

## Síntese e caracterização de um catalisador contendo a fase perovskita $\text{La}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{NiO}_3$ para reforma a seco de biogás

Rodrigo Arbey Muñoz Meneses<sup>1\*</sup>, Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes<sup>1</sup>, Manuel Nascimento Dias Barcelos Júnior<sup>1</sup>, Juliana Petrocchi Rodrigues<sup>1</sup>, Grace Ferreira Ghesti<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Área Especial de Indústria Projeção A, Faculdade de Ciências e Tecnologias em Engenharia, Universidade de Brasília, Setor Leste (Gama), Brasília, Distrito Federal, 72444-240, Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília, Distrito Federal, 70910-900, Brasil

\*e-mail: ramunoz@unb.br

### Resumo

O catalisador contendo La, Mg e Ni foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos para aplicação como catalisador na reforma a seco de biogás. A síntese foi realizada pela mistura de ácido cítrico e etilenoglicol em uma razão mássica de 1:4. As análises térmicas (DSC e TG) indicaram que um tratamento térmico a 500 °C por 2 horas seria suficiente para remover o conteúdo orgânico e produzir o material cerâmico. A difração de raios X confirmou a formação do composto  $\text{La}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{NiO}_3$  do tipo perovskita com presença majoritária da fase cúbica  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$ . A microscopia eletrônica de transmissão revelou nanopartículas aglomeradas com tamanhos abaixo de 50 nm. Testes catalíticos preliminares mostraram alta atividade, conforme indicado pela deposição significativa material carbonoso na superfície do catalisador após curtos tempos de reação (30, 45 e 70 minutos). As análises de FTIR do biogás antes e depois da reforma sugeriram a ocorrência de reações catalíticas entre o metano e o dióxido de carbono, evidenciadas pelo aparecimento de uma banda relacionada às ligações C–O em 2400  $\text{cm}^{-1}$ . A análise por espectroscopia Raman do catalisador após as reações de reforma confirmou as bandas características de carbono grafítico/nanotubular.

**Palavras-chave:** Síntese, reforma a seco, biogás, catalisador.

### 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda global por fontes energéticas sustentáveis, além da necessidade urgente de mitigar as emissões de gases de efeito estufa (GEE) têm impulsionado a investigação de rotas catalíticas voltadas para o aproveitamento energético de recursos renováveis, bem como tecnologias para a conversão de biogás em produtos de maior valor agregado, como o gás de síntese (syngas), composto por  $\text{H}_2$  e CO. A reforma a seco do biogás (dry reforming of methane, DRM) destaca-se por utilizar simultaneamente dois gases de efeito estufa – metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) – como reagentes, contribuindo para minimizar emissões atmosféricas e a produção de hidrogênio limpo [1-7].

Nesse contexto, o uso de biogás como fonte alternativa renovável tem se mostrado promissor, especialmente quando associado a estratégias de reforma interna para superar desafios como a deposição de carbono nos eletrodos [4]. O biogás é gerado por meio da digestão anaeróbica de resíduos orgânicos, sendo composto majoritariamente por metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ),

podendo ser utilizado na DRM sem purificação prévia [5,8]. Sua valorização por meio da conversão em gás de síntese representa uma estratégia promissora tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico, podendo viabilizar aplicações em células a combustível, produção de combustíveis líquidos via processo Fischer–Tropsch e insumos químicos diversos. Dentre as rotas possíveis, a reforma a seco do metano destaca-se por permitir o aproveitamento simultâneo de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , convertendo-os em produtos úteis por meio da reação endotérmica:  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$  ( $\Delta H^\circ = +247 \text{ kJ/mol}$ ). Apesar de seus benefícios, o processo enfrenta desafios técnicos relevantes, como a necessidade de elevadas temperaturas (700–900 °C), a desativação dos catalisadores por sinterização térmica, oxidação da fase ativa e deposição de coque [1,6,7].

Os catalisadores à base de níquel (Ni) são amplamente utilizados em função de seu bom desempenho catalítico e baixo custo, quando comparados a metais nobres como ródio ou rutênio. Entretanto, o Ni metálico sofre com severo depósito de carbono, sobretudo, quando suportado em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , o que limita sua estabilidade a longo prazo [1,3]. Por isso, pesquisas têm sido impulsionadas e exploram a adição de promotores, como lantânio (La) e titânio (Ti), bem como o uso de diferentes métodos de síntese, na tentativa de minimizar esses efeitos. Em um estudo recente, foram comparadas três rotas de preparação (impregnação, coprecipitação e método Pechini) para a formulação de catalisadores Ni-La-Ti, demonstrando que o método de síntese afeta fortemente a dispersão das fases metálicas, a resistência à sinterização e a deposição de carbono [2]. É observado também que a presença de La confere maior estabilidade e menor desativação por sinterização, atribuída à presença de sítios ácidos fortes e à maior dispersão do NiO. A formação de filamentos de carbono é observada em amostras testadas a 600 e 700 °C, sendo a sinterização a principal causa de desativação nos catalisadores que não contem La [7-9].

Estudos recentes também apontam que a eficiência catalítica pode ser significativamente influenciada pelo método de síntese adotado. Técnicas como o método dos precursores poliméricos, Pechini e combustão por citrato afetam diretamente a homogeneidade da mistura e a formação da fase cristalina desejada, além de impactarem o tamanho de partícula, a área superficial e as propriedades redox dos catalisadores obtidos [10]. O método de polimerização do tipo Pechini é uma mistura de íons positivos em solução, seguida pela transformação controlada da solução em um gel polimérico, da remoção da matriz polimérica, no desenvolvimento de um precursor de óxido com elevado grau de homogeneidade [11]. Esse método pode ser benéfico para o controle do tamanho das partículas metálicas e da área superficial, além de aumentar a resistência à desativação [12-14].

As perovskitas são estruturas cristalinas em que o cátion A (geralmente um íon grande como  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Ba}^{2+}$ ) ocupa os vértices do cubo, e o cátion B (tipicamente um metal de transição como  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{3+}$ ) está localizado no centro da célula unitária. O oxigênio ocupa as faces do cubo, formando octaedros  $\text{BO}_6$ . Essa estrutura permite substituições iônicas tanto no sítio A quanto no sítio B, favorecendo a criação de vacâncias de oxigênio, o que é essencial para a mobilidade de oxigênio e reações redox, características desejáveis em processos como a reforma a seco do metano [3].

Perovskitas à base de lantânio (La) têm demonstrado bom desempenho em reações de reforma devido à sua basicidade, que favorece a adsorção de  $\text{CO}_2$  e promove a gasificação de depósitos de carbono através da reação de Boudouard reversa. Além disso, a inserção de metais como Mg e Ni no sítio B da estrutura perovskítica pode não apenas gerar sítios ativos bem dispersos, mas também facilitar o fenômeno de exsolução, fenômeno em que íons metálicos dopados no sítio B (por exemplo,  $\text{Ni}^{2+}$ ) são reduzidos e enviados para a superfície como nanopartículas metálicas bem ancoradas, promovendo alta estabilidade térmica e resistência à sinterização e formação de coque [15-17]. Essa estratégia tem se mostrado superior em relação a métodos tradicionais como a impregnação úmida, especialmente na formação de nanopartículas de Ni com forte interação com o suporte [1,3].

Óxidos mistos do tipo perovskita são materiais promissores para aplicações catalíticas em altas temperaturas devido à sua notável estabilidade termoquímica e à sua capacidade de se reduzir parcialmente em condições redutoras, formando partículas metálicas nanométricas que favorecem a resistência à deposição de coque. O lantânio (La) é comumente empregado no sítio A da perovskita por conferir alta estabilidade térmica, enquanto o níquel (Ni) é reconhecido por sua alta atividade e baixo custo. Além disso, foi adicionado Mg a fim de diminuir a formação de coque e desativação do catalisador sem prejudicar a estabilidade do catalisador em temperatura reacional. Estudos mostram que a troca do La por Mg (de menor raio iônico) proporciona maior atividade e resistência à deposição de carbono [3].

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de um catalisador do tipo contendo o composto  $\text{La}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{NiO}_3$ , com estrutura tipo perovskita, o qual foi obtido pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), visando sua aplicação na reforma a seco do biogás. Foram avaliadas as características estruturais, morfológicas e a atividade catalítica preliminar, com foco no comportamento do material em tempos curtos de reação e na propensão à formação de produtos carbonosos. Este estudo contribui para o avanço no desenvolvimento de catalisadores estáveis e eficientes para valorização energética do biogás e produção de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ).

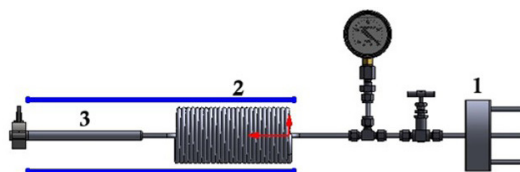
## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Síntese do catalisador a base de níquel, lantânio e magnésio

O catalisador a base de níquel, lantânio e magnésio foi sintetizado pelo Método dos Precursores Poliméricos (ou Método Pechini) seguindo a metodologia descrito por Kuras e Petit (2007) [14]. Para isso, nitrato de níquel, da marca Sigma-Aldrich, com pureza  $\geq 97\%$ , nitrato de magnésio, da marca Neon, com pureza de 98% e nitrato de lantânio, da marca Sigma-Aldrich com pureza de 99,99% foram dissolvidos em 150 mL de água deionizada tipo II, sob agitação constante. Em um segundo recipiente, ácido cítrico e etilenoglicol foram misturados na razão molar 1:4, conforme descrito por Pechini, também sob agitação contínua. As duas soluções foram combinadas sob agitação por um tempo de 10 minutos. Em seguida, adicionou-se hidróxido de amônio até ajuste do pH para 9. A mistura final foi aquecida a  $120^\circ\text{C}$  para favorecer a reação de polimerização e promover a remoção do solvente. Ao atingir consistência viscosa, o gel foi submetido a tratamento térmico em forno a  $350^\circ\text{C}$  por 2 horas, resultando em um pó escuro, aqui denominado pré-calcinado.

### 2.2. Reforma a seco do biogás

A reforma a seco do biogás foi conduzida no reator ilustrado na Figura 1 operando a uma temperatura de  $900^\circ\text{C}$ , sob atmosfera controlada. O biogás utilizado foi previamente coletado e armazenado em cilindros pressurizados, sendo introduzido no reator com fluxo constante. Antes do ensaio, o biogás foi caracterizado utilizando o kit de análise da Alfakit, sendo identificado um teor aproximado de 60% de metano ( $\text{CH}_4$ ) e 40% de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), composição típica de biogás bruto. Para o teste catalítico, foram utilizados aproximadamente 100 mg de catalisador, previamente preparado e distribuído de forma homogênea no leito reacional. O experimento teve duração total de 70 minutos, com coletas periódicas dos gases de saída ao longo do tempo de reação (30, 45 e 70 minutos). As amostras gasosas coletadas foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com o objetivo de monitorar a conversão dos reagentes e a formação dos produtos, como monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ).



**Figura 1.** Reformador a seco de biogás disponível no laboratório, 1: misturador de gases, 2: serpentina de aquecimento, 3: reator de leito fixo

### 2.3. Caracterizações

#### 2.3.1. Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA/TGA)

O pó pré-calcinado foi submetido DTA/TGA com o intuito de obter a temperatura adequada para eliminação de material orgânico, próprio do método de síntese. Esta análise é considerada como essencial, pois um aumento desmedido da temperatura pode ocasionar o aumento do tamanho de partícula, e em consequência, diminuição da atividade catalítica do catalisador. As análises foram realizadas utilizando o equipamento TA Instruments modelo SDT Q600. As medições foram realizadas em atmosfera de ar sintético (fluxo de 50 mL/min), na faixa de temperatura de  $25^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 2.3.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Amostras gasosas, antes e depois da reforma, e os catalisadores sintetizados foram analisados por esta técnica. Os espectros de infravermelho para amostras sólidas foram obtidos com espectrômetro Shimadzu FTIR Prestige, utilizando-se o método de pellets de KBr. As análises foram realizadas na faixa espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros de infravermelho para amostras gasosas foram obtidos com espectrômetro Shimadzu FTIR Prestige, utilizando-se uma ferramenta própria para análise de gases. As análises foram realizadas na faixa espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.3.3. Isotermas de adsorção de nitrogênio (BET)

Amostras do catalisador antes da reforma foram analisadas por BET. As isotermas de adsorção de nitrogênio (a 77 K) foram obtidas com o equipamento NOVA 2200e (Quantachrome). A área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

### 2.3.4. Difração de raios X (DRX)

Amostras do catalisador antes e depois da reforma foram analisadas por DRX. A análise estrutural das amostras, foi realizada utilizando o difratômetro Rigaku modelo Ultima IV com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). As condições experimentais incluíram varredura no intervalo de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ$  e velocidade de  $5^\circ/\text{min}$ .

### 2.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Amostras do catalisador antes e depois da reforma foram analisadas por MET. As análises foram realizadas com microscópio eletrônico JEOL JEM-1011. As amostras foram preparadas por dispersão em etanol, seguidas de tratamento ultrassônicas por 20 minutos, e posteriormente depositadas em grades de cobre.

### 2.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Amostras do catalisador antes e depois da reforma foram analisadas por MEV. As imagens foram obtidas com o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-1011. Pequenas quantidades das amostras foram fixadas em stubs metálicos com fita de carbono de dupla face.

### 2.3.7. Espectroscopia Raman

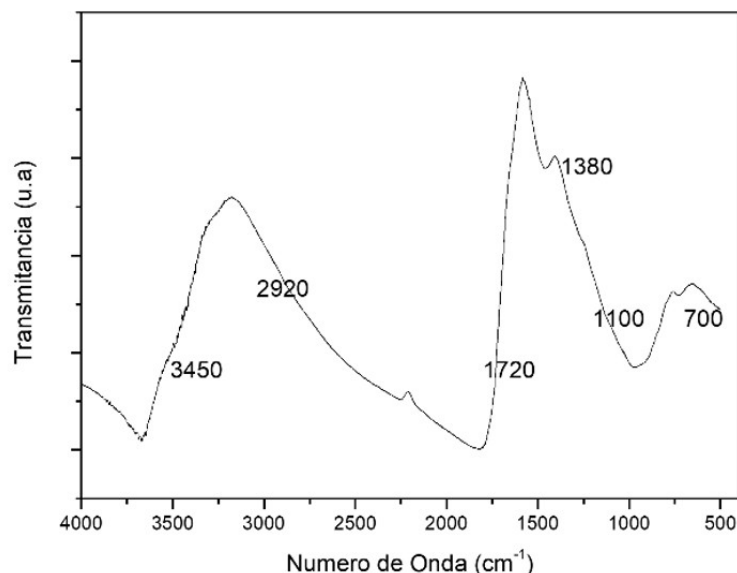
As análises Raman do catalisador antes e após reforma foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química por meio do equipamento Raman InVia da Renishaw, laser de HeNe 632,8 nm com potência máxima de 20mW, contudo a potência de medida na saída do laser foi de 16,4mW.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Caracterização do catalisador sintetizado

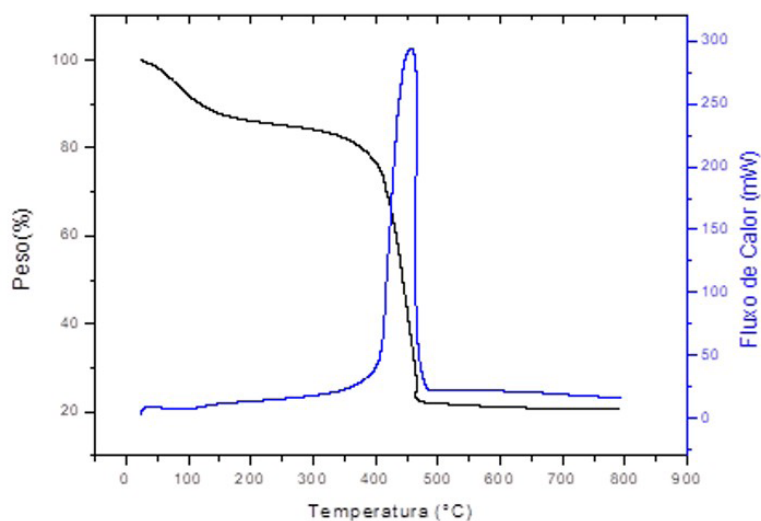
A Figura 2 apresenta o Espectro na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do material pré-calcinado onde é observada a presença de diversas bandas de absorção características de grupos orgânicos, indicando um alto teor de carbono residual, como esperado, antes do processo de calcinação. A banda larga em  $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$  está possivelmente associada à vibração de estiramento O–H de grupos hidroxila livres ou de água adsorvida/hidroxilas ligadas a ácidos carboxílicos, uma vez que materiais mesoporosos ou pouco densificados costumam mostrar largas bandas de O–H, especialmente se expostos ao ar antes da análise. A banda em  $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$  representa o estiramento assimétrico C–H de grupos  $-\text{CH}_2-$ , comum em cadeias alquílicas do etilenoglicol. A banda  $\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$  representa

o estiramento simétrico C–H de grupos metileno. A banda  $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$  representa o estiramento C=O de grupos carboxílicos (ácido cítrico residual ou ésteres). As bandas entre  $\sim 1580\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$  representam o estiramento C=C ou bandas de deformação de água ligada por hidrogênio. As bandas entre  $\sim 1380\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$  – são atribuídas à deformação angular de C–H e vibrações de grupo  $\text{–CH}_3 / \text{–CH}_2\text{–}$ . As bandas entre  $\sim 1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  representam estiramentos C–O de ésteres ou álcoois, típicos de polímeros formados na reação ácido cítrico–etilenoglicol e finalmente as bandas abaixo de  $700\text{ cm}^{-1}$  representam as bandas fracas relacionadas a vibrações metálico-oxigênio (M–O) iniciais, mas ainda pouco definidas, indicando que a rede inorgânica ainda não está formada [16].



**Figura 2.** Espectro de FTIR do pó precalcinado

Nas curvas termogravimétricas da Figura 3, na faixa entre  $100\text{--}400\text{ °C}$  foi observada a decomposição de precursores orgânicos (como ácido cítrico, etileno glicol ou resinas orgânicas) e início da decomposição de nitratos metálicos ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ), evento este observado também pela curva DTA em torno de  $250\text{--}300\text{ °C}$  [15]. Foi observado ainda que a perda de massa na faixa de temperatura entre  $380\text{--}480\text{ °C}$  poder ser originada da oxidação de carbono filamentososo [18]. Após a uma temperatura próxima aos  $500\text{ °C}$ , as análises térmicas (TG e DTA) confirmaram a completa eliminação da matéria orgânica, resultando no material cerâmico desejado, com alto grau de cristalinidade, fato que foi confirmado por DRX na sequência.



**Figura 3.** Curvas TG e DTA do catalisador sintetizado neste trabalho

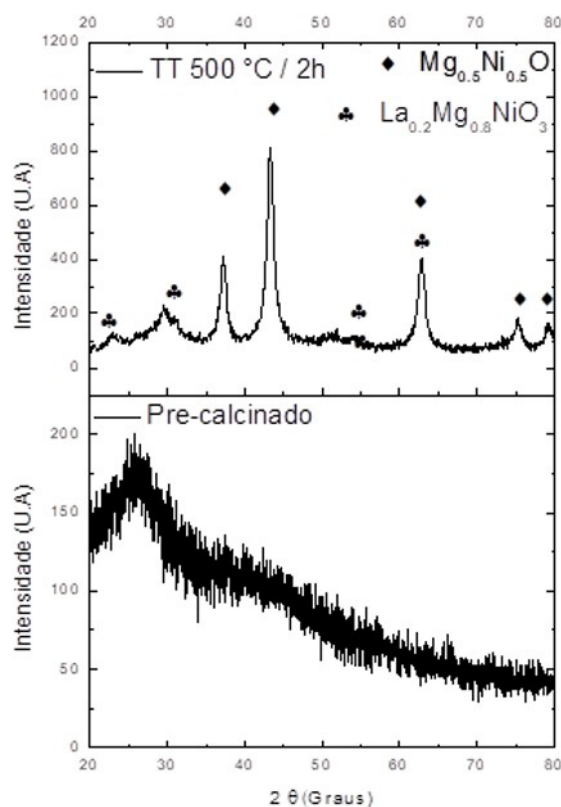
A Figura 4 mostra o difratograma de Raios X do catalisador após o tratamento térmico a 500 °C por duas horas. Esta análise permitiu comparar a estrutura da amostra antes e após a calcinação. O difratograma do material pré-calcinado apresenta um perfil difuso, sem picos definidos, característico de materiais amorfos ou com baixa ordem estrutural. Isso indica que, nessa etapa, ainda não houve formação da nenhuma fase cristalina, e o material permanece predominantemente como uma mistura de compostos orgânicos e sais metálicos não reagidos.

Por outro lado, a amostra calcinada, exibe picos de difração bem definidos, evidenciando a formação de duas fases cristalinas: a perovskita  $\text{La}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{NiO}_3$  e a solução sólida  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$ . A comparação direta entre os dois difratogramas demonstra claramente a transição do estado amorfo para o cristalino promovida pelo tratamento térmico. Com isso, pode-se inferir que o tratamento térmico utilizado neste trabalho (500 °C/2h) foi insuficiente para promover a transformação de fase, incluindo a perovskita  $\text{La}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{NiO}_3$ , confirmando os resultados obtidos por Felipe (2019) [3] que também constatou por DRX a formação da mistura de fases para a composição L2M8N calcinada a baixas temperaturas. Com o intuito de não favorecer o crescimento das partículas não foi realizado tratamento térmico adicional.

Em perovskitas  $\text{ABO}_3$  (B = Ni, Mn, Fe) a estrutura ideal é cúbica  $\text{ABO}_3$ , com B octa-coordenado e A dodeca-coordenado; distorções romboédricas/ortorrômicas são comuns à temperatura ambiente [19]. Do ponto de vista cristalográfico, a família  $\text{ABO}_3$  permite ampla substituição nos sítios A/B (La→alcalino-terrosos; Ni→outros metais), gerando não-estequiometria de oxigênio ( $\text{O}_{3\pm\delta}$ ) e variações de parâmetro de rede que se refletem no DRX (deslocamentos/intensidades relativas). Essa flexibilidade estrutural explica a estabilização simultânea da perovskita La-Mg-Ni-O e da solução sólida Mg-Ni-O no material calcinado aqui obtido [20].

A mistura perovskita + (Mg,Ni)O observada é coerente com trabalhos sobre  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ , nos quais reflexões de NiO costumam aparecer junto aos picos da perovskita quando o tratamento térmico é moderado e/ou há deficiências/segregações da rede [21].

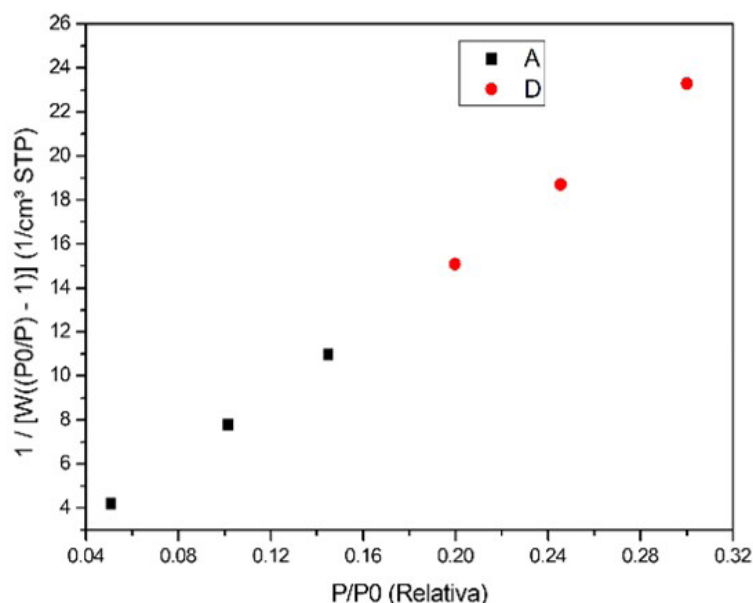
Do ponto de vista catalítico, a coexistência das duas fases é benéfica: a perovskita atua como reservatório redox e fonte de Ni exsolúvel, enquanto a solução sólida (Mg,Ni)O tende a diluir Ni e mitigar coque [20].



**Figura 4.** Difração de raios-X do catalisador sintetizado neste trabalho evidenciando mistura de fases



A Figura 5 apresenta o gráfico BET multiponto da amostra do em estudo. A análise de área superficial específica por meio do método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) revelou que o composto sintetizado e calcinado a 500 °C por duas horas apresenta uma área superficial de 45,54 m<sup>2</sup>/g. Esse valor é relativamente elevado para um óxido misto obtido a partir de rota química, indicando que o material possui uma estrutura porosa com significativa área disponível para adsorção. A curva de BET mostrou um bom ajuste linear na faixa de pressão relativa adequada, com coeficiente de correlação de  $r = 0,9995$ , confirmando a validade da análise. O valor da constante C obtido (1183,65) sugere interações fortes entre o adsorvato (N<sub>2</sub>) e a superfície do sólido, o que é compatível com a formação de uma fase cristalina com superfícies ativas bem desenvolvidas. Esses resultados indicam que a metodologia empregada foi eficaz na obtenção de um material que pode ser aplicado em processos catalíticos.



**Figura 5.** Gráfico BET multiponto do catalisador sintetizado pelo método Pechini

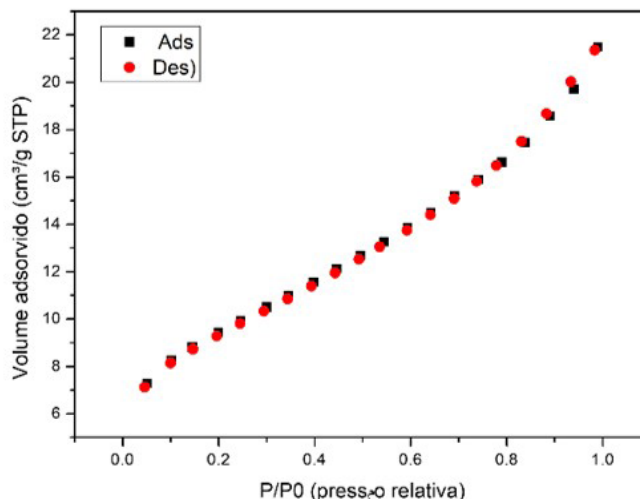
A Figura 6 apresenta os dados de adsorção/dessorção do catalisador estudado. A partir dos dados brutos de adsorção/dessorção obtidos com nitrogênio a 77 K, observou-se um aumento progressivo no volume adsorvido com o incremento da pressão relativa ( $P/P_0$ ), indicando comportamento típico de isotermas do tipo IV característica de materiais mesoporosos, conforme classificação da IUPAC. Esse tipo de isoterma é evidenciado pelo volume adsorvido que aumentou de aproximadamente 7,12 cm<sup>3</sup>/g ( $P/P_0 \approx 0,05$ ) para cerca de 21,48 cm<sup>3</sup>/g ( $P/P_0 \approx 0,99$ ), comprovando uma adsorção significativa ao longo da faixa de pressões. Essa tendência reflete a presença de poros com boa acessibilidade, o que está de acordo com a área superficial de 45,54 m<sup>2</sup>/g obtida pela análise BET [22].

É possível inferir ainda que a curva exibe um laço de histerese do tipo H3 ou H4, indicando a presença de poros não cilíndricos, como poros em fenda (slit-like) ou interpartículas em materiais lamelares. Esse comportamento é comum em catalisadores com estrutura colapsada ou aglomerados de partículas. Embora o valor exato não esteja diretamente visível nas imagens MEV ou MET, materiais semelhantes sintetizados por métodos sol-gel, citrato ou Pechini costumam ter áreas entre 10 e 60 m<sup>2</sup>/g, dependendo da calcinação [23-25].

### 3.2. Testes qualitativos de desempenho catalítico

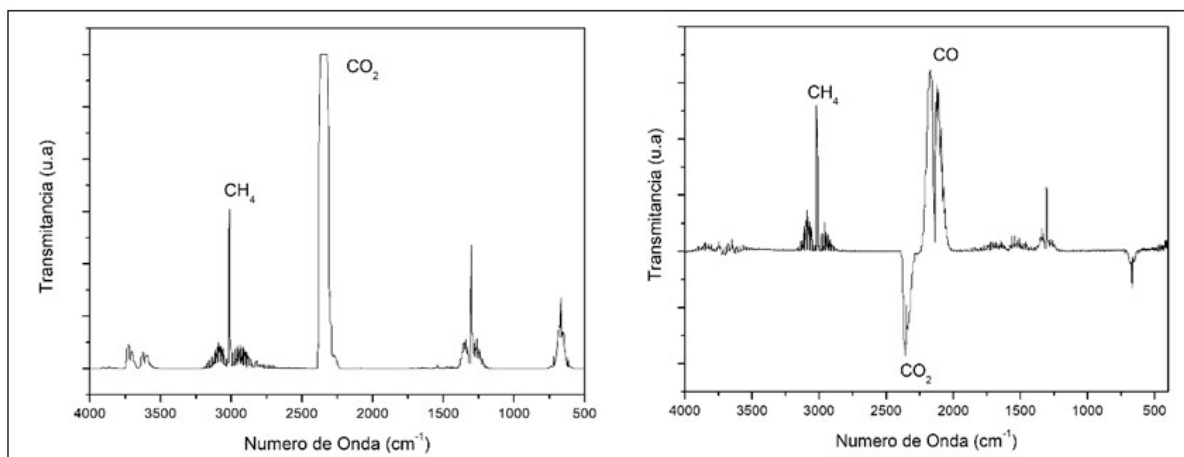
A Figuras 7 mostra os espectros de FTIR do Biogás puro e do gás após a reação de reforma de 30 minutos. Foi observada formação significativa produtos carbonosos, inferida pela análise visual no catalisador pós-teste e por FTIR dos gases. Com base nos espectros de FTIR obtidos durante o experimento de reforma a seco do biogás, é possível inferir que a reação se processou. No espectro apresentado na Figura 7(a), do Biogás puro (antes da reação) são identificadas, principalmente, bandas características de metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o que está de acordo com a composição inicial do biogás analisada com o kit da Alfakit (60% CH<sub>4</sub> e 40% CO<sub>2</sub>). No espectro da Figura 7(b)

(gás após reação por um tempo de 30 minutos), verifica-se que houve uma diminuição significativa nas bandas associadas ao  $\text{CH}_4$  e ao  $\text{CO}_2$ , acompanhada do surgimento de uma banda intensa atribuída ao monóxido de carbono (CO), o principal produto esperado da reforma a seco. Essa mudança do espectro do Biogás puro indica que a reação de conversão ocorreu de forma eficiente. Do ponto de vista estequiométrico, a reforma a seco segue a reação global:  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$



**Figura 6.** Dados de adsorção/dessorção de nitrogênio para o material  $\text{La}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{NiO}_3$  calcinado a 500 °C.

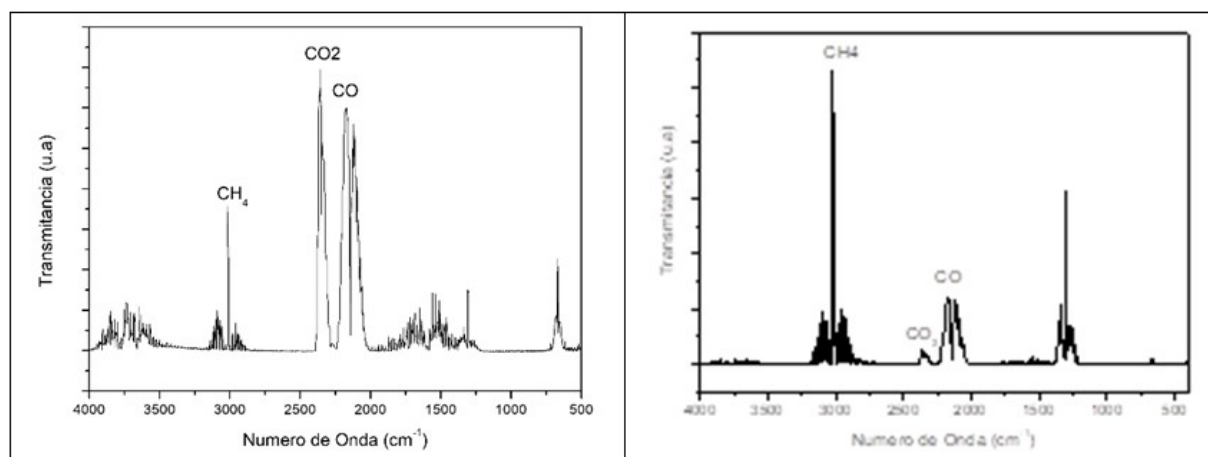
Dessa forma, para cada mol de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  consumido, espera-se a formação de 2 mols de CO e 2 mols de  $\text{H}_2$ . Como o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) não é detectável por FTIR, a formação de CO funciona como um indicador indireto da ocorrência da reação. A redução das bandas do  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  aliada à presença marcante do CO nos espectros FTIR pós-ensaio sugere que o rendimento da reação foi satisfatório. Embora não se tenha quantificação exata dos produtos apenas via FTIR, os resultados obtidos são coerentes com o rendimento teórico esperado da reforma a seco, reforçando a eficácia do catalisador e das condições reacionais adotadas (900 °C).



**Figura 7.** FTIR (a) do biogás puro (antes da reação); (b) após a reação de reforma de 30 min

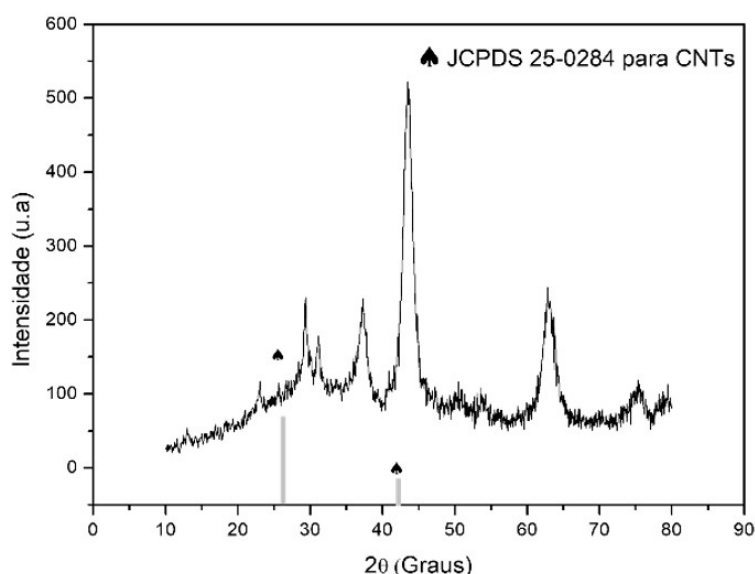
Essas alterações dos espectros foram mantidas durante todo o experimento, confirmando que, após 45 minutos (Figura 8(a)) e mesmo antes do término de 70 minutos da reação (Figura 8(b)), o sistema ainda apresentou atividade catalítica significativa, com consumo parcial dos reagentes e geração dos produtos esperados. Verifica-se que com a continuidade do experimento, até os 70 minutos, ainda são perceptíveis as transformações e foi possível verificar aumento da banda de CO quando comparado com a banda representativo do  $\text{CO}_2$ . Esses dados reforçam o bom desempenho do catalisador utilizado nas condições operacionais adotadas.





**Figura 8.** FTIR (a) após reação de reforma de 45 min; (b) do gás coletado após reação de reforma de 70 min

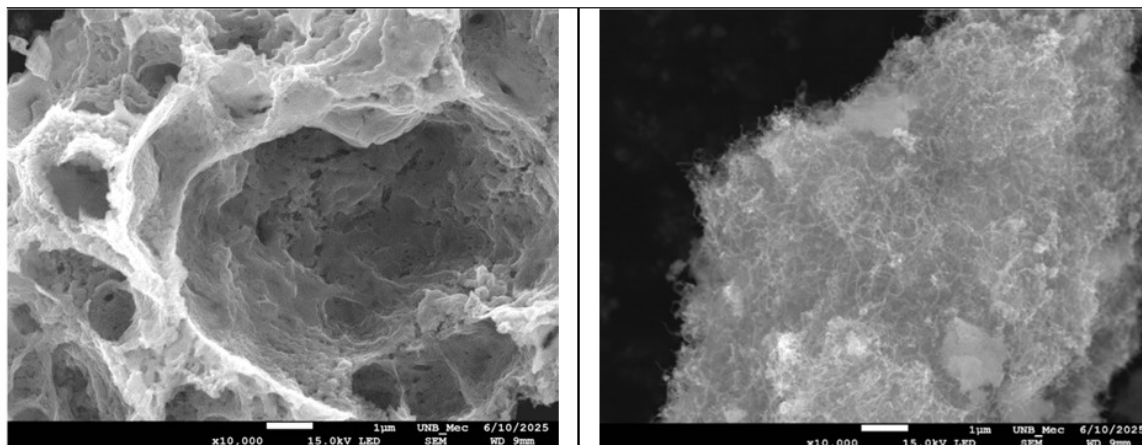
A Figura 9 mostra o difratograma de Raios X, do catalisador após a reação de reforma de 70 minutos, o qual apresenta picos bem definidos em diferentes ângulos  $2\theta$ . Foi verificado que após a reação de reforma a seco do biogás não houve sinais de redução, evidenciada pela ausência de picos intensos atribuíveis ao Ni metálico, na região de  $2\theta \approx 44.5^\circ$ – $45.5^\circ$ , o que indica boa estabilidade estrutural nas condições da reação. Verificou-se ainda a diminuição da intensidade dos picos típicos das fases presentes. Do presente difratograma foi possível identificar os picos característicos dos nanotubos de carbono (CNTs) com baixas intensidades, fato que foi corroborado com imagens MEV e MET.



**Figura 9.** Difratograma de Raios X do catalisador após reação de reforma de 70 min

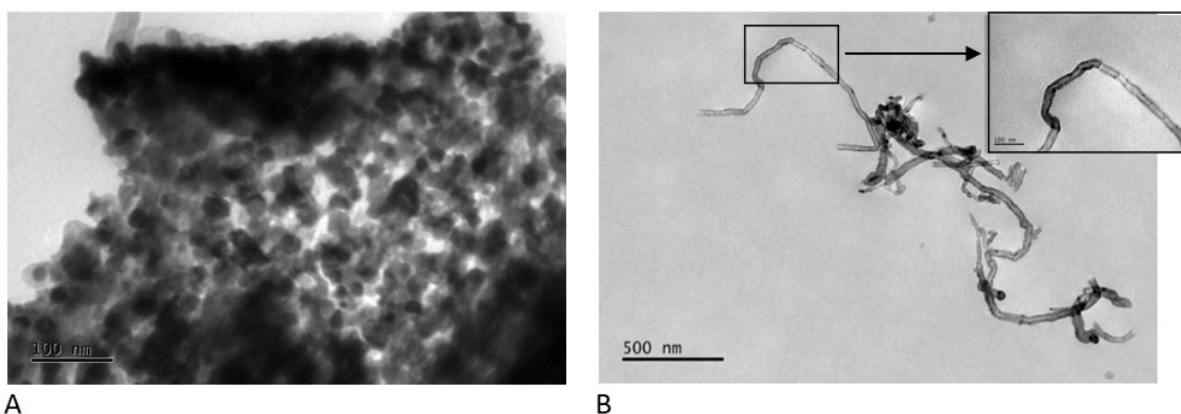
A Figura 10 apresenta as imagens obtidas por MEV do catalisador antes (Figura 10 (a)) e depois (Figura 10 (b)) da reforma. Por meio da Figura 10 (a) foi verificado que as partículas apresentam grande grau de aglomeração, sendo este comportamento típico de nanopartículas com alta área de superfície específica. Os aglomerados de partículas parecem ser duros, com sinterização parcial durante a calcinação, com porosidade de tamanho manométrico, característica de materiais mesoporosos sintetizados por métodos úmidos como o Pechini ou One-Step. A escala aparente sugere diâmetros médios de partícula na faixa nanométrica a submicrométrica, com valores que poderiam estar em torno dos ~30 a 80 nm. A textura superficial indica boa dispersão e estrutura porosa, o que corrobora com os resultados das análises BET, que indicaram áreas específicas de até  $45 \text{ m}^2/\text{g}$ . A Figura 10(b) revelou a presença de uma densa rede de filamentos finos sobre a superfície do catalisador após a reforma, característicos de nanotubos ou nanofibras de carbono formados durante o processo reacional.

Pode se observar que esses filamentos se entrelaçam, formando uma estrutura porosa e contínua que recobre parcialmente as partículas do catalisador. Observam-se também aglomerados mais densos e regiões compactas de carbono, indicando que a deposição não ocorreu de maneira uniforme, mas sim por crescimento localizado a partir de pontos de nucleação favorecidos na superfície catalítica.



**Figura 10.** Imagem de MEV relacionada ao catalisador (a) antes da reforma e (b) depois da reforma

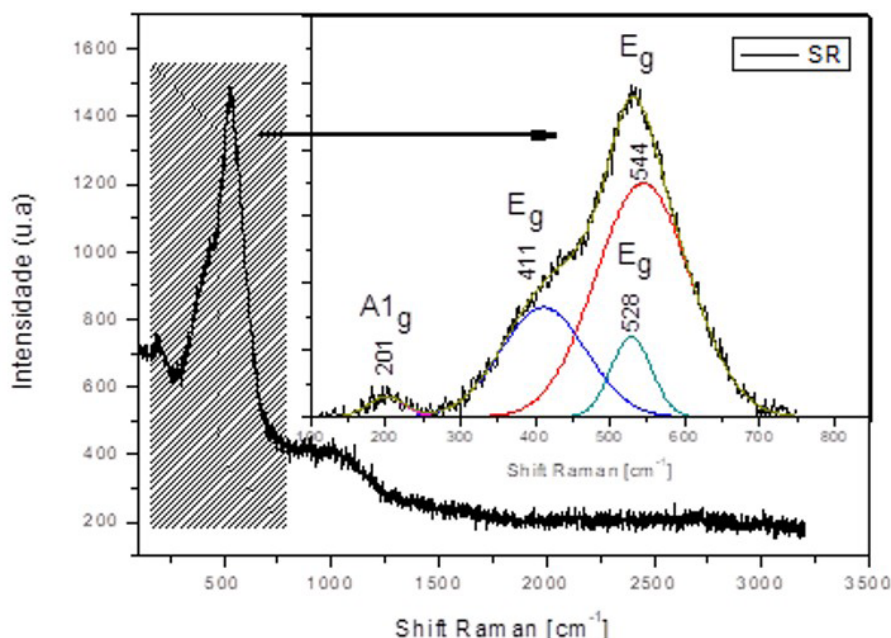
A análise por MET da Figura 11(a) revelou a formação de nanopartículas esféricas aglomeradas com tamanhos inferiores a 50 nm e bem definidos quando comparados aos resultados obtidos por Felipe (2019) [3]. Essa morfologia nanométrica é crucial, pois aumenta significativamente a área de contato do catalisador com os reagentes. É importante destacar que a forma das partículas sugere crescimento controlado durante a calcinação. A micrografia apresentada na Figura 11(b), obtida com escala de 500 nm, evidencia a presença de uma estrutura filamentosa alongada, provavelmente relacionada a nano tubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs). Os nanotubos apresentam morfologia sinuosa e comprimentos na faixa de centenas de nanômetros a poucos micrômetros, com diâmetros uniformes ao longo de sua extensão. Pode se observar também da figura a presença de nano partículas escuras aderidas às paredes ou localizadas nas extremidades dos nano tubos, possivelmente correspondentes a partículas metálicas catalisadoras sugerindo o mecanismo de crescimento *tip growth* onde a partícula metálica é deslocada conforme o nano tubo cresce.



**Figura 11.** Imagem de MET evidenciando: (a) tamanho nanométrico das partículas que compõem o catalisador e (b) os produtos carbonosos na superfície do catalisador.

A Figura 12 mostra o espectro Raman do catalisador antes das reações de reforma (SR) e a Figura 13 após os tempos de reação de 30, 45 e 70 minutos. O espectro da figura 11 exibe as bandas semelhantes à perovskita  $\text{LaNiO}_3$ . Pode-se observar da figura que a localização das bandas apresentou um deslocamento para número de onda mais alto sugerindo que o Mg incorporado substituiu o La na rede em concordância com o encontrado por Zanelli e colaboradores em 2023 em trabalho similar [26].

O modo  $E_{g3}$  observado está relacionado às vibrações dos octaedros de  $\text{NiO}_6$ , indicando um material dominado por modos de vibração M–O centrados perto de  $500\text{ cm}^{-1}$ , com múltiplos picos superpostos sugerindo mistura de pelo menos duas fases cristalinas, provavelmente a fase  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  e  $\text{La}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{NiO}_3$  conforme identificado na DRX. A região destacada entre  $300$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  é exatamente onde aparecem modos de estiramento/valência M–O em muitas fases contendo Ni, La e Mg como aquela sintetizada no presente trabalho.



**Figura 12.** Espectro Raman do catalisador antes das reações (SR).

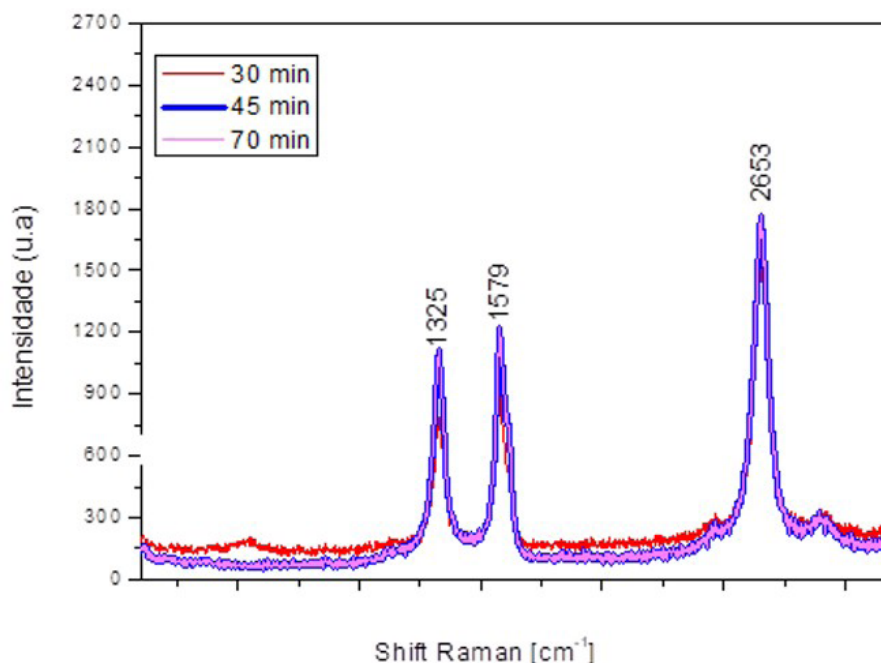
Os espectros Raman dos catalisadores pós-reação apresentados da Figura 13 exibem duas bandas bem definidas em  $1325$  e  $1579\text{ cm}^{-1}$ , associadas, provavelmente, aos modos vibracionais D e G de materiais carbonáceos. A banda D está relacionada ao espalhamento Raman induzido por desordem de carbonos  $\text{sp}^2$ . A posição e a largura de linha dessa banda permitem distinguir entre as diferentes formas alotrópicas de carbono [27].

De acordo com Belin & Epron (2005) [28], todas as formas alotrópicas de carbono são ativas na espectroscopia Raman, uma vez que a posição, largura e intensidade relativa das bandas são modificadas de acordo com as formas do carbono. Um conjunto de alta frequência (entre  $1500$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) chamado banda G, também característico de nanotubos, corresponde a uma divisão do modo de estiramento  $E_{2g}$  de grafite. Este conjunto pode ser sobreposto com a linha G de grafite residual.

A banda D na faixa de  $1285$ – $1300\text{ cm}^{-1}$ , com largura de linha de  $10$ – $30\text{ cm}^{-1}$ , é característica de nanotubos de carbono de parede simples (NCPS; SWNT). Formas cristalinas semelhantes ao grafite e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM; MWNT) exibem a banda D em torno de  $1305$ – $1330\text{ cm}^{-1}$  e com largura de  $\sim 30$ – $60\text{ cm}^{-1}$ . Isso é consistente com carbono filamental/turbostrático formado sobre Ni durante DRM [28,29].

A banda G corresponde ao movimento de alongamento de ligação no plano de pares de átomos de  $\text{C sp}^2$ . Para nanotubos de carbono, essa banda se desdobra em dois picos associados aos deslocamentos atômicos ao longo da direção circunferencial ( $G^-$ ) e axial ( $G^+$ ) do tubo. A banda D em  $1324\text{ cm}^{-1}$  com largura de linha variando de  $34$  a  $58\text{ cm}^{-1}$  e a banda G em  $1571$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , portanto, sugerem a presença de NCPM (MWNT) [28–29].

Em  $2650\text{ cm}^{-1}$  corresponde a banda 2D ( $G'$ ), *overtone* da D, típica de estruturas gráficas; em MWNT tende a ser mais larga e menos simétrica que em grafeno monocamada, mas sua presença indica domínio  $\text{sp}^2$  com empilhamento. É observado ainda que o espectro SR exibe modos de rede do sólido perovskítico abaixo de  $\sim 900\text{ cm}^{-1}$  e não mostra D/G/2D, confirmando que as bandas de carbono surgem apenas após a reação [28–29].



**Figura 13.** Espectros Raman do catalisador após com tempos de reação: 30, 45 e 70 min

#### 4. CONCLUSÕES

A síntese do catalisador contendo o composto  $\text{La}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{NiO}_3$  por meio do método dos precursores poliméricos (Pechini) foi bem-sucedida e representa um avanço significativo para a reforma a seco do biogás. Os resultados obtidos em escala laboratorial confirmaram a obtenção de um material com estrutura nanométrica, alta cristalinidade, área superficial elevada e porosidade acessível.

A espectroscopia por FTIR indicou a presença de ligações orgânicas típicas da matriz polimérica, que foram completamente eliminadas após o tratamento térmico. A calcinação ideal está acima de 500 °C quando não há mais perda significativa de massa e a estrutura se cristaliza. A análise por DTA reforça os eventos de decomposição orgânica e de nitratos metálicos em etapas bem definidas.

A análise BET revelou uma área superficial específica de 45,54 m<sup>2</sup>/g, compatível com materiais mesoporosos, e a curva de adsorção indicou histerese, confirmando uma estrutura com poros acessíveis. Esses resultados demonstram que a rota sintética adotada é eficiente para a obtenção de catalisadores de óxidos mistos com potencial aplicação em reações de reforma de biogás. A imagem por MET confirma a nanoestrutura e boa dispersão de partículas do catalisador, características fundamentais para a alta atividade e estabilidade observadas nos testes de reforma a seco.

Os testes preliminares de reforma a seco do biogás com o material sintetizado demonstraram alta atividade catalítica, evidenciada pela significativa deposição de material carbonoso em tempos de reação curtos (15, 30 e 60 minutos). Análises por FTIR no biogás antes e depois da reforma sugeriram a ocorrência de reações catalíticas entre o metano e o dióxido de carbono, com o surgimento da banda correspondente a ligações C-O em 2400 cm<sup>-1</sup>. Esses resultados experimentais reforçam o potencial promissor do material cerâmico sintetizado para essa aplicação específica. A análise por Raman do catalisador antes e após a reação de reforma mostrou que o espectro do material pós-reação (30, 45, 70 min) é dominado por sinais clássicos de carbono grafítico/nanotubular (D, G, 2D). O espectro SR exibe modos de rede do sólido perovskítico abaixo de ~900 cm<sup>-1</sup> e não mostra D/G/2D, confirmando que as bandas de carbono surgem apenas após a reação. Por DRX pode-se inferir que foi obtido um precursor perovskita/sólido-solução apto a gerar Ni<sup>0</sup> ancorado por exsolução e a fornecer espécies oxigênio/carbonato que interagem com o coque durante a DRM, um arranjo estruturalmente coerente com a estabilidade e resistência à desativação esperadas para perovskitas La-base dopadas.



Considerando a crescente demanda por fontes de energia sustentáveis e a necessidade de valorizar o biogás, os resultados indicam um caminho sólido para o escalonamento do processo. A próxima etapa de pesquisa é o estudo do reuso do catalisador no processo e a perspectiva natural seria a concepção e construção de uma planta piloto. Nela, a proposta é validar o desempenho do catalisador em condições operacionais mais próximas das industriais, otimizar parâmetros de processo e avaliar a viabilidade técnico-econômica da tecnologia. Esse passo é crucial para transformar uma promessa de laboratório em uma solução prática e sustentável para a produção de  $\text{H}_2$  e outros produtos de alto valor agregado a partir do biogás, contribuindo significativamente para a bioeconomia circular e objetivos do desenvolvimento sustentável.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Apoio e Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) pelo apoio financeiro para desenvolvimento dessa pesquisa do projeto N° 00193-00002353/2023-92.

## REFERÊNCIAS

- [1] Osti A, Costa S, Rizzato L, Senoner B, Glisenti A 2025. Photothermal activation of methane dry reforming on perovskite-supported Ni-catalysts: Impact of support composition and Ni loading method. *Catal. Today* 449, 115200. <https://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2025.115200>
- [2] Veiga S, Romero M, Faccio R, Segobia D, Apesteguía C, Pérez A L, Brondino C D, Bussi J, 2023. Biogas dry reforming over Ni-La-Ti catalysts for synthesis gas production: Effects of preparation method and biogas composition. *Fuel* 346, 128300. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128300>
- [3] Felipe L C O, 2019. Efeitos da substituição de La por Mg em óxidos do tipo perovskita La-Ni-O para reforma a seco do metano em baixa temperatura. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte. <https://repositorio.ufrn.br/server/api/core/bitstreams/c170b93f-a60d-478f-ac8e-e78dcd8de1e8/content>
- [4] Yao Y, Chen T, Zhou Z, Huang Z, Cai P, Xu L, Wang S, 2022. Investigation of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3.5}$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) catalysts on solid oxide fuel cells anode for biogas dry reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* 47, 28645-28654. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.165>
- [5] Belgacem F, Schneider R, Portha J, Medjahdi G, Balan L, Parkhomenko K, Roger A, Falk L, 2024. Influence of perovskite catalysts synthesis methods: Application to dry methane reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* 91, 977–988. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.10.119>
- [6] Kumar R, Kumar A, Pal A, 2022. Overview of hydrogen production from biogas reforming: Technological advancement. *Int. J. Hydrogen Energy* 47, 34831-34855. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.059>
- [7] Osazuwa O U, Vo D N, Ng K H, 2025. Hydrogen energy from biogas ( $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ ) via dry reforming of methane: A review on confined Ni-catalysts. *Process Saf. Environ. Prot* 198, 107045. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.107045>
- [8] Zhao X, Joseph B, Kuhn J, Ozcan S, 2020. Biogas reforming to syngas: A review. *iScience* 23, 101082. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101082>
- [9] Agún B, Ab'anades A, 2025. Comprehensive review on dry reforming of methane: Challenges and potential for greenhouse gas mitigation. *Int. J. Hydrogen Energy* 103, 395–414. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.160>
- [10] Choi Y, Sim G, Jung U, Park Y, Youn M, Chun D, Rhim G, Kim K, Koo K, 2024. Copper catalysts for  $\text{CO}_2$  hydrogenation to CO through reverse water–gas shift reaction for e-fuel production: Fundamentals, recent advances, and prospects. *Chem. Eng. J.* 492, 152283. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152283>
- [11] Tenório N V N, 2018. Síntese de catalisadores pelo método Pechini utilizando glicerol como agente quelante para a decomposição catalítica do metano. Instituto de Química e Biotecnologia, Programa de Pós Graduação em Química e Biotecnologia. <http://www.repositorio.ufal.br/handle/riufal/5512>
- [12] Gao Y, Jiang J, Meng Y, Yan F, Aihemaiti A, 2018. A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. *Energy Convers Manag* 171, 133–55. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.083>
- [13] Asencios Y J O, Bellido J D A, Assaf E M, 2011. Synthesis of NiO–MgO–ZrO<sub>2</sub> catalysts and their performance in reforming of model biogas. *Appl Catal A Gen* 397, 138–44. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.02.023>
- [14] Kuras M, Petit R R C, 2007. Studies of  $\text{LaNiO}_3$  used as a precursor for catalytic carbon nanotubes growth. *J. Mol. Catal. A Chem.* 265, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.10.014>
- [15] Yu H, Wang J, Wang S, Kuo Y, 2009. Thermochemical behavior of metallic citrate precursors for the production of pure  $\text{LaAlO}_3$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70, 1, 218-223. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.10.005>
- [16] Silverstein R M, Webster F X, Kiemle D J, 2014. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 8th ed., Wiley.
- [17] Roy S, Baiker A, 2009. NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysis: from mechanism and materials properties to storage-reduction performance. *Chem. Rev.* 109, 9, 4054–4091. <https://doi.org/10.1021/cr800496f>
- [18] Jafarbegloo M, Tarlani A, Mesbah A W, Sahebdehfar S, 2015. One-pot synthesis of NiO–MgO nanocatalysts for  $\text{CO}_2$  reforming of methane: The influence of active metal content on catalytic performance. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 27, 1165-1173. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.09.065>
- [19] Soares A B, Silva P R N, Freitas J C C, Almeida C M, 2007. Estudo da oxidação total do etanol usando óxidos tipo perovskita  $\text{LaBO}_3$  (B = Mn, Ni, Fe). *Química Nova* 30, 5, 1061–1066. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500011>

- [20] Zhu H, Zhang P, Dai S, 2015. Recent advances of lanthanum-based perovskite oxides for catalysis. *ACS Catalysis* 5, 6370–6385. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01580>
- [21] Tanabe E Y, Assaf E M, 2009. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de NO com CO. *Química Nova* 32, 5, 1129–1133. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000500023>
- [22] Sing K S W, 1982. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 54, 11, 2201-2218. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>
- [23] Atta N F, Galal A, El-Ads E H, 2016. Perovskite nanomaterials: Synthesis, characterization, and applications. *IntechOpen Science*. Chapter 4. <https://doi.org/10.5772/61280>
- [24] Chava R D B A V, Roy B, Appari S, 2022. Recent advances and perspectives of perovskite-derived Ni-based catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of biogas. *J. CO<sub>2</sub> Util* 65, 102206. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102206>
- [25] ICDD, 2001. Card no. 04-0850 (Nickel). Newtown Square: Powder Diffraction File (PDF-2), International Centre for Diffraction Data.
- [26] Zanelli G S, Lucrédio A F, Clemente A S, Assaf E M, 2023. Obtaining hydrogen by steam reforming of residual glycerol from biodiesel production using Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts. *Chemical Engineering Research & Design* 198, 312-324. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.09.005>
- [27] Rabelo-Neto R C et al, 2018. CO<sub>2</sub> reforming of methane over supported LaNiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides, *Applied Catalysis B: Environmental* 221, 349–361.
- [28] Belin T, Epron F, 2005. Characterization methods of carbon nanotubes: A review. *Materials Science and Engineering B* 119, 105–118.
- [29] Allaedini G et al, 2015. Synthesis of CNTs via CVD of carbon dioxide in the presence of Ni/MgO. *Journal of Alloys and Compounds* 647, 809–814.