

Desempenho na Reforma a Seco do Metano de Catalisadores à base de LaNiO_3 sintetizados via combustão por micro-ondas com diferentes combustíveis.

Joyce C. A. da Silva^{a,c*}, Dulce M. A. Melo^{a,b,c}, Rodolfo L. B. A. Medeiros^{b,c}, Fernando V. Maziviero^{a,c}, Yuri K. R. O. Silva^{a,c}, Amanda L. Azevedo^{a,c}, Tomaz R. Araujo^{b,c}, Vítor R. M. Melo^c, Renata M. Braga^{c,d,e}

^aPrograma de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.

^bPrograma de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.

^cLaboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.

^dPrograma de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.

^eEscola Agrícola de Jundiá, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Macaíba, Brasil.

*E-mail: joycecristine.araujo@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste trabalho, foram avaliadas as propriedades das perovskitas LaNiO_3 sintetizadas por meio de combustão assistida por micro-ondas usando diferentes combustíveis, bem como seu desempenho catalítico na reforma a seco do metano. Os combustíveis selecionados para a síntese foram a ureia e a glicina. Três catalisadores, LNU, LNGU e LNG foram sintetizados. Os materiais foram caracterizados em termos de suas propriedades estruturais e químicas usando DRX e RTP. Os testes de atividade catalítica foram realizados em um GHSV de 96 L/g.h por 15 horas, e o carbono formado foi analisado por termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados demonstraram que o tipo de combustível influencia a formação de fases estruturais, bem como a atividade catalítica dos catalisadores obtidos. Os resultados dos testes catalíticos confirmaram que os catalisadores preparados usando a combinação de combustíveis alcançaram conversões de CH_4 e proporções de H_2/CO mais altas.

Palavras-chave: LaNiO_3 , combustão, reforma a seco do metano, ureia, glicina.

ABSTRACT - In this work, the properties of LaNiO_3 perovskites synthesized via microwave-assisted combustion using different fuels, as well as their catalytic performance in the dry reforming of methane, were evaluated. The selected fuels for the synthesis were urea and glycine. Three catalysts, LNU, LNGU, and LNG were synthesized. The materials were characterized in terms of their structural and chemical properties using XRD and TPR. Catalytic activity tests were conducted at a GHSV of 96 L/g·h for 15 hours, and the formed carbon was analyzed by thermogravimetry and scanning electron microscopy. The results demonstrated that the type of fuel influences the formation of structural phases, as well as the catalytic activity of the obtained catalysts. The catalytic test results confirmed that the catalysts prepared using a combination of fuels achieved higher CH_4 conversions and H_2/CO ratios.

Keywords: LaNiO_3 , combustion, dry reforming of methane, urea, glycine.

Introdução

Nas últimas décadas, a crescente preocupação com os impactos ambientais associados ao uso intensivo de combustíveis fósseis tem sido amplamente debatida, especialmente devido as mudanças climáticas, causadas em grande parte pelo efeito estufa gerado pelas elevadas emissões dos gases como o dióxido de carbono (CO_2) e o

metano (CH_4) na atmosfera. Segundo dados divulgados pela International Energy Agency (IEA), o ano de 2023 houve um aumento de 1,1% nas emissões de CO_2 , atingindo o valor histórico de 37 bilhões de toneladas (Gt) lançadas na atmosfera (1). Nesse cenário, o processo de Reforma a Seco do Metano (RSM), especialmente quando aplicado ao biometano, tem se mostrado uma alternativa bastante

promissora, uma vez que converte CH_4 e CO_2 , principais componentes do biogás, em gás de síntese (H_2 e CO), matéria-prima essencial para a produção de combustíveis líquidos e de produtos químicos de alto valor agregado. A razão molar 1:1 entre H_2 e CO nesse processo permite sua aplicação no processo Fischer-Tropsch para obtenção de combustíveis (2,3).

No processo RSM, o catalisador exerce um papel fundamental na obtenção de elevadas taxas de conversão e na estabilidade do sistema reacional. Catalisadores à base de metais nobres (Pt, Ru, Rh e Pd) apresentam desempenho catalítico elevado e alta resistência a deposição de carbono, no entanto, seu alto custo limita sua aplicação em larga escala (3,4). Diante desse desafio, torna-se necessária a busca por materiais catalíticos alternativos, de menor custo e boa estabilidade térmica, sem comprometer a eficiência do processo. Uma escolha promissora é a utilização de perovskitas com estrutura ABO_3 , classificadas como catalisadores “all-in-one”, cuja rede cristalina apresenta um sítio B, geralmente um metal de transição com configuração 3d, 4d ou 5d, que atua como a fase ativa do processo, enquanto o óxido do sítio A, comumente um metal alcalino-terroso ou de terras raras, funciona como suporte catalítico (5). Devido à vasta possibilidade de combinações possíveis entre as espécies que compõem os sítios estruturais, as perovskitas permitem um ajuste racional das propriedades estruturais, eletrônicas e redox, podendo ser configuradas para maximizar o desempenho catalítico, aumentar a seletividade e mitigar processos de desativação catalítica.

Além da composição catalítica, o método de síntese exerce influência significativa sobre o desempenho dos materiais, uma vez que a rota sintética afeta diretamente as propriedades e o custo final do material obtido (6,7). Entre os métodos disponíveis, a síntese por combustão destaca-se pelas suas vantagens em relação aos métodos convencionais, como maior simplicidade operacional, baixo consumo energético, tempo de síntese reduzido e baixo custo, resultando em materiais com elevado desempenho e baixa taxa de deposição de carbono (8,9).

Um dos parâmetros críticos neste método é a escolha do combustível, que influencia diretamente a liberação de gases, a temperatura de ignição e, consequentemente, as características finais do produto. Neste trabalho, foram utilizados dois combustíveis com propriedades químicas distintas (ureia e glicina) aplicados de forma isolada e em combinação, na síntese da perovskita LaNiO_3 via combustão assistida por micro-ondas. A proposta visa avaliar a influência da natureza do combustível sobre as propriedades estruturais e catalíticas do material, bem como seu desempenho na Reforma a seco do metano, com foco na conversão de CH_4 e CO_2 , rendimento de H_2 , desativação e resistência à formação de coque.

Experimental

Os catalisadores LaNiO_3 foram preparados a partir do método de combustão assistida por micro-ondas, utilizando ureia e/ou glicina como combustível para o processo. Os cálculos para a quantidade de combustível foram feitos a partir da química de explosivos e propelentes (10). Como sais precursores foram utilizados o nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma Aldrich) e o nitrato de Lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma Aldrich). Inicialmente, o combustível foi dissolvido em água destilada, mantendo-se agitação constante e temperatura de 60 °C. Após a dissolução completa do combustível, os sais precursores foram adicionados à mistura, respeitando a razão molar 1:1 entre os íons La^{3+} e Ni^{2+} , até a obtenção de uma solução homogênea. Após a homogeneização, a mistura reacional foi aquecida em um forno de micro-ondas doméstico adaptado, com potência de 900W, durante 10 minutos até a formação da chama e, consequentemente, do produto de combustão. Após a obtenção, as amostras foram calcinadas à 700°C durante 2h para remoção dos resíduos orgânicos e impurezas. Foram obtidos três catalisadores: LNU utilizando apenas ureia como combustível, LNGU com uma mistura equimolar (1:1) dos combustíveis ureia e glicina, e LNG com glicina como combustível.

A estrutura cristalina e o número de fases estruturais presentes no material foram analisados por difração de raios X, utilizando um equipamento Shimadzu XRD 7000 diffractometer, com radiação $\text{CuK}\alpha$ de 30 Kv e 30 mA, operando na faixa 2θ de 10° a 80°, com passo 0.01° e tempo de scanning de 1°/min. Para o tratamento de dados utilizou-se o software X'pert High Score Plus para identificação das fases presentes utilizando as cartas com código ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Os perfis de redução dos catalisadores foram obtidos em um analisador de quimissorção da *Micromeritics Autochem II 2920* equipado com detector TCD. O estudo foi feito em um reator de quartzo em formato "U", com leito fixo, utilizando uma solução de 10% mol H_2 em Ar. A temperatura oscilou entre 30 e 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto.

A reforma a seco do metano foi realizada em unidade catalítica acoplada a um cromatógrafo gasoso (Varian CP-3800) equipado com detector TCD (*Thermal Conductive Detector*). Cerca de 25 mg do catalisador foram depositados em um leito de lã de quartzo e inseridos no reator tubular fixo com volume de 6mL na região do leito catalítico. Em seguida, os catalisadores foram ativados com um fluxo constante de H_2 (10:90 mol de $\text{H}_2:\text{N}_2$) até 700°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Após atingir a temperatura desejada os catalisadores foram submetidos a uma isoterma de 1h em atmosfera redutora com posterior purga de N_2 por 5 min. Para o teste de estabilidade dos catalisadores foi utilizado gás de reforma (10:10:80 mol de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2$) com vazão de 30 mL.min⁻¹ por 15 h, obtendo-se a gas hourly

space velocity (GHSV) igual a 96 L/g.h. O teste de estabilidade catalítica foi conduzido a uma temperatura de 800 °C. A conversão de CH₄, CO₂ e a razão H₂/CO foram calculados pelas equações (1-3), respectivamente.

$$\text{Conversão de CH}_4 = \frac{(\text{CH}_4)_{\text{inicial}} - (\text{CH}_4)_{\text{final}}}{(\text{CH}_4)_{\text{inicial}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Conversão de CO}_2 = \frac{(\text{CO}_2)_{\text{inicial}} - (\text{CO}_2)_{\text{final}}}{(\text{CO}_2)_{\text{inicial}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Razão } \left(\frac{\text{H}_2}{\text{CO}}\right) = \frac{(\text{H}_2)_{\text{final}}}{(\text{CO})_{\text{final}}} \times 100\% \quad (3)$$

Após os testes de reforma a seco do metano, os catalisadores tiveram suas microestruturas analisadas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Tescan Vega LMU, equipado com filamento de tungstênio e detector EDS. Inicialmente, os catalisadores foram metalizados por pulverização catódica com ouro em um metalizador G20, durante 200s com corrente 10mA. O estudo foi conduzido sob vácuo aplicando uma voltagem de 20keV.

A quantificação do carbono formado durante o teste de estabilidade catalítica foi realizada por meio de análise termogravimétrica (TGA), utilizando um equipamento da NETZSCH, modelo STA 449 F5 Jupiter. Aproximadamente 4 mg de amostra foram analisadas na faixa de temperatura de 30 a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo contínuo de ar sintético de 20mL/min.

Resultados e Discussão

Os padrões de difração de raios X dos catalisadores são apresentados na Figura 1. De acordo com os difratogramas, observou-se a formação de picos de difração característicos da perovskita LaNiO₃ (arquivo ICDD n° 01-088-0633) com estrutura romboédrica de grupo espacial R3c (2θ em 32,76°). Adicionalmente, foram observados picos de difração característicos da perovskita com estrutura tetragonal do tipo dupla La₂NiO₄ (2θ em 31,34°), em conformidade com o arquivo ICDD n° 01-080-1346. A presença simultânea dessas fases indica que o método de síntese por combustão assistida por micro-ondas foi eficiente na formação das estruturas cristalinas desejadas.

O catalisador preparado com 100% de glicina (LNG) exibiu maior cristalinidade entre as amostras preparadas, seguido pelo material sintetizado com 100% de ureia (LNU). Em contraste, a amostra contendo uma mistura equimolar desses combustíveis (LNGU) apresentou picos de menor intensidade e mais largos. Entretanto, observou-se a formação preferencial da fase perovskita LaNiO₃ nas amostras sintetizadas com mistura equimolar de

combustíveis (LNGU) e com ureia como único combustível (LNU). Enquanto que na amostra LNG, sintetizada com 100% de glicina, foi observada o favorecimento da formação da perovskita com estrutura La₂NiO₄.

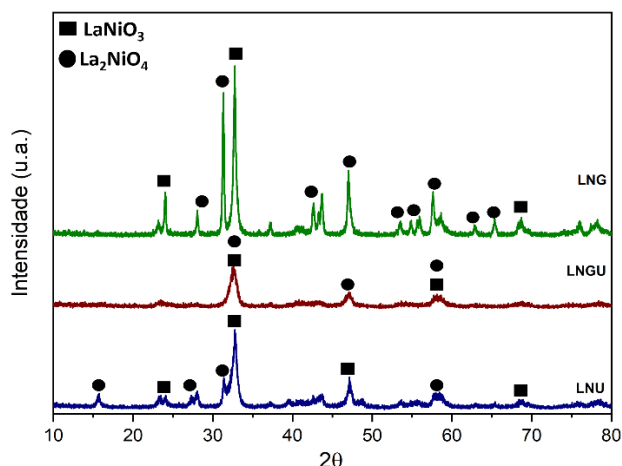


Figura 1. Padrões de DRX das amostras LNU, LNGU e LNG.

Os perfis de redução dos catalisadores estão apresentados na Figura 2. A redução da perovskita LaNiO₃ para formação da estrutura Ni⁰/La₂O₃ pode ocorrer por meio de 2 ou 3 etapas (10,11). Na redução em duas etapas ocorre a passagem da fase LaNiO₃ para a fase La₂NiO₅, correspondendo a redução do Ni³⁺ para o Ni²⁺, seguida da passagem da fase intermediária (La₂NiO₅) para formação no Ni⁰ metálico disperso sobre a matriz La₂O₃. Já a Redução em três etapas pode envolver a formação de diferentes intermediários como, La₄Ni₃O₁₀ e La₂NiO₄, antes da obtenção do Ni⁰ (10,11). Os catalisadores LNU e LNGU apresentaram dois eventos característicos da redução em duas etapas. O primeiro evento, na faixa de 200-300°C, está associado a redução do Ni³⁺ para o Ni²⁺ e o segundo na faixa de 310-500°C, está relacionado à conversão da fase intermediária, La₂NiO₅, em Ni⁰. Por outro lado, o catalisador LNG apresentou um perfil de redução dividido em três etapas, com o primeiro evento entre 200-280°C, o segundo na faixa de 300-400°C, que sugere a formação das fases intermediárias, e o terceiro entre 410-500°C. Essa diferença pode estar associada à influência do combustível utilizado na síntese, uma vez que a glicina favoreceu a formação da fase La₂NiO₄, que é um dos intermediários possíveis na redução da perovskita LaNiO₃ (10,11).

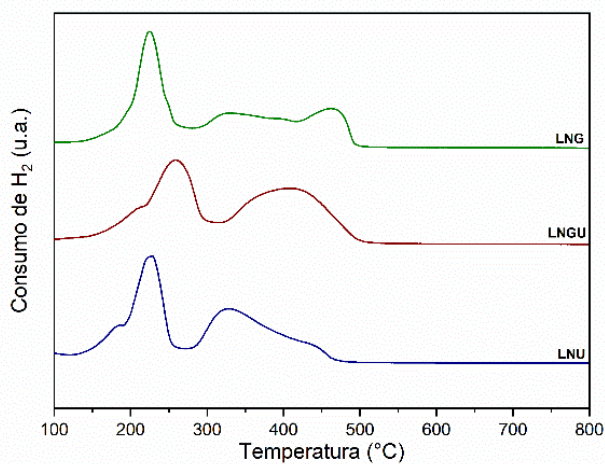


Figura 2. Perfis de TPR-H₂ dos catalisadores LNU, LNGU e LNG.

A estabilidade dos catalisadores foi avaliada em testes de longa duração, com 15 horas de operação contínua na reforma a seco do metano. Conforme mostra a Figura 3, os catalisadores permaneceram ativos ao longo de todo o período de reação, apresentando apenas quedas suaves nas conversões de CH₄ e CO₂. Essa estabilidade operacional está intrinsecamente relacionada às propriedades estruturais do LaNiO₃, a qual atua como precursor catalítico na reação de reforma a seco do metano. A principal razão para tal comportamento é o fenômeno de exsolução de partículas de níquel, que ocorre durante a ativação em ambiente redutor (fluxo de H₂), promovendo a formação de níquel metálico altamente disperso sobre uma matriz de óxido de lantânio (La₂O₃) (12-14) conhecido por sua elevada basicidade.

A presença de La₂O₃ como suporte contribui significativamente para a etapa regenerativa do mecanismo catalítico, facilitando a adsorção dissociativa do CO₂ e oxidando o coque formado in situ, o que mitiga a desativação por encapsulamento da fase ativa (15).

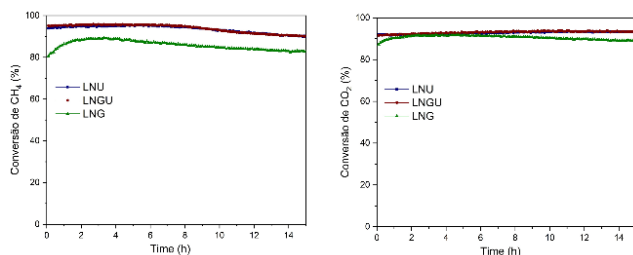


Figura 3. Teste de estabilidade dos catalisadores durante 15h.

Contudo, os resultados demonstram que a estabilidade não foi uniforme entre todas as composições avaliadas. O catalisador sintetizado a partir da mistura binária equimolar (1:1) de ureia e glicina (LNGU) e o catalisador apenas com ureia (LNU) apresentaram altos valores de conversão tanto

para o CH₄ quanto para o CO₂, com perdas mínimas ao longo das quinze horas de reação, indicando uma boa resistência a desativação térmica desses catalisadores.

Esse desempenho está em concordância com os perfis de redução obtidos por TPR-H₂, os quais revelaram uma facilidade de redução dessas amostras. Em contrapartida, o catalisador com glicina (LNG) apesar de apresentar uma conversão acima de 80% de CH₄ foi inferior na atividade catalítica quando comparado as outras amostras, além disso, apresentou indícios de desativação durante o teste devido a sua queda mais brusca na conversão de CH₄. Esse comportamento é diretamente atribuído à elevada formação da fase secundária La₂NiO₄, a qual é pouco redutível em comparação à fase desejada (LaNiO₃) semelhante ao observado no trabalho realizado por Bhaskaran e colaboradores (16).

No que diz respeito a conversão de CO₂ não foi observada diferenças significativas no emprego dos diferentes combustíveis. A razão H₂/CO produzida no teste também foi avaliada conforme mostra a Figura 4. Nota-se que todos os catalisadores apresentaram razão H₂/CO próximo a 1, que é o desejado para reações de reforma a seco do metano. Durante as 5 primeiras horas de reação o catalisador LNGU foi que mais se aproximou 1 e teve baixa redução frente aos outros catalisadores após 15h. O LNG apesar de iniciar próximo a 1 nas primeiras 5h sofre diminuição mais significativa na razão H₂/CO, indicando desativação catalítica durante o teste seja pela formação de carbono ou pela ocorrência de reações paralelas indesejadas, como a reação reversa de deslocamento de água e gás, no qual o hidrogênio é consumido para produzir CO e H₂O (17).

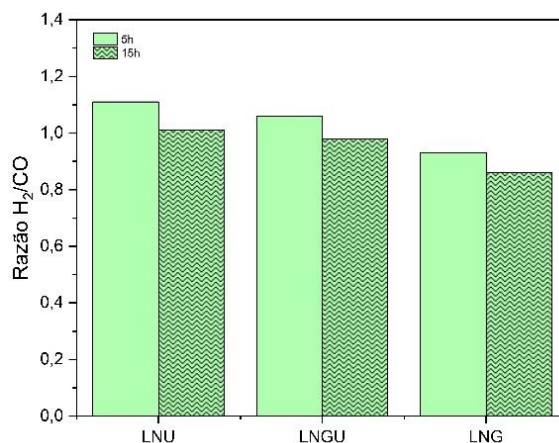


Figura 4. Razão H₂/CO durante 5h e 15h de teste catalítico.

As micrografias dos catalisadores após teste de reforma a seco do metano (Figura 5) demonstraram formação de materiais carbonáceos do tipo filamentosos na superfície dos catalisadores.

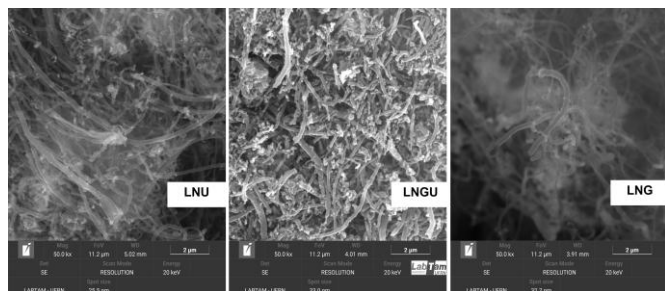


Figura 5. MEV dos catalisadores LNU, LNU e LNG após o teste de reforma a seco do metano.

As curvas de análise termogravimétrica (Figura 6) estão em concordância com as micrografias obtidas. A Figura 6 mostra dois eventos de perda de massa, um na faixa de 300-400°C que corresponde a perda do CO₂ adsorvido na superfície e outro na faixa de 450-700°C que corresponde a oxidação do carbono depositado sobre a superfície do catalisador formando CO e CO₂ (17).

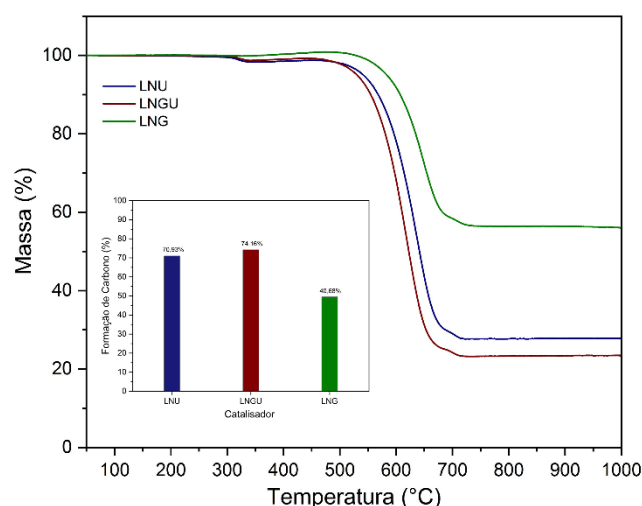


Figura 6. Curvas de análise termogravimétrica dos catalisadores e porcentagem da formação de carbono.

Conforme mostrado na figura 6, o catalisador LNGU gerou 74,16 % de carbono, enquanto o LNU produziu 70,93% e o LNG 40,68%. Se focarmos apenas na deposição de coque, o catalisador de glicina seria o mais apropriado para a reforma, devido à sua taxa reduzida de deposição de carbono. No entanto, essa taxa está ligada à sua reduzida

atividade catalítica em comparação com os outros catalisadores. Portanto, apesar de uma formação de carbono considerável os catalisadores LNU e LNU se mostraram efetivos para reforma a seco do metano, pois não desativaram durante o teste de estabilidade, indicando que o carbono formado na superfície dos catalisadores não provou bloqueio dos sítios ativos, permitindo maior tempo de operação sem impacto no desempenho catalítico (18).

Conclusões

O método de síntese de combustão por micro-ondas se mostrou eficiente para obtenção de catalisadores à base da Perovskita LaNiO₃. O catalisador LNG apresentou perfil de redução em três etapas e o LNU e LNU em duas. O teste catalítico juntamente com as curvas de análise termogravimétrica revelou que o uso de diferentes combustíveis influencia nas propriedades catalíticas dos materiais sintetizados e indicam o catalisador LNGU como promissor para aplicação na reforma a seco do metano.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao projeto SisH2-MCTI (processo nº 408087/2022-6), cujo fomento foi essencial para viabilizar o desenvolvimento desta pesquisa. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Referências

1. IEA, World Energy Outlook 2023, IEA, Paris. Licence: CC BY 4.0.
2. A. Choya; B. de Rivas; M.L. No; J.I. Gutiérrez-Ortiz; R. López-Fonseca, *Fuel* **2024**, 358, 130166.
3. W.J. Jang; J.O. Shim; H.M. Kim; S.Y. Yoo; H.S. Roh, *Catal. Today* **2019**, 324, 15–26.
4. M. Fan; A.Z. Abdullah; S. Bhatia, *ChemCatChem* **2009**, 1(2), 192–208.
5. S. Bhattar; Md.A. Abedin; S. Kanitkar; J.J. Spivey, *Catal. Today* **2021**, 365, 2–23.
6. F.V. Maziviero; D.M.A. Melo; R.L.B.A. Medeiros; J.C.A. Silva; T.R. Araújo; Â.A.S. Oliveira; *et al.*, *J. Energy Inst.* **2024**, 113, 101523.
7. Â.A.S. Oliveira; R.L.B.A. Medeiros; G.P. Figueredo; H.P. Macedo; R.M. Braga; F.V. Maziviero; *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, 43(20), 9696–9704.

8. G.P. Figueredo; R.L.B.A. Medeiros; H.P. Macedo; Â.A.S. de Oliveira; R.M. Braga; J.M.R. Mercury; *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, 43(24), 11022–11037.
9. G.S. Gallego; F. Mondragón; J. Barrault; J.M. Tatibouët; C. Batiot-Dupeyrat, *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, 311, 164–171.
10. S.R. Jain; K.C. Adiga; V.R. Pai Verneker, *Combust. Flame* **1981**, 40(C), 71–79.
11. S. Singh; D. Zubenko; B.A. Rosen, *ACS Catal.* **2016**, 6(7), 4199–4205.
12. P. Cao; *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126(1), 786–796.
13. E.P. Komarala; I. Komissarov; B.A. Rosen, *Catalysts* **2020**, 10(1), 1–12.
14. Y. Zhang; *et al.*, *ACS Catal.* **2024**, 14(13), 10009–10021.
15. F.S. Al-Mubaddel; *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, 46(27), 14225–14235.
16. A. Bhaskaran; *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, 365, 2–23.
17. V.S.S. Favacho; *et al.*, *Catal. Today* **2025**, 448, 115167.
18. N.A.K. Aramouni; *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, 82, 2570–2585.