 000) da amostra NiM após 6 h da reforma oxidativa do biogás.

Figure 23 - MEV (x 50 000) da amostra NiZ após 6h da reforma oxidativa do biogás.

Figura 24 - MEV (x 25 000) da amostra Ni4MZ após 6h da reforma oxidativa do biogás.

Figura 25 - MEV (x 25 000) da amostra Ni20MZ após 6h da reforma oxidativa do biogás.

Figura 26 - MEV (x 25 000) da amostra Ni40MZ após 6h da reforma oxidativa do biogás.

Apesar do mecanismo de formação do coque não estar completamente esclarecido, a sua formação em catalisadores de níquel é bem entendida. Alguns estudos (SNOECK et al. 1997; CHESNOKOV et al. 1995) afirmam que o mecanismo de formação de coque começa pela dissociação da molécula do metano para produzir átomos de carbono (C_{α}) altamente reativos quimissorvidos na superfície. Este carbono é facilmente gaseificado, porém se a gaseificação é lenta este polimeriza, formando o carbono C_{β} o qual se difunde através do metal ativo, formando filamentos.

Assim, analisando as imagens do coque dos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂ (Figuras 22-26) pode-se dizer que os maiores teores da solução sólida MgO-ZrO₂ nas amostras Ni20MZ e Ni40MZ inibem a formação de carbono filamentososo, pois possivelmente a formação das vacâncias de oxigênio, geradas por esta solução sólida, promove a gaseificação das espécies de carbono C_{α} , diminuindo a formação dos filamentos de carbono.

4.2.2 Testes catalíticos dos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂ com variação do teor de Ni

Reforma oxidativa de biogás

A conversão do CH₄ e do CO₂ e a razão H₂/CO na reação de reforma oxidativa de biogás para cada catalisador estão apresentados na Figura 27. Verifica-se que a conversão de reagentes aumentou com o teor de níquel até 20% (20Ni20MZ), diminuindo acima desse teor. As velocidades de deposição de carbono foram 0,13; 0,18 e 0,89 mmol.h⁻¹ para 10Ni20MZ, 20Ni20MZ e 40Ni20MZ, respectivamente. Estes resultados sugerem uma boa distribuição de centros ativos do Ni^o e das vacâncias de oxigênio (devido à solução sólida MgO-ZrO₂) no catalisador 20Ni20MZ, o que levou a uma alta conversão de CH₄, CO₂ e O₂ em H₂ e CO na temperatura de reação (750°C) e uma baixa taxa de deposição de carbono (0,18 mmol.h⁻¹).

Em todas as amostras, a conversão dos reagentes sofreu uma queda ao longo do tempo de reação. Esta queda foi mais acentuada na amostra 40Ni20MZ devido à elevada carga de níquel que levou à sua desativação. Este alto teor de níquel no catalisador 40Ni20YZ também causou sinterização das partículas de Ni^o. Como visto pelas análises de DRX *in situ* (Tabela 8), esta amostra apresentou o maior tamanho de cristalito de Ni^o (60nm) tanto nas condições de redução, quanto durante a reação. Assim os clusters de Ni^o de maior tamanho favoreceram a maior formação de carbono na superfície deste catalisador (o maior valor encontrado: 0,89 mmol.h⁻¹), o que justificaria a sua desativação. Resultados similares foram encontrados em outros trabalhos (DONG *et al.* 2002; NGUYEN *et al.* 2008) para catalisadores de níquel com teores acima de 20% em massa.

Além disso, como demonstrado pela análise de RTP (Figura 8), esta amostra possui grande quantidade de espécies de NiO livres na superfície que reduzem em baixa temperatura; facilitando sua sinterização durante a redução e a reação, o que resulta na desativação do catalisador. Todas essas observações ajudam a explicar a baixa estabilidade do catalisador 40Ni20MZ. Já a amostra 20Ni20MZ apresentou boa estabilidade catalítica. Os valores de conversão do suporte catalítico (MgO-ZrO₂) foram pouco significativos.

O catalisador 20Ni20MZ apresentou a melhor atividade catalítica assim como a melhor estabilidade. Por outro lado em teores de níquel muito baixos (10Ni20MZ), as partículas de Ni^o se encontram menos disponíveis, portanto a superfície catalítica possui menos centros ativos para a reforma do metano (DONG *et al.* 2002). Isto poderia justificar os baixos valores de conversão e a baixa taxa de deposição de carbono do catalisador 10Ni20MZ. Neste contexto o catalisador 40Ni20MZ possui mais sítios ativos de Ni^o para a

decomposição do CH_4 (que dá lugar às reações de reforma) e menos sítios ativos acesíveis para a adsorção e dissociação das moléculas de CO_2 e O_2 ; o que também explicaria o seu baixo desempenho catalítico (DOW; HUANG, 1996a; DOW; HUANG, 1996b; XIANCAI et al. 2007).

Figura 27 - Resultados dos testes catalíticos das amostras NiMZ com variação dos teores de níquel: conversões do CH_4 (a) e do CO_2 (b); Razões H_2/CO nos produtos da reação (c) (Condições: $T=750^\circ\text{C}$, razões molares dos fluxos de entrada $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2 = 1,5/1/0,25$, fluxo total $107,5 \text{ ml.min}^{-1}$).

Anteriormente foi sugerido que as vacâncias de oxigênio (que ativam as moléculas de CO₂ e O₂) e a solução sólida NiO-MgO (que favorece uma boa dispersão do Ni⁰) encontram-se em uma boa distribuição na amostra 20Ni20MZ, uma vez que este catalisador foi o mais ativo, o mais estável e apresentou uma taxa de deposição de coque relativamente baixa. Porém, as análises de DRX *in situ* (Figura 9) mostraram picos de difração relacionados ao óxido de níquel-zircônio formado nas condições de redução e de reação. Neste sentido, é possível afirmar que este óxido de níquel-zircônio em conjunto com as duas soluções sólidas (NiO-MgO e MgO-ZrO₂) presentes nos catalisadores são favoráveis, especialmente no catalisador 20Ni20MZ.

Após os testes catalíticos traços de água foram coletados como subproduto de cada reação, mostrando a ocorrência da reversa da reação de *shift* (RWGSR: CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O). A ocorrência dessa reação justifica o fato das conversões do CO₂ serem ligeiramente maiores do que as conversões do CH₄ (Figura 27).

A porcentagem de CO₂ envolvida na RWGSR (valores calculados a partir da água coletada) seria 10%, 8% e 19% para as amostras 10Ni20MZ, 20Ni20MZ e 40Ni20MZ, respectivamente. Estes valores indicam que a amostra 20Ni20MZ apresentou o melhor desempenho na reforma oxidativa do biogás, pois apresentou o menor valor de formação de água e os melhores valores de conversão.

A Figura 27c apresenta a razão H₂/CO nos produtos de reação para cada catalisador. Estes valores são sempre menores do que o valor de 1,2, que é a razão estequiométrica para a reforma oxidativa de biogás (equações 4-5). Resultados similares foram obtidos por Hu e

Ruchenstein (1996) e por Choudhary e Mamman (2000) que estudaram reações de reforma oxidativa do metano sobre catalisadores NiO-MgO em condições similares ao presente trabalho. Os baixos valores da razão H_2/CO sobre as amostras 10Ni20MZ e 40Ni20MZ estão de acordo com as altas porcentagens de contribuição à RWGSR (10% e 19% do fluxo de entrada do CO_2 , respectivamente) sendo que esta reação usa moléculas de hidrogênio para produzir água.

A Figura 28 apresenta os padrões de DRX dos catalisadores (contendo diferentes teores de níquel) depois da reação de reforma oxidativa de biogás. De acordo com esta figura, depois da reação todos os catalisadores ainda contêm Ni^0 na sua composição, os picos relacionados com esta fase metálica são mais intensos na amostra 20Ni20MZ, a qual obteve o melhor desempenho catalítico.

O intenso pico localizado em $2\theta=26,5^\circ$ para todos os difratogramas demonstra que o coque formado na superfície dos catalisadores possui estrutura de carbono grafite. A intensidade deste pico pode ser relacionada com os valores de conversão mostrados pelos ensaios catalíticos (Figura 27). Nota-se que o catalisador com baixo teor de níquel (10Ni20MZ) e que obteve um baixo desempenho catalítico, possui a menor intensidade do pico de carbono grafite dentre todas as amostras. Similarmente no padrão DRX da amostra 40Ni20MZ, a qual desativou durante o transcurso da reação, o pico do grafite é de menor intensidade do que o pico da amostra 20Ni20MZ. Este catalisador 20Ni20MZ que obteve o pico mais intenso foi também o que apresentou o melhor desempenho nos testes catalíticos. Estas observações indicam que o carbono grafítico não foi prejudicial para as reações envolvidas na reforma oxidativa de biogás (equações 4-5). Como o transcurso da reação sobre 20Ni20MZ não foi prejudicado, isto sugere que este tipo de carbono é mais fácil de ser removido e/ou reage mais facilmente. Além disso, o largo pico de carbono grafítico da amostra 40Ni20MZ (que acumulou grandes quantidades de carbono: $0,89 \text{ mmol.h}^{-1}$) indica que uma boa parte deste coque formado é amorfo, sugerindo que estas espécies poliméricas de carbono ($-C-C-$) amorfo poderiam ser as responsáveis pela desativação do catalisador 40Ni20MZ.

Figura 28 - Padrões de DRX dos catalisadores NiMZ contendo diferentes teores de níquel após a reação de reforma oxidativa de biogás (T: fase tetragonal do ZrO_2 , NiO: fase cúbica do NiO, C: carbono grafite).

4.2.3 Reforma de biogás sobre catalisadores $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ com variação do teor de Y.

Reforma seca de biogás

A catálise da reforma seca do biogás (razão molar dos reagentes na corrente de entrada $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1,5:1$) foi realizada sobre os catalisadores $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ e os resultados estão apresentados na Figura 29a-c. Os testes catalíticos mostram que as taxas de conversão do CH_4 e do CO_2 diminuíram na seguinte ordem: $\text{Ni4YZ} > \text{NiY} > \text{Ni20YZ} > \text{NiZ} \approx \text{Ni40YZ}$. Exceto as amostras NiY e NiZ, todos os catalisadores apresentaram estabilidade durante a reação. Esta tendência observada indica que os catalisadores Ni4YZ e NiY tiveram uma alta atividade para a decomposição do metano, sugerindo que estas amostras possuem uma boa conformação dos sítios ativos de Ni^0 para quebrar a ligação C-H do metano. Isto pode estar relacionado com o fato de que estas duas amostras possuem as maiores dispersões de Ni^0 e as menores concentrações atômicas de Ni na superfície do catalisador (ver Tabelas 9 e 11). Assim, estas propriedades favoreceram uma boa conformação dos sítios ativos de Ni^0 para a reforma seca de biogás.

Figura 29 - Resultados dos testes catalíticos da reforma seca do biogás: (a) conversão de CH_4 e (b) conversão de CO_2 ; (c) Razões H_2/CO nos produtos da reação (Condições: $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,5/1$, fluxo total $107,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$).

Tabela 16 - Taxa de deposição do carbono (mmolC.h^{-1}) para os catalisadores $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ durante a reforma seca e reforma oxidativa do biogás.

Catalisador	Reforma seca do biogás	Reforma oxidativa de biogás
	mmolC.h^{-1}	mmolC.h^{-1}
NiZ	0,10	0,07
Ni4YZ	0,76	0,15
Ni20YZ	0,96	0,14
Ni40YZ	0,84	0,42
NiY	1,10	0,10

A amostra NiY teve uma elevada atividade catalítica, porém mostrou uma rápida desativação devido à grande quantidade de coque depositado (ver Tabela 16). Um efeito contrário foi observado na amostras NiZ, Ni20YZ e Ni40YZ, elas apresentaram uma baixa atividade catalítica pois tiveram uma menor dispersão de níquel e uma maior concentração deste na superfície (Tabelas 9 e 11), resultando assim em uma conformação pobre de sítios ativos para a reforma seca do biogás.

Em todos os catalisadores a conversão de CH_4 foi menor do que a conversão de CO_2 , o que indica a ocorrência da RWGSR ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), a qual foi confirmada pela presença de traços de água no final de reação. Esta descoberta também pode explicar o fato da

razão H_2/CO ter sido menor do que 1 (Figura 29c). Nas condições de reação estudadas, os suportes catalíticos (YZ) não mostraram atividade catalítica na reforma seca do biogás.

Reforma oxidativa de biogás

Os resultados dos ensaios catalíticos da reação de reforma oxidativa do biogás estão apresentados na Figura 30a-c. De acordo com estes resultados, a adição de oxigênio aumentou a conversão de CH_4 e reduziu ligeiramente a conversão de CO_2 em todos os catalisadores. As taxas de conversão para o CH_4 diminuíram conforme a sequência: $Ni40YZ > Ni20YZ > Ni4YZ > NiY > NiZ$. Esta ordem se difere quando comparado com a reforma seca do biogás (Figura 29).

Na Figura 30a observou-se que a taxa de conversão para o CH_4 aumentou progressivamente com a concentração de Y_2O_3 até o teor de 40%. Esse aumento da conversão pode ser proveniente da presença das vacâncias de oxigênio formadas na solução sólida $Y_2O_3-ZrO_2$, que podem ativar as moléculas de O_2 para reagir mais facilmente com as moléculas de CH_4 (XIANCAI et al.2007). E segundo a literatura, uma alta concentração de vacâncias de oxigênio favorece a dissociação das moléculas de oxigênio para formar outras espécies quimissorvidas na superfície do suporte: O_2^- , O_2^{2-} , O^{2-} , O^- (ROH et al.2002; XIA et al.2012).

A presença da solução sólida $Y_2O_3-ZrO_2$ pode favorecer a reação de OPM (equação 5), de forma que os catalisadores com maior quantidade desta solução sólida em sua composição são melhores para a reforma oxidativa do biogás. Isto foi confirmado nas reações de reforma oxidativa do biogás com a presença de oxigênio (razão molar na entrada do reator: $1,5CH_4:1CO_2:0,25O_2$). Analisando os suportes 20YZ e 40YZ observou-se que eles converteram uma quantidade significativa do CH_4 (Figura 30a). Além disso, eles apresentaram traços de água e uma pequena quantidade de CO_2 na corrente de saída, o que levou a pequenas porcentagens negativas de conversão de CO_2 para as amostras 20YZ e 40YZ. Estes resultados mostraram que a reação de OPM ocorreu via mecanismo de combustão-reforma do metano, segundo as reações 1,3 e 7.

Figura 30 - Ensaio catalítico da reforma oxidativa do biogás: (a) conversão de CH_4 , (b) CO_2 e (c) Razões H_2/CO nos produtos da reação (Condições: $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2 = 1,5/1/0,25$, fluxo total $107,5 \text{ ml.min}^{-1}$).

Alguns estudos afirmam que as vacâncias de oxigênio dissociam as moléculas de CO_2 (HUANG et al.2005), resultando na formação de espécies de $\text{CO}_{(s)}$ e $\text{O}_{(s)}$ quimissorvidas na superfície (DOW; HUANG, 1996a; DOW; HUANG, 1996b; XIANCAI et al. 2007). No entanto, como foi mencionado anteriormente, os suportes catalíticos YZ não mostraram atividade catalítica na reforma seca de biogás. De acordo com estes resultados, as vacâncias de oxigênio parecem não ter efeito significativo na reforma seca de biogás visto que as amostras Ni20YZ e Ni40YZ (que possuem as maiores concentrações da solução sólida $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) não apresentaram os melhores desempenhos catalíticos. No entanto, as vacâncias de oxigênio foram altamente benéficas na reforma oxidativa do metano (presença de oxigênio).

Avaliando a reforma oxidativa do biogás sobre todos os catalisadores desta série, observou-se uma significativa queda na conversão de CO_2 (Figura 30b), quando comparado com os valores encontrados na reforma seca do biogás (Figura 29b). Esta queda pode ser resultante da combustão total do metano ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) proveniente da reação de OPM que ocorre via o mecanismo de combustão-reforma, onde as reações (3),(1) e (7) ocorrem em paralelo.

A reforma oxidativa do biogás sobre os catalisadores com $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ apresentou razões de $\text{H}_2/\text{CO} \approx 1$, para os catalisadores Ni20YZ e Ni40YZ (Figura 30c). Já na reforma seca do biogás eles apresentaram razões $\text{H}_2/\text{CO} \ll 1$ (Figura 29c), indicando que a adição de

oxigênio ao biogás aumentou a produção de hidrogênio, levando à maiores razões de H_2/CO , com valores muito próximos do valor estequiométrico.

Outro fator que pode estar favorecendo o desempenho dos catalisadores na reforma oxidativa do biogás é a concentração do níquel na superfície. Assim tem-se que os catalisadores que obtiveram altos valores de conversão nesta reação (Ni20YZ e Ni40YZ) possuem uma alta concentração de níquel na superfície e uma baixa dispersão metálica de Ni na superfície (ver Tabelas 9 e 11). Portanto, eles podem ter formado mais sítios ativos para todas as reações envolvidas na reforma oxidativa do biogás (reações 4-5; 1,3,7). Possivelmente esses sítios ativos são disponibilizados na presença de oxigênio, o que poderia explicar o bom desempenho catalítico das amostras Ni20YZ e Ni40YZ na reforma oxidativa do biogás.

Já o baixo desempenho catalítico das amostras NiY e Ni4YZ na reforma oxidativa de biogás (os valores mais baixos de conversão registrada), pode ser explicado pela falta de centros ativos de Ni^0 na superfície destes catalisadores para catalisar todas as reações envolvidas nesse processo (reações 4-5; 1,3,7). Analisando a composição superficial destes dois catalisadores (NiY e Ni4YZ) observa-se que eles apresentam as menores concentrações de níquel em sua superfície (ver Tabela 11) e as estimativas de dispersão metálica (por DRX do catalisador reduzido) indicam que estes possuem as maiores dispersões de níquel metálico (Tabela 9 e 11). Isso pode estar relacionado com seu baixo desempenho, pois a baixa concentração atômica de níquel na superfície pode resultar em menores quantidades de sítios ativos de Ni^0 para todas as reações envolvidas na reforma oxidativa do biogás (reações 4-5; 1,3,7).

Os catalisadores que apresentaram melhores desempenho catalítico da série NiO- Y_2O_3 - ZrO_2 foram Ni20YZ e Ni40YZ, ambos apresentaram a formação das soluções sólidas NiO- Y_2O_3 e Y_2O_3 - ZrO_2 , ficando claro a existência de um efeito sinérgico entre essas soluções sólidas durante a reforma oxidativa do biogás. Isto foi consistente com o fato de que a solução sólida NiO- Y_2O_3 (catalisador NiY) desativou durante a reação, enquanto que a solução sólida Y_2O_3 - ZrO_2 (40YZ e 20YZ suportes) apresentou atividade catalítica significativa (Figuras 30a-b). Assim, altas taxas de conversão só foram possíveis quando estas duas soluções sólidas estiveram presentes em grandes quantidades nos catalisadores (amostras Ni20YZ e Ni40YZ).

As taxas de deposição de coque sobre os catalisadores durante a reforma seca e a reforma oxidativa do biogás estão apresentadas na Tabela 16. Foi possível observar que a deposição de coque foi maior para a reforma seca. O catalisador Ni20YZ foi o que apresentou

melhor atividade catalítica na reforma oxidativa do biogás, apresentando altos valores de conversão dos reagentes e uma taxa de deposição de coque relativamente baixa.

A remoção dos depósitos de carbono pode ser realizada através da adição de oxigênio que aumenta o número de espécies quimissorvidas (O_2^- , O_2^{2-} , O^{2-} , O^-) por causa das vacâncias de oxigênio formadas na solução sólida $Y_2O_3-ZrO_2$. Isto ocorre devido à reação entre as espécies de oxigênio quimissorvido (representadas por $O_{(s)}$); produzidas pela dissociação de O_2), com as espécies de carbono quimissorvidas na superfície ($CH_x + O_{(s)} \rightarrow CO + xH$; $x = 1,2,3$).

Os valores da relação H_2/CO nos produtos da reforma oxidativa do biogás (Figura 30c) são menores do que 1,2 (valor estequiométrico para esta reação). Isto pode ser devido à ocorrência da reação RWGSR ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$) durante a reação oxidativa do biogás. Os catalisadores NiZ, NiY e Ni4YZ apresentaram menores razões de H_2/CO , indicando que a reação RWGSR ocorreu com predominância sobre estes catalisadores.

O baixo desempenho dos catalisadores NiZ e NiY pode ser proveniente do método de preparação utilizado, uma vez que, outros trabalhos (YUE-QIN et. al, 2008; BELLIDO et. al, 2009) têm demonstrado que o desempenho dos catalisadores baseados em Ni/ZrO_2 é fortemente influenciado pelo método de síntese. Assim, os presentes resultados sugerem que o método da polimerização em uma única etapa levou a bons resultados apenas para misturas com os três óxidos: NiO , Y_2O_3 e ZrO_2 , sendo os melhores catalisadores o Ni20YZ e o Ni40YZ.

Na Figura 30a-b estão apresentados os perfis de conversão do CH_4 e do CO_2 para a reforma oxidativa do biogás usando um catalisador comercial (NiAlcom). Estes resultados mostraram que no início da reação o catalisador apresentou uma alta atividade catalítica. Mas, a reação só foi realizada durante 3,5h, em virtude da grande quantidade de coque depositado sobre o catalisador ($1,42 \text{ mmol.h}^{-1}$) o que ocasionou um aumento na pressão dentro do reator. Neste contexto, os catalisadores Ni20YZ e Ni40YZ foram melhores do que o catalisador comercial e, também, os mais promissores para a reforma oxidativa do biogás. Vale ressaltar que os catalisadores Ni20MZ e Ni40MZ também foram melhores do que o catalisador comercial (Figuras 19 e 30).

As Figuras 31-34 apresentam as imagens obtidas por MEV dos catalisadores da série $NiO-Y_2O_3-ZrO_2$ após 6h da reação de reforma oxidativa do biogás. As Figuras 31 e 32 mostram as imagens obtidas pelo MEV em regiões ricas em zircônio e ítrio (determinadas por análises de EDX), onde foi possível observar que a mistura de Y_2O_3 e ZrO_2 formou partículas

sólidas geométricas em forma de um paralelepípedo retangular. Já a amostra Ni20YZ apresentou sólidos da mesma forma geométrica, porém de tamanho maior.

Figura 31 - MEV (x 4000) da amostra Ni20YZ após 6 horas de reação.

Figura 32- MEV (x 4000) da amostra Ni40YZ após 6 horas de reação.

Analisando a imagem obtida pelo MEV de uma região do catalisador Ni4YZ (Figura 33), observou-se que ela é rica em níquel, zircônio e ítrio, indicando que nesta amostra, as partículas de zircônio formam blocos de forma não regular (no lado esquerdo dentro da Figura 33). Já o níquel formou agregados que têm a forma de cápsulas (marcada com uma círculo negro). Esta morfologia é muito diferente da morfologia encontrada nos catalisadores Ni20YZ

e Ni40YZ. Analisando o catalisador Ni4YZ, a formação de partículas de níquel aglomeradas sugere que ocorreu a sinterização do níquel nesta região, causada possivelmente durante a reação. Esta observação está em contradição com os dados de concentração atômica do Ni na superfície e com a estimativa da dispersão metálica para estas amostras (Tabelas 9 e 11), sugerindo que esta amostra não é completamente homogênea. A aglomeração das partículas de níquel neste catalisador pode explicar a sua baixa atividade na reforma oxidativa do biogás. As imagens obtidas pelo MEV das amostras NiZ e NiY (não apresentadas) em regiões ricas dos três elementos (Zr, Y e Ni) indicam que estes materiais são amorfos e, além disso, eles não apresentaram uma forma definida para serem comparadas com as imagens apresentadas nas Figuras 31-33.

Figura 33 - MEV (x 4000) da amostra Ni4YZ após 6 horas de reação.

Os padrões DRX dos catalisadores após 6h da reforma oxidativa do biogás (Figura 34a) mostraram que os catalisadores sem ítrio ou com baixo teor de ítrio (NiZ e Ni4YZ) formaram carbono de estrutura amorfa, que não é detectável no DRX. Na Figura 34a, observou-se claramente que a presença de ítrio favoreceu a formação de carbono grafite (pico característico em $2\theta = 26,4^\circ$; JCPDS 41-1487), sendo que o pico mais intenso encontra-se nas amostras Ni40YZ, Ni20YZ e NiY. A Figura 34b mostra uma ampliação do padrão DRX da Figura 34a entre ângulos de Bragg de 40° e 48° apresentando o pico principal de Ni° . E os tamanhos dos cristalitos de Ni° foram 31, 22, 26, 29 e 23nm, para os catalisadores NiZ, Ni4YZ, Ni20YZ, Ni40YZ e NiY. Esta tendência foi a mesma encontrada para os cristalitos de Ni° dos catalisadores antes da reação, após o processo de redução com H_2 (Tabela 9).

Figura 34 - Padrões DRX dos catalisadores NiO-Y₂O₃-ZrO₂ após 6hs da reforma oxidativa do biogás. (a) Superposição dos DRX entre ângulos de Bragg 10° a 80°; (b) Ampliação entre ângulos 40° e 48°.

As Figuras 35-38 apresentam as imagens obtidas por MEV dos catalisadores após a reforma oxidativa do biogás, apresentando uma região rica em carbono (de acordo com a análise de EDX). Nas Figuras 37-38 observou-se que o coque formado nas amostras NiY e Ni4YZ é do tipo filamentos, com filamentos mais longos na amostra NiY. As imagens obtidas por MEV do coque das amostras Ni20YZ (Figura 36) e Ni40YZ (Figura 35), estão semelhantes, com poucos filamentos, e a maior parte deste coque formado foi amorfo. Além disso, os carbonos nestas duas amostras possuem a estrutura do carbono grafite (segundo as análises DRX).

Figura 35 - MEV (x 25 000) do catalisador Ni40YZ.

Figura 36 - MEV (x 25 000) do catalisador Ni20YZ.

Figura 37 - MEV (x 25 000) do catalisador Ni4YZ.

Figura 38 - MEV (x 25 000) do catalisador NiY.

A partir das imagens obtidas por MEV do coque apresentados nas Figuras 35-38, foi possível correlacionar o tipo de carbono depositado com a atividade catalítica dos catalisadores. Assim, a baixa taxa de conversão durante a reforma oxidativa do biogás nos catalisadores NiZ, Ni4YZ e NiY pode ser explicada pela presença de carbono filamentos, que pode acumular-se na interface entre a partícula metálica e o suporte catalítico, resultando na perda dos centros ativos. Este carbono grafite (determinado pelo DRX na Figura 34a) de morfologia filamentos (Figura 38) presente na amostra NiY foi o mais prejudicial, uma vez

que, esta amostra apresentou baixa estabilidade e uma alta taxa de formação de coque, o que implica que o carbono formado por esta amostra seja dificilmente gaseificado durante a reação.

Segundo as imagens MEV nas Figuras 35 e 36, as amostras Ni40YZ e Ni20YZ possuem o carbono grafite de morfologia amorfa, este carbono não afetou a atividade catalítica destes catalisadores, uma vez que estes dois catalisadores apresentaram boa estabilidade e maiores taxas de conversão quando comparados com os catalisadores NiZ, NiY e Ni4YZ. Isto implica que este carbono pode ser gaseificado mais fácil durante reforma oxidativa e que possivelmente este carbono esteja em estrito contacto com as partículas de níquel e/ou localizado nas proximidades das vacâncias de oxigênio (formadas pela solução sólida $Y_2O_3-ZrO_2$), resultando numa alta velocidade de gaseificação que conduz a altas taxas de conversão de reagente como mostram outros estudos (DUPREZ et al.,1989, DUPREZ et al.1991). Resultados semelhantes foram encontrados por Wang e Lu (1998) e Khan et al.(2012), para reações de RSM sobre catalisadores de Ni.

Finalmente, os resultados apresentados nas Figuras 35-38 sugerem que a presença de maiores quantidades da solução sólida $Y_2O_3-ZrO_2$ inibem a formação de carbono filamentososo (sendo esta forma de carbono mais prejudicial para a atividade catalítica, neste trabalho); possivelmente a formação das vacâncias de oxigênio geradas por esta solução sólida promove a gaseificação das espécies de carbono C_α (espécie de carbono atômico quimissorvido na superfície, produto da decomposição da molécula do metano) diminuindo a formação dos filamentos de carbono. Estes resultados são similares àqueles encontrados na série de catalisadores NiO-MgO-ZrO₂, onde os maiores teores da solução sólida MgO-ZrO₂ inibiram a formação do carbono filamentososo .

4.2.4 Testes catalíticos dos catalisadores NiO/Y₂O₃/ZrO₂ variando o teor de Ni

Reforma oxidativa de biogás

Os valores de conversão do CH₄, CO₂ e a razão H₂/CO na reação de reforma oxidativa do biogás para cada catalisador estão apresentados na Figura 39a-c. Os resultados de conversão mostraram que o teor ótimo de níquel foi de 20%, pois o maior valor de conversão foi verificado para o catalisador 20Ni20YZ. O teor de 40% em massa de níquel, presente no catalisador 40Ni20YZ, foi muito alto levando a desativação (baixa estabilidade) do

catalisador durante a reação. Já o catalisador com 10% de níquel (10Ni20YZ) em massa total, apresentou uma boa estabilidade, porém os valores de conversão sobre ele foram baixos. As velocidades de deposição de carbono foram: 0,10 (10Ni20YZ); 0,14 (20Ni20YZ); 0,39 (40Ni20YZ) mmolC.h⁻¹, respectivamente. Estes resultados sugerem que ocorreu uma boa distribuição dos centros ativos de Ni^o e das vacâncias de oxigênio (devido à formação da solução sólida Y₂O₃-ZrO₂) no catalisador 20Ni20YZ que levou a uma alta conversão de CH₄, CO₂ e O₂ em H₂ e CO na temperatura de reação (750 °C) e uma baixa taxa de deposição de carbono (0,14 mmol.h⁻¹).

O perfil de conversão sobre o catalisador 40Ni20YZ (Figura 39) sofreu uma queda ao longo da reação. Esta queda é devida à carga elevada de níquel que levou à desativação. O alto teor de níquel no catalisador 40Ni20YZ causou sinterização das partículas de Ni^o, pois como visto na análise de DRX *in situ* nas condições de redução (Tabela 14) esta amostra apresentou o maior tamanho de cristalito de Ni^o (33 nm). Sabe-se que os clusters de Ni^o de maior tamanho favorecem a maior deposição de carbono por incrustação na partícula metálica, isto pode explicar a alta velocidade de formação de carbono reportado pela amostra 40Ni20YZ (0,39 mmol.h⁻¹), o que resultou na desativação. Além disso, segundo as análises por RTP (Figura 14) esta amostra possui uma grande quantidade de espécies de NiO fracamente interagidas com o suporte catalítico (o que levou ao alto valor de redução de NiO nesta amostra) que reduzem em baixa temperatura; estas partículas poderiam estar facilitando sua sinterização. Isto também foi evidenciado pelas análises obtidas por MEV, onde a imagem da morfologia do catalisador 40Ni20YZ mostrou a formação de muitos aglomerados de NiO, ao redor dos blocos de Y₂O₃-ZrO₂ (Figura 17).

Conforme observado nas estimativas da dispersão da fase metálica, o catalisador 10Ni20YZ apresentou a maior dispersão metálica (6,7%) desta série de amostras. Isto também foi sugerido pelas análises MEV deste catalisador, onde a sua morfologia mostrou a formação de pequenas partículas esféricas de NiO distanciadas umas das outras (Figura 15), porém o teor de 10% de Ni em massa pode ser muito baixo para obter maiores valores de conversão; esta alta dispersão favoreceu a uma boa estabilidade catalítica durante a reação.

Anteriormente foi sugerido que as duas soluções sólidas (NiO-Y₂O₃ e Y₂O₃-ZrO₂) encontram-se em ótimas quantidades na composição do catalisador 20Ni20YZ. Assim, este catalisador foi beneficiado por ambas as soluções sólidas em conjunto, o que levou a altos valores de conversão e velocidades de deposição de carbono relativamente baixas. Ao analisar as imagens obtidas por MEV da amostra 20Ni20YZ (Figura 16), observou-se uma boa conformação das partículas de NiO sobre o suporte catalítico. Além disso, as partículas de

NiO apresentaram forma de pequenas esferas depositadas na superfície do suporte catalítico $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (que apresenta a forma cubos simétricos). Esta boa conformação fase catalítica/suporte, também justifica o bom desempenho catalítico do catalisador 20Ni20YZ.

Após os testes catalíticos, foram coletados traços de água como subproduto em cada reação, mostrando a ocorrência da reação RWGSR ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$). A ocorrência dessa reação justifica o fato das conversões de CO_2 serem ligeiramente maiores do que a conversões do CH_4 (Figura 39).

As porcentagens de CO_2 envolvida na RWGSR (valores calculados a partir da água coletada) foram 16%, 14% e 19% para as amostras 10Ni20YZ, 20Ni20YZ e 40Ni20YZ, respectivamente. Estes valores indicam que a amostra 20Ni20YZ apresentou o menor valor de formação de água e os melhores valores de conversão dos reagentes.

A Figura 39c apresenta a razão H_2/CO nos produtos de reação durante a reforma oxidativa do biogás sobre os catalisadores. Estes valores são sempre menores do que o valor de 1,2 que é a razão estequiométrica para esta reação (equações 4-5). Os baixos valores da razão H_2/CO sobre as amostras 10Ni20YZ e 40Ni20YZ estão de acordo com os baixos valores de conversão e com as altas contribuições à RWGSR (16% e 19% do fluxo de entrada CO_2 , respectivamente); esta reação usou as moléculas de hidrogênio para produzir água.

Figura 39 - Resultados dos testes catalíticos da reforma oxidativa do biogás sobre catalisadores NiO-Y₂O₃-ZrO₂ com diferentes teores de níquel: conversão de CH₄ (a), CO₂ (b) e Razões H₂/CO (c) nos produtos da reação (Condições: T=750°C, razão molar dos reagentes na entrada do reator CH₄/ CO₂/ O₂ = 1,5/ 1 / 0,25, fluxo total 107,5 ml.min⁻¹).

4.2.5 Teste de Estabilidade

O catalisador com o melhor desempenho catalítico da série NiO-Y₂O₃-ZrO₂, o catalisador Ni20YZ foi submetido a um teste de estabilidade, o qual foi testado nas condições da reforma oxidativa do biogás durante 24h. Os resultados estão apresentados na Figura 40. Foi possível observar que este catalisador manteve a sua atividade catalítica durante as 24h de reação. Uma diminuição contínua da taxa de conversão de reagentes foi observada durante a reação, porém esta queda estabiliza após às 19h de reação, e após este tempo o valor de conversão permaneceu constante em 63%, e a relação $H_2/CO \approx 1$ foi constante ao longo da reação. Como foi mencionado anteriormente, este valor é um pouco menor do que o valor estequiométrico, devido a ocorrência da reação RWGSR em paralelo (traços de água foram recolhidos, após o ensaio catalítico). A taxa de deposição de coque na amostra Ni20YZ após 24h de reação foi de 0,17 mmol.h⁻¹, sendo esse valor muito próximo ao valor encontrado para a mesma reação catalítica durante 6h de reação.

Figura 40 - Teste de estabilidade do catalisador Ni20YZ na reforma oxidativa do biogás durante 24h de reação.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

A adição de MgO no sistema NiO/ZrO₂, pelo método de polimerização numa única etapa melhorou o desempenho dos catalisadores na reforma oxidativa de biogás. Os catalisadores com 20%, 40% e 100% de MgO apresentaram os maiores valores de conversão, sendo o catalisador com 20% o que apresentou menor quantidade de coque formado, e foi o catalisador mais promissor.

As análises de DRX, RTP e XPS confirmaram a formação das soluções sólidas NiO-MgO e MgO-ZrO₂ nos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂. Estas soluções sólidas têm efeito positivo no desempenho dos catalisadores na reforma oxidativa de biogás. As análises de XANES-*in situ* demonstraram que o catalisador NiZ desativou devido a oxidação do Ni⁰ para NiO durante a reação. O melhor catalisador foi aquele contendo 20% de MgO, devido à maior formação de espécies de Ni⁰ durante a reação.

A adição de Y₂O₃ no sistema Ni/ZrO₂, pelo método de polimerização em uma única etapa, melhorou o desempenho dos catalisadores na reação de reforma oxidativa do biogás e formou as soluções sólidas NiO-Y₂O₃ e Y₂O₃-ZrO₂. Estas duas soluções sólidas juntas favoreceram o desempenho catalítico dos catalisadores para a reação de reforma oxidativa do biogás. Os catalisadores com maior carga da solução sólida Y₂O₃-ZrO₂, apresentaram melhor atividade catalítica na reforma oxidativa de biogás por causa da afinidade desta solução sólida para catalisar a OPM.

O alto teor de ítrio presente nos catalisadores NiO-Y₂O₃-ZrO₂ favoreceu a formação de carbono grafite. Um efeito similar foi observado no caso da adição de MgO nos catalisadores NiO-MgO-ZrO₂. Os piores catalisadores apresentaram a formação do carbono filamentosos; sugerindo que este tipo de carbono foi prejudicial para a reforma oxidativa de biogás.

Em ambos os catalisadores NiO-MgO-ZrO₂ e NiO-Y₂O₃-ZrO₂, o excesso da carga de NiO levou à sinterização das partículas de Ni⁰, formando grandes partículas de Ni⁰ que favoreceram a deposição de carbono e levaram a desativação do catalisador.

O teor ótimo foi 20% de Ni, sendo os melhores catalisadores o Ni20YZ e Ni20MZ.

As análises do carbono sugerem que a formação das soluções sólida Y₂O₃-ZrO₂ e MgO-ZrO₂ inibem a formação do carbono filamentosos na reforma oxidativa de biogás. Altos teores destas soluções sólidas formaram um carbono de morfologia amorfa. Os melhores catalisadores foram Ni20YZ e Ni20MZ.

Os valores das taxas de carbono depositado obtido pelos catalisadores com diversos teores de MgO e Y₂O₃, sugerem que os catalisadores modificados com MgO foram os mais efetivos para a remoção do coque da superfície do catalisador.

6 SUGESTÕES

Sugere-se para estudos posteriores, utilizar as técnicas de análises de Estocagem de Oxigênio, Condutividade Elétrica e Ressonância Paramagnética Eletrônica para conseguir um estudo mais detalhado da formação das vacâncias de oxigênio geradas pelas soluções sólida baseadas em zircônia. Estas técnicas proporcionariam informação muito importante.

Também se sugere que para estudos posteriores relacionados à reforma de biogás, deverias ser feita alguns testes catalíticos com um biogás real, devido a que no presente trabalho só foi utilizado um biogás modelo sem impurezas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, H.F.; DAUD, W.M.A. A review: Hydrogen production by methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 1160–1190, 2010.

ASENCIOS, Y.J.O.; ASSAF, E.M. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO–MgO–ZrO₂ catalyst: Effect of nickel content. **Fuel Processing Technology**, *in press*. 2012 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.08.004>>

ASENCIOS, Y.J.O.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Synthesis of NiO–MgO–ZrO₂ catalysts and their performance in reforming of model biogas. **Applied Catalysis: A**, v. 397, p. 138-144, 2011.

ASENCIOS, Y.J.O.; NASCENTE, P.A.P.; ASSAF E.M. Partial oxidation of methane on NiO–MgO–ZrO₂ catalysts. **Fuel**, v. 97, p. 630–637, 2012.

ASENCIOS, Y.J.O.; SUN-KOU M. R. Synthesis of high-surface-area γ -Al₂O₃ from aluminum scrap and its use for the adsorption of metals: Pb(II), Cd(II) and Zn(II). **Applied Surface Science**, v. 258, p. 10002– 10011, 2012.

BARTHOLOMEW, C.H.; PANNELL, R. B. The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel. **Journal of Catalysis**, v. 65, p. 390-401, 1980.

BELLIDO, J. D.; **Estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO₂ modificados aplicados em reações de reforma**. 2008. 203f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

BELLIDO, J. D.; TANABE, E.Y.; ASSAF, E. M. Carbon dioxide reforming of ethanol over Ni/Y₂O₃–ZrO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 485-488, 2009.

BELLIDO, J. D.; ASSAF, E. M. Effect of the Y₂O₃–ZrO₂ support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 352, p. 179-187, 2009.

BENGAARD, H.S.; NØRSKOV, J.K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN, B.S.; NIELSEN, L.P.; MOLENBROEK, A.M.; ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 365-384, 2002.

BENITO, M.; GARCÍA, S.; FERREIRA-APARICIO, P.; GARCÍA-SERRANO, L.; DAZA, L. Development of biogas reforming Ni–La–Al catalysts for fuel cells. **Journal Power Sources**, v. 169, p. 177–183, 2007.

BITTER, J.; SESHAN, K.; LERCHER, J. The state of zirconia supported platinum catalysts for CO₂/CH₄ reforming. **Journal Catalysis**, v. 171, p. 279-286, 1997.

BITTER, J.; SESHAN, K.; LERCHER, J. Mono and bifunctional pathways of CO₂/CH₄ reforming over Pt and Rh based catalysts. **Journal Catalysis**, v. 176, p. 93-101, 1998.

BONIVARDI, A.L.; BALTANAS, M.A. Preparation of PdSiO₂ for methanol synthesis III. Exposed metal fraction and hydrogen solubility. **Journal Catalysis**, v. 138, p. 500-517, 1992.

BRADFORD, M.C.J.; VANNICE, M.A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity. **Applied Catalysis: A**, v. 142, p. 73-96, 1996.

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

CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carlos: Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1987. p. 22

CHANDRA, A.; RAMAMOORTHY, R.; RAMASAMY, S. Formability of metastable tetragonal solid solution in nanocrystalline NiO–ZrO₂ powders. **Material Letter**, v. 44, p. 203-207, 2000.

CHESNOKOV, V.V.; ZAIKOVSKII, V.I.; BUYANOV, R.A.; MOLCHANOV, V.V.; PLYASOVA, L.M. Morphology of carbon from methane on nickel-containing catalysts. **Catalysis Today**, v. 24, p. 265-267, 1995.

CHIEN, S; CHIANG, W. Catalytic properties of NiX zeolites in the presence of cerium additives. **Applied Catalysis**, v. 961, p. 45-61, 1990.

CHOUDHARY, V.R.; CHOUDHARY, T.V. Energy-efficient syngas production through catalytic oxy-methane reforming reactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, p. 1828-1847, 2008.

CHOUDHARY, V.R.; MONDAL, K.C.; CHOUDHARY, T.V. Oxy-CO₂ reforming of methane to syngas over CoOx/MgO/SA-5205 catalyst. **Fuel**, v. 85, p. 2484-2488, 2006.

CHOUDHARY, V.R.; UPHADE, B.S.; MAMMAN, A.S. Simultaneous steam and CO₂ reforming of methane to syngas over NiO/MgO/SA-5205 in presence and absence of oxygen. **Applied Catalysis A**, v. 168, p. 33-46, 1998.

CHOUDHARY, V.R.; MAMMAN, A.S. Oxidative conversion of methane to syngas over NiO/MgO solid solution supported on low surface area catalyst carrier. **Fuel Process Technology**, v. 60, p. 203-211, 1999.

CHOUDHARY, V.R.; MAMMAN, A. S. Energy efficient conversion of methane to syngas over NiO-MgO solid solution. **Applied Energy**, v. 66, p.161-175, 2000.

CHOUDHARY, V.R.; RAJPUT A.M.; MAMMAN, A.S. NiO-Alkaline earth oxide catalysts for oxidative methane to syngas conversion: Influence of alkaline earth oxide on the surface properties and Temperature-Programmed Reduction/Reaction by H₂ and methane. **Journal Catalysis**, v. 178, p.576-585, 1998.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciencia, p. 606, 2000.

CRACIUN, V.; HOWARD, J.; LAMBERS, E.S.; SINGH, R.K.; CRACIUN, D.; PERRIERE, J. Low-temperature growth of Y_2O_3 thin films by ultraviolet-assisted pulsed laser deposition. **Applied Physics A Materials Science and Processing**, v. 69, p.535–538, 1999.

DAMYNOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; MARTINEZ-HUERTA, M.V.; FIERRO, J.L.G. Study of the surface and redox properties of ceria–zirconia oxides. **Applied Catalysis: A**, v. 337, p. 86-96, 2008.

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

DONG, W.S.; ROH, H.; JUN, K.; PARK, S.; OH, Y. Methane reforming over $Ni/Ce-ZrO_2$ catalysts: effect of nickel content. **Applied Catalysis: A**, v. 226, p. 63-72, 2002.

DOW, W.; HUANG, T. Yttria-stabilized zirconia supported copper oxide catalyst - I. effect of oxygen vacancy of support on copper oxide reduction. **Journal Catalysis**, v.160, p. 155-170, 1996.

DOW, W.; HUANG, T. Yttria-stabilized zirconia supported copper oxide Catalyst - II. effect of oxygen vacancy of support on catalytic activity for CO Oxidation. **Journal of Catalysis**, v.160, p. 171-182, 1996.

DUPREZ, D.; HADJ-AISSA, M.; BARBIER, J. Effect of steam on the coking of platinum catalysts: I. inhibiting effect of steam at low partial pressure for the dehydrogenation of cyclopentane and the coking reaction. **Applied Catalysis**, v. 49, p. 67-74, 1989.

DUPREZ, D.; HADJ-AISSA, M.; BARBIER, J. Effect of steam on the coking and on the regeneration of metal catalysts: a comparative study of alumina-supported platinum, rhenium, iridium and rhodium catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 68, p. 111, 1991.

EBERT, J. Syngas 101. **Biomass Magazine**, J., p. 22, 2008.

ENGEL, B.C.; LØDENG, R.; HOLMEN, A. Modified cobalt catalysts in the partial oxidation of methane at moderate temperatures. **Journal of Catalysis**, v. 262, p. 188–198, 2009.

ERIKSSON, S.; ROJAS, S.; BOUTONNET, M.; FIERRO, J. Effect of Ce-doping on Rh/ZrO_2 catalysts for partial oxidation of methane. **Applied Catalysis: A**, v. 326, p. 8-16, 2007.

FERREIRA, F.; GRANADO, E.; CARVALHO, W.; KYCIA, S.W.; BRUNO, D.; DROPPA, R. X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba_2FeReO_6 double perovskite. **Journal Synchrotron Radiation**, v. 13, p. 46-53, 2006.

FORSBERG, C.W. Future hydrogen markets for large-scale hydrogen production systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 431- 439, 2007.

GARCIA, V.; FERNANDEZ, J.; RUIZ, W.; MONDRAGON, F.; MORENO A. Effect of MgO addition on the basicity of Ni/ZrO_2 and on its catalytic activity in carbon dioxide reforming of methane. **Catalysis Communication**, v. 11, p. 240–246, 2009.

HANG, Y.; RUCKENSTEIN, E. The characterization of a highly effective NiO/MgO solid solution catalyst in the CO₂ reforming of CH₄. **Catalysis Letter**, v. 43, p. 71-77, 1997.

HANNINK, R.; KELLY, P.; MUDDLE, B. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 461-87, 2000.

HEGARTY, M.E.S.; O'CONNOR, A.M.; ROSS, J.R.H. Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metals. **Catalysis Today**, v. 42, p. 225-232, 1998.

HIROKI, K.; SEKINO, T.; KUSUNOSE, T.; NAKAYAMA, T.; YAMAMOTO, Y.; NIIHARA, K. Phase stability and electrical property of NiO-doped yttria-stabilized zirconia **Materials Letters**, v. 57, p. 1624-1628, 2003.

HU, Y.H.; RUCKENSTEIN, E. Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming. **Advanced Synthesis Catalysis**, v. 48, p. 297-345, 2004.

HU, Y.H.; RUCKENSTEIN, E. Transient kinetic studies of partial oxidation of CH₄. **Journal of Catalysis**, v. 158, p. 260- 266, 1996.

HUANG, T.; LIN, H.; YU, T. A comparison of oxygen-vacancy effects on activity behaviors of carbon dioxide and steam reforming of methane over supported nickel catalysts. **Catalysis Letter**, v. 105, p. 239-247, 2005.

HUSSAIN, S.T. X- Ray Diffraction studies of Ru: Ag/alumina supported bimetallic system. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 17, p. 125-128, 1995.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS - JCPDS, Pennsylvania USA: International Center of Diffraction Data, 1994. CD ROM.

JONES, R.D.; BARTHOLOMEW, C.H. Improved Flow Technique for Measurement of Hydrogen Chemisorption on Metal Catalysts. **Applied Catalysis**, v. 39, p. 77-88, 1988.

JUAN-JUAN, J; ROMÁN-MARTINEZ, M.C.; ILLÁN-GÓMEZ M.J. Catalytic activity and characterization of Ni/Al₂O₃ and NiK/Al₂O₃ catalysts for CO₂ methane reforming. **Applied Catalysis: A**, v. 264, p. 169-174, 2004.

KHAN, A.; SUKONKET, T.; SAHA, B.; IDEM, R. Catalytic activity of various 5 wt % Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.33}M_{0.17}O_{2-δ} catalysts for the CO₂ reforming of CH₄ in the presence and absence of steam. **Energy Fuels**, v. 26, p. 365-379, 2012.

KLUG, H.; ALEXANDER, L. **X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: Wiley, 1974. p. 687.

KOLBITSCH, P.; PFEIFER, C.; HOFBAUER, H. Catalytic steam reforming of model biogas. **Fuel**, v. 87, p. 701-706, 2008.

KOMIYAMA, M.; MISONOU, T.; TAKEUCHI, S.; UMETSU, K.; TAKAHASHI, J. Biogas as a reproducible energy source: Its steam reforming for electricity generation and for farm machine fuel. **International Congress Series**, v. 1293, p. 234–237, 2006.

KROLL, V.; SWAAN, H.; LACOMBE, S.; MIRODATOS, C. Methane reforming reaction with carbon dioxide over Ni/SiO₂ catalyst: II. a mechanistic study. **Journal of Catalysis**, v. 164, p. 387–398, 1997.

LI, X.; CHANG, J.; TIAN, M.; PARK, S. CO₂ reforming of methane over modified Ni/ZrO₂ catalysts. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 15, p. 109–112, 2001.

LI, S.; GUO, R.; LI, J.; CHEN, Y.; LIU, W. Synthesis of NiO–ZrO₂ powders for solid oxide fuel cells. **Ceramics International**, v. 29, p. 883–886, 2003.

LIAO, M. S.; ZHANG, Q. E. Dissociation of methane on different transition metals. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 136, p. 185–194, 1998.

LUCREDIO, A.F.; FILHO, G.T.; ASSAF, E. M. Co/Mg/Al hydrotalcite-type precursor, promoted with La and Ce, studied by XPS and applied to methane steam reforming reactions. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 5851–5856, 2009.

LUCREDIO, A.F.; ASSAF, J.M.; ASSAF, E.M. Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: Influence of support. **Applied Catalysis: A**, v. 400, p. 156–165, 2011.

LUCREDIO, A.F.; BELLIDO, J.D.A.; ZAWADZKI, A.; ASSAF, E.M. Co catalysts supported on SiO₂ and γ -Al₂O₃ applied to ethanol steam reforming: Effect of the solvent used in the catalyst preparation method. **Fuel**, v. 90, p. 1424–1430, 2011.

MALET, P.; MARTIN, M.; MONTES, M.; ODRIOZOLA, J. Influence of drying temperature on properties of Ni-MgO catalysts. **Solid State Ionics**, v. 95, p. 137–142, 1997.

MAO, D.; XIA, J.; CHEN, Q.; LU, G. Highly effective conversion of syngas to dimethyl ether over the hybrid catalysts containing high-silica HMC-22 zeolites. **Catalysis Communication**, v. 10, p. 620–624, 2009.

MARCOS, P.J. Efeito de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos à base de ZrO₂ sintetizados pelo método Pechini. 139f. Tese (Doutorado em engenharia de materiais), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MARCOS, P.J.; GOUVÊA, D. Effect of MgO segregation and solubilization on the morphology of ZrO₂ powders during synthesis by the Pechini method. **Cerâmica**, v. 50, p. 38–42, 2004.

MARTINEZ-LOPEZ, M.J.; GARCIA-CLAVEL, M.E.; ZAMORA, J. Stabilization of the cubic ZrO₂ phase in the system ZrO₂-MgO. **Thermochimica Acta**, v. 159, p. 145–152, 1990.

MENESES, C.T.; FLORES, W.H.; SOTERO A.P., TAMURA, E, GARCIA, F.; SASAKI, J.M. In situ system for X-ray absorption spectroscopy to investigate nanoparticles crystallization. **Journal Synchrotron Radiation**, v. 13, p. 468–470, 2006.

MOLINA, R.; PONCELET, G. α -alumina-supported nickel catalysts prepared from nickel acetylacetonate: a TPR Study. **Journal of Catalysis**, v. 173, p. 257-267, 1998.

MORIOKA, H.; SHIMIZU, Y.; SUKENOBU, M.; ITO, K.; TANABE, E. SHISHIDO, T.; TAKEHIRA, K. Partial oxidation of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts prepared from Ni-Ca/Al-layered double hydroxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 215, p. 11, 2001.

MOULDER, J.F.; STICKLE, W.F.; SOBOL, P.E.; BOMBEN, K.D.; **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**, Minnesota, Perkin-Elmer, 1992, p. 45.

MUN-SING, F.; AHMAD-ZUHAIRI, A.; SUBHASH, BHATIA. Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas. **ChemCatChem**, v. 1, p. 192-208, 2009.

NAIK, S.N.; GOUD, V.V.; ROUT, P.K.; DALAI, A.K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 578–597, 2010.

NASCENTE, P.A.P. Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal Molecular Catalysis A.**, v. 228, p. 145-150, 2005.

NGUYEN, L.; ABELLA, L.; GALLARDO, S.; HINODE, H. Effect of nickel loading on the activity of Ni/ZrO₂ for methane steam reforming at low temperatura. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**. v. 93, p. 227-232, 2008.

PARMALIANA, A.; ARENA, F.; FRUSTERI, F.; COLUCCIA, S.; MARCHESE, L.; MARTRA, G.; CHUVILIN, A.L. Magnesia-supported nickel catalysts: II. surface properties and reactivity in methane steam reforming. **Journal of Catalysis**, v. 141, p. 34-47, 1993.

PARMIGIANI, F.; DEPERO, F.E.; SANGALETTI, L.; SOMAGGIA, G. An XPS study of yttria-stabilised zirconia single crystals. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 63, p. 1-10, 1993.

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

PENGMEI, L.; YUAN, Z.; WU, C.; MA, L.; CHEN, Y. ; TSUBAKI, N. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification. **Energy conversion and management**, v. 48, p. 1132–1139, 2007.

POMPEO, F.; NICHIO, N.N.; FERRETTI, O.A.; RESASCO, D. Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 30, p. 1399-1405, 2005.

RAJU, A.; PARK, C.; NORBECK, J. Synthesis gas production using steam hydrogasification and steam reforming. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 330-336, 2009.

ROH, H.; JUN, K.; BAEK, S.; PARK, S. Partial oxidation of methane over CeO₂ catalyst. **Bulletin of the Korean Society**. v. 23, p. 799-802, 2002.

ROH, H.S.; POTDAR H.S.; JUN, K.W.; KIM, J.W.; OH, Y.S. Carbon dioxide reforming of methane over Ni incorporated into Ce–ZrO₂ catalysts. **Applied Catalysis: A**, v. 276, p. 231–239, 2004.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. New aspects of syngas production and use. **Catalysis Today**, v. 63, p 159-164, 2000.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Production of synthesis gas. **Catalysis Today**, v. 18, p. 305-324, 1993.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; BACK-HANSEN, J.H. CO₂ Reforming methane over transition metals. **Journal of Catalysis**, v. 144, p. 38-49, 1993.

RUCKENSTEIN, E.; HANG-HU, E. Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalyst. **Applied Catalysis: A**, v.183, p. 85-92, 1999.

RUCKENSTEIN, E.; HANG, Y. Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane over NiO/MgO solid solution catalysts, **Industrial Engineering Chemistry**, v. 37, p. 1744-1747, 1998.

RUCKENSTEIN, E.; WANG, H.Y. Combined catalytic partial oxidation and CO₂ reforming of methane over supported cobalt catalysts. **Catalysis Letters**, v. 73, p. 99-105, 2001.

RUEANGJITT, N.; AKARAWITTOO, C.; CHAVADEJ, S. Production of hydrogen-rich syngas from biogas reforming with partial oxidation using a multi-stage AC gliding arc system. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 32, p. 583-596, 2012.

SAKIB-KHAN, M.; SAIFUL ISLAM, M.; BATES, D.R. Cation doping and oxygen diffusion in zirconia: a combined atomistic simulation and molecular dynamics study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, p. 2299-2307, 1998.

SAPART, C.J.; MONTEIL, G.; PROKOPIOU, M.; VAN DE WAL, R. S. W.; KAPLAN, J. O.; SPERLICH, P.; KRUMHARDT, K. M.; VAN DER VEEN, C.; HOUWELING, S.; KROL, M. C.; BLUNIER, T.; SOWERS, T.; MARTINERIE, P.; WITRANT, E.; DAHL-JENSEN, D.; RÖCKMANN, T. Natural and anthropogenic variations in methane sources during the past two millennia. **Nature**, v. 490, p. 85-88, 2012.

SEHESTED J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. **Catalysis Today**, v. 111, p. 103-110, 2006

SEPULVEDA, J.H.; FIGOLI, N.S. The influence of calcination temperature on Pd dispersion and hydrogen solubility in Pd/SiO₂. **Applied Surface Science**, v. 68, p. 257-264, 1993.

SHANNON R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallograph**, v. A32, p. 751-767, 1976.

SMART, L.; MOORE, E. **Química del estado sólido**. Wilmington: Addison-Wesley, 1995, p. 301-305.

SNOECK, J.-W.; FROMENT, G.F.; FOWLES, M. Filamentous carbon formation and gaseification: thermodynamics, driving force, nucleation, and steady-state growth. **Journal of Catalysis**, v. 169, p. 240-249, 1997.

SOLOVIEV, S. O.; KAPRAN, A. YU.; ORLYK, S. N.; GUBARENI, E. V. Carbon dioxide reforming of methane on monolithic Ni/Al₂O₃-based catalysts. **Journal Nature Gas Chemistry**, v. 20, p.184–190, 2011.

SONG, Y.Q.; HE, D.H.; XU, B.Q. Effects of preparation methods of ZrO₂ support on catalytic performances of Ni/ZrO₂ catalysts in methane partial oxidation to syngas. **Applied Catalysis: A**, v. 337, p. 19-28, 2008.

SOUZA, E.C. **Propriedades estruturais e eletroquímicas de ligas de hidreto metálico processadas para moagem de alta energia**. 2006. 114f. Tese (Doutorado em físico-química)-Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SRINIVAS, D.; SATYANARAYANA, C.; POTDAR, H.; RATNASAMY, P. Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A**, v. 246, p. 323-334, 2003.

SUPAPORN, T.; CHAIRUT, S.; APICHA, T. Improvement of coke resistance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CH₄/CO₂ reforming by ZrO₂ addition, **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 160-168, 2008.

TAKENAKA, S.; KATO, E.; TOMIKUBO, Y.; OTSUKA, K. Structural change of Ni species during the methane decomposition and the subsequent gasification of deposited carbon with CO₂ over supported Ni catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 219, p. 176-185, 2003.

TOMISHIGE, K.; CHEN, Y.; FUJIMOTO, K. Studies on carbon deposition in CO₂-reforming of CH₄ over nickel–magnesia solid solution catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 181, p. 91-103, 1999.

TRIMM, D.L. Catalysts for control of coking during steam reforming. **Catalysis Today**, v. 49, p. 3-10, 1999.

TSIPOURIARI, V.A.; EFSTATHIOU, A.M.; ZHANG, Z.L.; VERYKIOS, X.E. Reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over supported Rh catalysts. **Catalysis Today**, v. 21, p. 579, 1994.

UNIVERSITY OF COPENHAGEN. **Methane emissions can be traced back to Roman times**. *ScienceDaily*. <Disponível em: <http://www.sciencedaily.com>> Acesso em: 03 outubro 2012.

VENEZIA, A.; LIOTTA, L.; PANTALEO, G.; LA PAROLA, V.; DEGANELLO, V.; BECK, A.; KOPPÁNY, Z.S.; FREY, K.; HORVÁTH, D.; GUCZI, L. Activity of SiO₂ supported gold-palladium catalysts in CO oxidation **Applied Catalysis A**, v. 251, p. 359-368, 2003.

XIA, X.; OLDMAN, R.; CATLOW, C. Oxygen adsorption and dissociation on yttria stabilized zirconia surfaces. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 8594-8612, 2012.

XIANCAI, L.; SHUIGEN, L.; YIFENG, Y.; MIN, W.; FEI, H. Studies on coke formation and coke species of nickel-based catalysts in CO₂ reforming of CH₄. **Catalysis Letter**, v. 118, p. 59-63, 2007.

XU, D.; LI, W.; DUAN, H.; GE, Q.; XU, H. Reaction performance and characterization of Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru. **Catalysis Letters** v. 102, p. 229-235, 2005.

WANG, S.; LU, G.Q. A Comprehensive Study on Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni/γ-Al₂O₃ Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 2615-2625, 1999.

WANG, S.; LU, G. Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor. **Applied Catalysis A**, v. 169, p. 271-280, 1998.

WANG, Y.; HONG, X.; LI, B.; WANG, W.; WANG, D. Yttria promoted metallic nickel catalysts for the partial oxidation of methane to synthesis gas. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 17, p. 344-350, 2008.

WATTS, J.F. Microscopy Handbooks 22: **An introduction to surface analysis by electron spectroscopy**. Oxford: Oxford Science Publication, 1990. p. 85

WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 224, p. 370-383, 2004.

WEI, J.; XU, B.; LI, J.; CHENG, Z.; ZHU, Q. Highly active and stable Ni/ZrO₂ catalyst for syngas production by reforming of methane. **Applied of Catalysis: A**, v. 196, p. 167-172, 2000.

WEN, W.; CALDERON, J. E.; BRITO J.L.; MARINKOVIC, N.; HANSON, J.C.; RODRIGUEZ, J.A. In Situ Time-Resolved Characterization of Ni–MoO₂ Catalysts for the Water–Gas Shift Reaction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 2121-2128, 2008.

YAMASAKI, M.; HABAZAKI, H.; ASAMI, K.; IZUMIYA, K.; HASHIMOTO, K. Effect of tetragonal ZrO₂ on the catalytic activity of Ni/ZrO₂ catalyst prepared from amorphous Ni–Zr alloys. **Catalysis Communications**, v. 7, p. 24-28, 2006.

YIN, X.; HONG, L.; LIU, Z. Asymmetric tubular oxygen-permeable ceramic membrane reactor for partial oxidation of methane. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 9194-9202, 2007.

YORK A.P.E.; XIAO T.; GREEN M.L.H. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. **Topics in Catalysis**, v. 22, p. 345-358, 2003.

YOUN, M.H.; SEO, J.G.; JUNG, J.C.; CHUNG, J.S.; SONG, I.K. Support modification of supported nickel catalysts for hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 14, p. 55-63, 2010.

YUE-QIN, S.; DE-HUA, H.; BO-QING, X. Effects of preparation methods of ZrO_2 support on catalytic performances of Ni/ ZrO_2 catalysts in methane partial oxidation to syngas. **Applied Catalysis:A**, v. 337, p. 19-28, 2008.

ZHANG, J.; WANG, H.; DALAI, A. Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO_2 reforming of CH_4 . **Applied Catalysis A**, v. 339, p.121-129, 2008.

ZHAO, X.; GENG, R.; TYAGI, P.; HAYANO, H.; KATO, S.; NISHIWAKI, M.; SAEKI, T.; SAWABE, M. Surface characterization of Nb samples electropolished with real superconducting rf accelerator cavities. **Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams** **13**, v. 124702, p. 1-7, 2010.

ZHU, J.; OMMEN, J.G.V.; LEFFERTS, L. Reaction scheme of partial oxidation of methane to synthesis gas over yttrium-stabilized zirconia. **Journal of Catalysis**, v.225, p. 388–397, 2004.

ZHU, J.; PENG, X.; YAO, L.; TONG, D.; HU, C. CO_2 reforming of methane over Mg-promoted Ni/ SiO_2 catalysts: the influence of Mg precursors and impregnation sequences, **Catalysis Science and Technology**, v. 2, p. 529–537, 2012.