

**Desenvolvimento de catalisadores de índio e cério para a
valorização de poluentes gasosos**

Marta Coelho Silva

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química

Orientador(es)/Supervisor(es):

Doutor Joaquim Miguel Badalo Branco

Doutora Ana Cristina Gomes Ferreira da Silva Parreira

Júri

Presidente: Prof./Dr. José Nuno Canongia Lopes

Orientador: Doutor Joaquim Miguel Badalo Branco

Vogal: Doutora Maria Del Carmen Bacariza Rey

Maio 2023

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus orientadores, Doutor Joaquim Branco e Doutora Ana Cristina Ferreira, pela confiança e possibilidade de fazer a dissertação sob a sua orientação. Agradeço a disponibilidade, as sugestões de melhoramento e a partilha de conhecimento durante toda a tese de mestrado.

Agradeço a todas as pessoas que tive o privilégio de conhecer no CTN, especialmente à Joana F. Martinho e ao Pedro Martins, para além de ótimos colegas e amigos, alegraram sempre os meus dias de trabalho. Não poderia também deixar de referir o António Costa, o Gonçalo Lopes e a Susana Ribeiro pelos lanches e conversas animadoras.

Para os meus amigos mais próximos e companheiros desta jornada, Mariana Yin, Catarina Silva, Jéssica Li, Carolina Neves, Maria Borges, Filipe Rosa e Marco Estevão o meu muito obrigada por tornarem este percurso ainda mais especial e por estarem sempre disponíveis.

Por último, agradeço a toda a minha família, avós, tios e primos e um agradecimento especial aos meus queridos pais por acreditarem em mim, pelo carinho, apoio e motivação e investimento. As jornadas são também feitas pelas pessoas que nos acompanham e estou extremamente grata a todas que fizeram parte deste percurso.

Resumo

Neste trabalho, foram sintetizados catalisadores à base de índio e cério por dois métodos diferentes: o método de adição do epóxido e a técnica de eletrofição visando o estudo do efeito da morfologia (nanopartículas e fibras) e da relação In/Ce no seu desempenho catalítico. Visando a comparação com catalisadores mais tradicionais, catalisadores de Ni suportado também foram preparados pelo método de impregnação usando óxidos metálicos puros (In_2O_3 , CeO_2) ou óxidos bimetálicos InCe como suportes.

Todos os catalisadores foram caracterizados por XRD, SEM/EDS, BET, H_2 -TPR e desidrogenação/desidratação oxidativa do isopropanol. Os catalisadores foram estudados em três reações de valorização de gases poluentes (CO_2 , N_2O , CH_4) e produção de hidrocarbonetos de valor agregado: Hidrocarbonetos C_2 através do acoplamento oxidativo do metano e, em particular, do etileno através da desidrogenação oxidativa do etano.

Os resultados obtidos mostram que os catalisadores são ativos cataliticamente para a produção de etileno via desidrogenação do etano usando N_2O como oxidante. Os melhores resultados foram obtidos sobre os catalisadores preparados pelo método de impregnação a seco, 25% Ni/ In_2O_3 e 25% Ni/InCe(1:1) (conversão $\text{C}_2\text{H}_6=31\%$, seletividade $\text{C}_2\text{H}_4=42\%$) que apresenta rendimentos em etileno que são quase o triplo dos registrados com os catalisadores mais promissores da literatura, $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$ (conversão $\text{C}_2\text{H}_6=8,5\%$, seletividade $\text{C}_2\text{H}_4=60\%$). Os principais fatores que parecem contribuir para a variação da atividade do catalisador são a redutibilidade das suas fases de óxido e, em particular, as suas propriedades ácido-base. No geral, a basicidade dos catalisadores influencia positivamente as suas propriedades catalíticas.

Palavras-chave

Óxidos bimetálicos, índio, eletrofição, Impregnação de Níquel, Hidrogenação do CO_2 , Desidrogenação oxidativa do etano

Abstract

Catalysts based on indium and cerium were synthesized using two different methods: the epoxide addition method and electrospinning technique aiming the study of the morphology effect (nanoparticles and fibers) and the In/Ce ratio on their catalytic performance. Supported Ni catalysts were also prepared by the incipient wetness impregnation method using pure metal oxides (In_2O_3 , CeO_2) or InCe bimetallic oxides prepared by the epoxide addition method as supports. All catalysts were characterized by XRD, SEM/EDS, BET, H_2 -TPR and oxidative dehydrogenation/dehydration of isopropanol to study its acid-base properties. The catalysts were studied in three main reactions aiming the valorization of pollutant gases, e.g., CO_2 , N_2O , CH_4 and production of value-added hydrocarbons, namely: C_2 hydrocarbons via the oxidative coupling of methane and in particular ethylene via the oxidative dehydrogenation of ethane. The results obtained show that the catalysts are mainly catalytic active to produce ethylene via dehydrogenation of ethane using N_2O as oxidant, compared to those obtained using CO_2 and O_2 as oxidants, which was never reported in the literature. The best results were those obtained over a catalyst prepared by the incipient wetness impregnation method, 25% Ni/InCe(1:1) and 25% Ni/ In_2O_3 that presents yields in ethylene almost the triple of those recorded over one of the most promising catalysts reported in the literature (25% Ni/InCe(1:1); C_2H_6 conversion =31%, C_2H_4 selectivity =42% versus $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$, C_2H_6 conversion=8.5%, C_2H_4 selectivity =60%).

Keywords

Bimetallic oxides, Indium, Electrospinning, Nickel impregnation, Hydrogenation of CO_2 , Oxidative dehydrogenation of ethane

Comunicações

Silva, Marta C.; Branco, Joaquim B.; Ferreira, Ana C. "Indium-Cerium Bimetallic Oxides as Catalysts for the Methanation of CO₂", CQE days - Spring meeting, maio 2022, Lisboa, Portugal.

Artigos

Branco, Joaquim B.; Silva, Marta C. and Ferreira, Ana C. "Synthesis and characterization of Indium-based catalysts for the production of ethylene via dehydrogenation of ethane", em preparação.

Índice Geral

1.	Introdução	1
1.1.	Propriedades e aplicações do Índio.....	1
1.2.	Poluentes Gasosos: desafios e soluções	2
1.3.	Valorização do CO ₂	4
1.3.1.	Hidrogenação de CO ₂	5
1.4.	Valorização do CH ₄	11
1.4.2.	Oxidação do Metano com produção de gás de síntese	12
1.4.3.	Acoplamento oxidativo do metano.....	13
1.5.	Valorização do C ₂ H ₆	14
1.6.	Influência dos métodos de preparação dos catalisadores e das condições experimentais.....	17
1.7.	Objetivos do trabalho.....	19
2.	Parte experimental	21
2.1.	Síntese dos catalisadores	21
2.1.1.	Eletrofiliação (preparação de fibras).....	21
2.1.2.	Método de adição de epóxidos (preparação de aerogéis).....	22
2.1.3.	Método de impregnação a seco	24
2.2.	Técnicas de caracterização	24
2.2.1.	Difração de raios-X (DRX).....	24
2.2.2.	Microscopia de varrimento eletrônico (SEM/EDS)	26
2.2.3.	H ₂ -TPR.....	28
2.2.4.	Áreas Superficiais (BET).....	29
2.2.5.	Desidrogenação / desidratação do 2-propanol.....	31
2.3.	Estudos catalíticos com poluentes gasosos.....	32
a)	Hidrogenação do CO ₂	33
b)	Acoplamento oxidativo do metano e produção de gás síntese.....	33
c)	Desidrogenação do etano.....	34
3.	Resultados e Discussão.....	35
3.1.	Caracterização dos catalisadores	35

3.1.1. Difração de Raios-X (DRX).....	35
3.1.2. SEM/EDS.....	43
3.1.3. Redução a temperatura programada (H ₂ -TPR).....	45
3.1.4. Propriedades ácido-base: desidrogenação/desidratação do 2-propanol	49
3.2. Estudos catalíticos	52
3.2.1. Hidrogenação do CO ₂	52
3.2.2. Produção de Etileno.....	55
4. Conclusões e perspectivas futuras	66
5. Bibliografia.....	68
6. Anexos.....	80
A. Difração de raios-x.....	80
B. Diagrama de fases	86
C. Imagens SEM dos catalisadores sintetizados	87
D. Resultados catalíticos.....	88
Desidrogenação do etano com outros oxidantes.....	88
Energias de Ativação.....	88

Lista de Figuras

Figura 1 – Aplicações industriais mais comuns do índio.....	2
Figura 2 - Utilização de CO ₂	3
Figura 3 – Métodos de ativação do dióxido de carbono.....	5
Figura 4 - Representação da regeneração de CO ₂ em produtos de valor agregado via hidrogenação.....	5
Figura 5 – Representação esquemática das fases dos processos do Power-to-Methane.....	7
Figura 6 – Instalação piloto na central elétrica de Łaziska, Polónia (SNG – substitute natural gas).....	9
Figura 7 - Esquema dos processos integrados no projeto MefCO ₂	11
Figura 8 – Montagem característica da técnica de eletrofiação.....	21
Figura 9 - Representação esquemática do processo sol-gel.....	22
Figura 10 - Reações envolvidas na preparação dos epóxidos.....	23
Figura 11 - Preparação pelo método da adição do epóxido (a) géis imediatamente após gelificação e (b) aerogéis após a secagem pelo método de sublimação de solvente orgânico.....	23
Figura 12 – Representação Lei de Bragg.....	25
Figura 13 - Difractograma para o epóxido de In ₂ O ₃ calcinado a 800 °C.....	25
Figura 14 - Imagens SEM do catalisador InCe(1:1) obtido quer na forma de fibras (a), quer na forma de aerogel (b).	26
Figura 15 - Microscópio eletrónico de varrimento de bancada, MicroLab Instituto Superior Técnico.	27
Figura 16 - Montagem usada para as análises de H ₂ -TPR.....	28
Figura 17 – Perfil H ₂ -TPR do catalisador In ₂ O ₃ .2CeO ₂ , com a identificação de cada Tm.....	29
Figura 18 – Representação do estudo das análises BET (a) Perfil da medição da área superficial para o catalisador CeO ₂ , (b) reator de pirex usado nas medidas da área superficial.	30
Figura 19 - Esquema reacional da reação de desidrogenação / desidratação do 2-propanol.	31
Figura 20 – Reação de desidrogenação / desidratação do 2-propanol (a) Montagem experimental, (b) Reator de pirex usado.	32
Figura 21 - Montagem experimental usada para os testes catalíticos.....	33
Figura 22 – Difractogramas de raios-X dos óxidos bimetálicos de InCe, em diferentes razões obtidos pelo (a) método da adição do epóxido e (b) método de electrofiação, após calcinação a 800 °C. A figura c apresenta os difractogramas obtidos para os óxidos puros de cério e índio obtidos pelo método da adição do epóxido.....	35
Figura 23 – Difractogramas de raios-X dos óxidos bimetálicos de InCe e dos óxidos puros, obtidos pelo (a) método da adição do epóxido e (b) método de eletrofiação após H ₂ -TPR. A figura c apresenta os difractogramas obtidos para os óxidos puros de cério e índio obtidos pelo método da adição do epóxido após H ₂ -TPR.	37
Figura 24 - Difractograma de raios-X dos catalisadores de Ni suportados.	40
Figura 25 - Difractogramas de raios-X dos H ₂ -TPR dos catalisadores de níquel suportados em InCe, CeO ₂ e In ₂ O ₃	40
Figura 26 – Célula unitária do In ₃ Ni ₂	41
Figura 27 - Rearranjo atómico dos metais de In e Ni.....	43

<i>Figura 28 - Imagens SEM dos catalisadores sintetizados pelo método de epóxido e calcinados a 800 °C, (a) In₂O₃, (b) CeO₂, (c) InCe (1:1), (d) InCe (3:1), (e) InCe (1:3). Ampliação 5 000 X.</i>	44
<i>Figura 29 - Imagens SEM dos catalisadores sintetizados por eletrofiliação (a) InCe(1:1), (b) InCe(3:1) e (c) InCe (1:3). De (d) a (f) são os mesmos catalisadores calcinados a 800 °C. Ampliação 10 000 X.</i>	44
<i>Figura 30 - Imagens SEM dos epóxidos impregnados com Ni (a) 5% Ni/ InCe(1:1), (b) 15% Ni/InCe (1:1), (c) 25% Ni/InCe (1:1), (d) 25% Ni/In₂O₃, (e) 25% Ni/CeO₂, (f) 25% Ni/InCe (1:3) e (g) 25% Ni/InCe(3:1), calcinados a 800 °C. Ampliação 5 000 X.</i>	45
<i>Figura 31 - Perfis de H₂-TPR obtidos para os catalisadores sintetizados pelo método de adição do epóxido.</i>	45
<i>Figura 32 - Perfis de H₂-TPR obtidos para os catalisadores sintetizados pelo método de eletrofiliação.</i>	46
<i>Figura 33 – Perfis de H₂-TPR obtidos para os catalisadores impregnados com Ni, efeito do teor de Ni.</i>	48
<i>Figura 34 - Perfis de H₂-TPR obtidos para os catalisadores impregnados com Ni, efeito do suporte.</i>	48
<i>Figura 35 - Basicidade relativa dos óxidos bimetálicos InCe e respectivos óxidos puros obtidos pelo método da adição do epóxido (linha azul) e de eletrofiliação (linha laranja) e impregnados com 25% Ni (linha verde), à T= 300 °C.</i>	51
<i>Figura 36 – (a) Conversão do CO₂ (%) e (b) seletividade em CO (%) em função da temperatura para catalisadores. H₂/CO₂=4, GHSV=15000 mL CO₂ / gcat.h). EPO, método da adição do epóxido; PVP, método de eletrofiliação.</i>	52
<i>Figura 37 - Conversão do CO₂ (%) em função da temperatura para catalisadores impregnados. H₂/CO₂=4, GHSV=15000 mL CO₂ / gcat.h).</i>	54
<i>Figura 38- Influência do oxidante no rendimento em etileno óxido bimetálico de InCe(1:1) obtido pelo método da adição do epóxido. Condições reacionais: N₂O/C₂H₆=10, GHSV=7500 mL C₂H₆ / gcat.h), com pré-tratamento de redução.</i>	57
<i>Figura 39 - Influência do rácio N₂O/C₂H₆ na conversão de etano e seletividade em etileno, para o catalisador InCe (1:1) obtido pelo método da adição do epóxido, T=550 °C, GHSV=7500 mL C₂H₆ / gcat.h), com pré-tratamento de redução.</i>	57
<i>Figura 40 -Efeito da pré-redução nos três rácios dos aerogéis, T=500 °C. N₂O/C₂H₆=10, GHSV=7500 mL C₂H₆ / gcat.h).</i>	58
<i>Figura 41 – (a) conversão de C₂H₆ (%), (b) seletividade de etileno (%) em função da temperatura para os catalisadores em aerogel e fibra. N₂O/C₂H₆=10, GHSV=7500 mL C₂H₆ / gcat.h), com pré-tratamento de redução.</i>	59
<i>Figura 42 - Resultados catalíticos de conversão em etano e seletividade em etileno (a) aerogéis e (b) fibras, T= 550 °C, N₂O/C₂H₆=10, GHSV=7500 mL C₂H₆ / gcat.h), com pré-tratamento de redução.</i>	60
<i>Figura 43 - Resultados catalíticos de rendimento em etileno para 550 °C, N₂O/C₂H₆=10, GHSV=7500 mL C₂H₆ / gcat.h), com pré-tratamento de redução.</i>	60
<i>Figura 44 – Correlação entre o rendimento em etileno e a basicidade para (a) aerogéis e (b) fibras, T=550 °C, N₂O/C₂H₆=10, GHSV=7500 mL C₂H₆ / gcat.h), com pré-tratamento de redução.</i>	61
<i>Figura 45 - Correlação do rendimento em C₂H₄ com as cristalites de CeO₂ e In₂O₃, após calcinação, para aerogéis e fibras. T=550 °C, N₂O/C₂H₆=10, GHSV=7500 mL C₂H₆ / gcat.h), com pré-tratamento de redução.</i>	62

Figura 46 - A conversão de C_2H_6 (%) (a) e seletividade C_2H_4 (%) (b) em função da temperatura para os catalisadores sintetizados por impregnação. $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500$ mL C_2H_6 / gcat.h), com pré-tratamento de redução.....	62
Figura 47 – Resultados catalíticos de conversão em etano e seletividade em etileno para os catalisadores suportados, $T= 500^\circ C$, $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500$ mL C_2H_6 / gcat.h), com pré-tratamento de redução.....	63
Figura 48 – Resultados catalíticos para os catalisadores impregnados, $T= 500^\circ C$, $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500$ mL C_2H_6 / gcat.h), com pré-tratamento de redução.....	64
Figura 49 - Correlação entre o rendimento em etileno e a basicidade para os catalisadores suportados, $T=500^\circ C$, $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500$ mL C_2H_6 / gcat.h), com pré-tratamento de redução.....	64
Figura 50 - Correlação do rendimento em C_2H_4 com as cristalites de NiO e In_2O_3 , após calcinação, para os catalisadores sintetizados pelo método de impregnação. $T=500^\circ C$, $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500$ mL C_2H_6 / gcat.h), com pré-tratamento de redução.	65
Figura 51 - Difractogramas de raios-X dos H_2 -TPR dos catalisadores de níquel suportados em InCe, CeO_2 e In_2O_3 , em maior detalhe.....	81
Figura 52- Difractogramas de raios-X após reação dos catalisadores testados na hidrogenação do CO_2 , em maior detalhe.	82
Figura 53 - Difractogramas de raios-X após reação dos catalisadores testados na OCM com CO_2 , em maior detalhe.	83
Figura 54- Difractogramas de raios-X após reação dos catalisadores testados na OCM com N_2O , em maior detalhe.	83
Figura 55- Difractograma de raios-X após reação do catalisadore testado na OCM com O_2 , em maior detalhe. 83	
Figura 56 - Difractogramas de raios-X após reação dos catalisadores testados na desidrogenação de etano com N_2O , em maior detalhe.	84
Figura 57 -Difractogramas de raios-X após reação dos catalisadores sintetizados pelo método de impregnação, testados na desidrogenação de etano com N_2O , em maior detalhe.....	85
Figura 58 - Diagrama de fases Ce-In.....	86
Figura 59 - Diagrama de fases In-Ni.	86
Figura 60 - <i>Imagens SEM fibras InCe (1:1) com solvente DMF, calcinadas a $650^\circ C$.....</i>	87
Figura 61 – Resultados catalíticos da desidrogenação do etano com CO_2 como oxidante. $CO_2/C_2H_6=10$, $GHSV=7500$ mL C_2H_6 / gcat.h.....	88
Figura 62 - Resultados catalíticos da desidrogenação do etano com O_2 como oxidante, para o aerogel InCe(1:1). $O_2/C_2H_6=10$, $GHSV=7500$ mL C_2H_6 / gcat.h.....	88
Figura 63 - Aplicação da lei de Arrhenius aos catalisadores sintetizados pelo método de adição do epóxido, $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500$ mL C_2H_6 / gcat.h), com pré-tratamento de redução.....	89
Figura 64 - Aplicação da lei de Arrhenius aos catalisadores sintetizados pelo método de eletrofiação, $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500$ mL C_2H_6 / gcat.h), com pré-tratamento de redução.....	89
Figura 65 - Aplicação da lei de Arrhenius aos catalisadores sintetizados pelo método de impregnação, $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500$ mL C_2H_6 / gcat.h), com pré-tratamento de redução.....	90

Lista de tabelas

Tabela 1 - Principais propriedades físico-químicas do índio metálico.....	1
Tabela 2 - Atividade de catalisadores selecionados utilizados para a metanação.....	8
Tabela 3 – Comparação de alguns dos melhores dos catalisadores para a produção de CH ₃ OH através da hidrogenação do CO ₂	11
Tabela 4 - Estudos mais recentes dos catalisadores usados na O ₂ -OCM.....	13
Tabela 5 – Catalisadores usados na OCM com CO ₂ e N ₂ O como oxidantes.....	14
Tabela 6 - Atividade de catalisadores para a desidrogenação de etano com O ₂ , CO ₂ e N ₂ O.....	17
Tabela 7 - Tabela resumo das reações testadas.	19
Tabela 8 - Análise semi-quantitativa dos catalisadores InCe sintetizados pelos métodos de adição de epóxido e eletrofiação, apresentadas percentagens mássicas (valor teórico).	27
Tabela 9 - Análise semi-quantitativa dos catalisadores sintetizados pelo método de adição de epóxido com impregnação de Ni, apresentadas percentagens mássicas (valor teórico).....	28
<i>Tabela 10 - Áreas superficiais dos catalisadores sintetizados pelo método de epóxido calcinados a 800 °C.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 11 - Áreas superficiais dos catalisadores sintetizados pelo electrospinning, calcinados a 800 ° C.....</i>	<i>31</i>
Tabela 12 – Valores calculados dos tamanhos das cristalites e parâmetros de malha para óxidos bimetálicos InCe preparados pelo método da adição do epóxido calcinados a 800 °C.....	37
Tabela 13 - Tamanho das cristalites, parâmetros de malha para óxidos bimetálicos InCe obtidos pelo método da adição do epóxido calcinados a 800 °C, após H ₂ -TPR.....	38
Tabela 14 - Tamanho das cristalites, parâmetros de malha para óxidos bimetálicos InCe obtidos pelo método de eletrofiação calcinados a 800 °C, após calcinação.....	38
Tabela 15 - Tamanho das cristalites, parâmetros de malha para óxidos bimetálicos InCe obtidos pelo método de eletrofiação calcinados a 800 °C, após a análise de H ₂ -TPR.....	39
Tabela 16 – Tamanho das cristalites dos catalisadores de níquel suportados em óxidos puros e bimetálicos obtidos pelo método da adição do epóxido.....	41
Tabela 17 - Tamanho das cristalites dos catalisadores de níquel suportados em óxidos puros e bimetálicos obtidos pelo método da adição do epóxido, após a análise H ₂ -TPR.....	42
Tabela 18 - Valores experimentais de H ₂ -TPR obtidos para catalisadores pelo método da adição do epóxido...	47
Tabela 19 - Valores experimentais de H ₂ -TPR obtidos para catalisadores obtidos pelo método de eletrofiação.	47
Tabela 20 - Valores experimentais de H ₂ -TPR obtidos para catalisadores impregnados com Ni.....	49
Tabela 21 - Resultados da desidrogenação/desidratação do 2-propanol para os catalisadores em aerogel, para T= 300 °C.	50
Tabela 22 - Resultados da desidrogenação/desidratação do 2-propanol para os catalisadores em fibra, para T= 300 °C.....	50
Tabela 23 - Resultados da desidrogenação/desidratação do 2-propanol para os catalisadores impregnados com níquel, para T= 300 °C.....	50
Tabela 24 - Resultados catalíticos da hidrogenação do CO ₂ a 450°C, para os catalisadores bimetálicos.....	53

Tabela 25 – Condições e parâmetros catalíticos da literatura para a reação de RWGS, catalisadores de diferentes metais suportados em CeO ₂	53
Tabela 26 - Testes catalíticos da hidrogenação do CO ₂ a 450°C, para os catalisadores impregnados com Ni, com pré-tratamento de redução.....	54
Tabela 27 - Resultados para uma isoconversão de 5 % de CO ₂ , H ₂ /CO ₂ =4, GHSV=15000 mL/ g _{cat} .h).....	55
Tabela 28 – Resultados catalíticos OCM com os três oxidantes usados, com pré-tratamento de redução, GHSV = 15000 mL/g _{cat} .h.	56
Tabela 29 - Energia de ativação aparente, para os catalisadores em aerogel e fibra, estimada a partir da equação de Arrhenius.	61
Tabela 30 - Energia de ativação aparente para os catalisadores impregnados testados estimada a partir da equação de Arrhenius.	63

Abreviaturas e Acrónimos

BET - Brunauer–Emmett–Teller

CCS – Captura e armazenamento de Carbono (*Carbon Capture and Storage*)

Conv. – Conversão

DFT – Teoria funcional da densidade (*Density functional theory*)

DMF – Dimetilformamida

DRM – Reforma do metano (*Dry Reforming of Methane*)

E_a – Energia de ativação

EDS – Análise de energia dispersiva de raios-x (*Energy dispersive X-ray analysis*)

EPO – Catalisador sintetizado pelo método de adição do epóxido

FID - Detetor de ionização de chama (*Flame ionization detector*)

FTIR – Espetroscopia de infravermelho (*Fourier Transform Infrared spectroscopy*)

FWHM – Largura a meia altura (*Full width at half maximum*)

GC - Cromatografia gasosa (*Gas Chromatography*)

GHSV – Velocidade espacial do gás por hora (*Gas Hourly Space velocity*)

H₂-TPR – Redução de temperatura programada (*Temperature Programmed Reduction*)

OCM – Acoplamento oxidativo do metano (*Oxidative coupling of methane*)

ODH - desidrogenação oxidativa (*Oxidative dehydrogenation*)

OSSD - Método de sublimação de solvente orgânico (*Organic Solvent Sublimation Drying*)

P - Pressão

PVP – Catalisador sintetizado pelo método de eletrofiação

RWGS – *Reverse water gas shift*

Sel. - Seletividade

SEM – Microscópio eletrônico de varredura (*Scanning Electron Microscopy*)

SNG – Gás natural sintético (*Synthetic natural gas*)

T – Temperatura

TCD - Detetor de condutividade térmica (*Thermal conductivity detector*)

T_m – Temperatura máxima de redução

TOF – Frequência de rotação (*Turnover frequency*)

vA/vB – Basicidade relativa

XRD ou DRX – Difração de raios-X (*X-Ray Diffraction*)

$\Delta H_{298 K}^0$ – Entalpia da reação em condições padrão

1. Introdução

1.1. Propriedades e aplicações do Índio

Índio, o elemento químico com número atômico 49, representado pelo símbolo In, é um metal de transição do grupo 13. Normalmente é associado a minerais de zinco, ferro, chumbo e cobre. É obtido comercialmente como um subproduto do refinamento de zinco.[1] Foi descoberto em 1863 por Ferdinand Reich [2] e o seu nome provém da palavra latina “*indicum*” que significa violeta ou índigo, visto que apresenta no seu espectro de absorção atômica uma risca violeta mais brilhante. Em 2019 o preço do índio puro era cerca de 552 €/kg.[1] O aumento da eficiência dos processos industriais e da reciclagem (principalmente no Japão, China e Coreia) mantém um equilíbrio entre a sua oferta e a procura. Na Tabela 1 estão enunciadas algumas propriedades físico-químicas do índio metálico.

Tabela 1 - Principais propriedades físico-químicas do índio metálico.[3]

Nº atômico	49
Massa molecular (g/mol)	114,818
Ponto de fusão (°C)	156,6
Ponto de ebulição (°C)	2080
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	7,31
Energia padrão de Gibbs de formação de In ₂ O ₃ a 25 °C (kJ/mol)	-554
Configuração eletrónica	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹

O índio é considerado um elemento muito importante para a tecnologia. [4] O índio é um bom condutor (condutividade de 100-5000 S/cm), liga-se fortemente ao vidro e é transparente (transparência ótica de 85-90 %). [5] É usado em várias aplicações, geralmente, na indústria de semicondutores, na produção de células solares, em ligas metálicas de baixo ponto de fusão, usadas por exemplo em soldaduras, e na produção de revestimentos condutores de óxido de estanho.[4] De facto, a maior parte do índio (89%) é usado para produzir óxido de índio e estanho (ITO), essencial para a produção de ecrãs tácteis, televisões de écran plano (LCD's) e painéis solares. Outros compostos de índio, tais como nitretos e fosforetos de índio são semicondutores largamente usados em transístores e microchips. Por outro lado, o facto do índio se ligar facilmente ao vidro, levou à sua utilização para dar um acabamento espelhado às janelas de prédios, como proteção em óculos de soldadura e tem sido também usado para revestir rolamentos de esferas em carros de corrida de Fórmula 1 devido ao seu baixo atrito. [2] O índio retém também flexibilidade e maleabilidade até temperaturas próximas do zero absoluto, o que o torna ideal, por exemplo, para ser usado como vedante em equipamentos criogénicos e / ou em vácuo [6]. A Figura 1 resume a distribuição da utilização de índio, considerando as suas principais aplicações industriais.

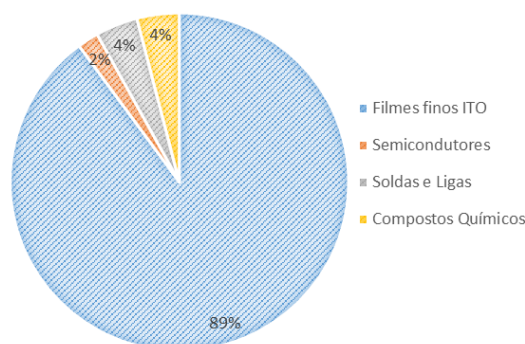


Figura 1 – Aplicações industriais mais comuns do índio. [adaptado de [7]]

Os compostos de índio (III) são os mais estáveis e, conseqüentemente, mais comuns. Em soluções aquosas observa-se que a estabilidade química decresce na seguinte ordem: $\text{In (III)} > \text{In (I)} > \text{In (II)}$. [3] Como exemplos de compostos estáveis de In (III) destacam-se os cloretos, hidróxidos, óxidos e sulfetos, bem como compostos com elementos do grupo 15, tais como InAs , InSb e InP . A formação de complexos de coordenação está bem estabelecida e ocorre em geral na presença de halogênios e ácidos orgânicos em meio aquoso. Os halogenetos de índio com ligandos neutros (L) formam uma grande variedade de complexos do tipo InX_3L_3 . [3]

Por outro lado, sais de índio (III) como o InCl_3 ou InF_3 , têm recebido considerável atenção como ácidos de Lewis, porque a sua capacidade em coordenar e estabilizar átomos presentes em substratos orgânicos torna-os excelentes catalisadores. [8] A sua estabilidade em água facilita não só a reciclagem como, muitas vezes, o uso de água como solvente de reação. [9] Assim, os sais de índio são usados em vários catalisadores para a síntese de compostos orgânicos, como por exemplo em reações de Diels-Alder, usadas industrialmente para a produção de polímeros ou em reações de adição de Michael, importantes para a formação de ligações carbono-carbono. [8]

Os óxidos de índio têm também sido testados em diferentes reações de interesse industrial, nomeadamente na hidrogenação do CO_2 para metanol [10], oxidação do metano com produção de gás de síntese [11], desidrogenação de propeno para propileno [12], acoplamento oxidativo do metano [13] e desidrogenação do etano [14] ambas visando a produção de etileno, entre outras.

1.2. Poluentes Gasosos: desafios e soluções

A industrialização global, o aumento da população e a necessidade de produção de cada vez mais energia têm aumentado para valores preocupantes os níveis de dióxido de carbono na atmosfera, tendo a sua concentração atingido um nível sem precedentes em 2019 (≈ 411 ppm), continuando com uma tendência crescente. [15] O CO_2 emitido provém especialmente do uso dos combustíveis fósseis, sendo o principal contributo para o aquecimento global. Desta forma, é urgente reduzir estas emissões de modo a diminuir a sua concentração atmosférica cumprindo, por exemplo, os objetivos do Acordo de Paris [16], onde foi acordado que os países assinantes devem reforçar as medidas de descarbonização e de mitigação dos efeitos das alterações climáticas e destas a captura e valorização dos gases de efeito de estufa, nomeadamente o dióxido de carbono, metano e óxido nitroso (CO_2 , CH_4 , N_2O , etc.) são medidas chave e objetivos inadiáveis.

As principais estratégias/tecnologias de mitigação da presença dos gases de efeito de estufa passam pela sua captura e armazenamento, pela implementação, em cada país, de taxas de carbono, usos de energias renováveis e de combustíveis mais limpos (por exemplo o uso de gás natural), modernização das centrais elétricas para tecnologias mais eficientes e transformação dos gases prejudiciais ao ambiente em produtos de valor [17].

Na captura e armazenamento do CO₂, *Carbon Capture and Storage (CCS)*, este é capturado à saída de processos industriais emissores, como por exemplo cimenteiras, centrais elétricas e outras fábricas, representando esta uma importante medida visando a mitigação dos seus efeitos. O CO₂ capturado é armazenado no subsolo impedindo a sua emissão para a atmosfera. Esta prática é vista como “tecnologia de ponte”, uma vez que permite o uso de combustíveis fósseis para a produção de energia, até que outras alternativas sejam implementadas, nomeadamente aquelas que convertam o CO₂ em produtos usados pela indústria química e produtos de valor adicionado. [18] Assim sendo, reações catalíticas como por exemplo a hidrogenação ou redução eletroquímica do CO₂ são reconhecidas como vias para resolver problemas relacionados com este, pois não apenas irão contribuir para a diminuição das emissões de CO₂, mas também convertem o CO₂ em produtos químicos com elevado valor comercial, por exemplo, metanol (CH₃OH), metano (CH₄) e outros hidrocarbonetos de cadeia mais longa (parafinas, olefinas) [19], tendo o desenvolvimento de catalisadores eficientes para estas reações emergido como um tema central e apelativo. A Figura 2 apresenta várias soluções para a utilização direta ou indireta do dióxido de carbono.

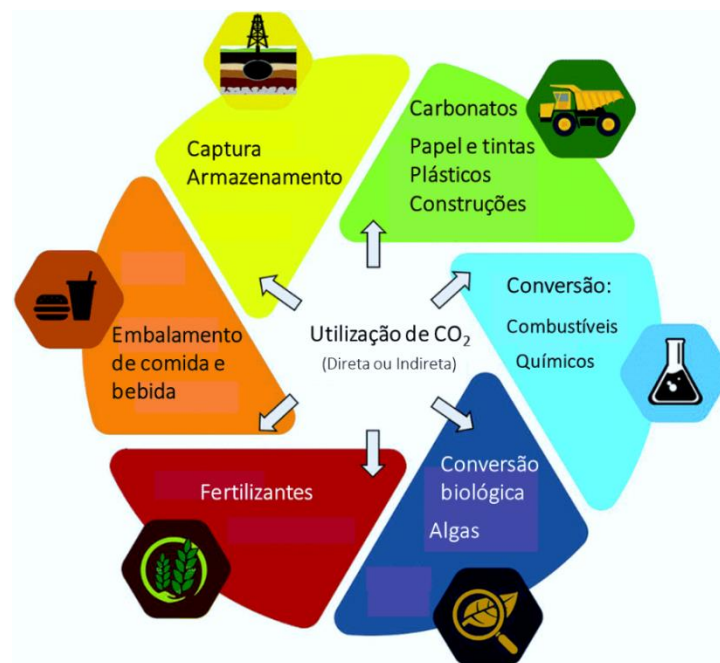


Figura 2 - Utilização de CO₂. [20]

Outro poluente gasoso que contribui fortemente para o efeito de estufa é o metano, felizmente presente na atmosfera em quantidades muito menores que as do CO₂. Contudo apresenta um efeito de estufa bem superior, 30 vezes mais nocivo do que o CO₂, isto é, 30 vezes mais eficaz em reter o calor na atmosfera do que o

CO₂ num período de 100 anos. Assim, ao longo de 100 anos, adicionar uma molécula de metano à atmosfera teria o mesmo efeito que adicionar 30 moléculas de CO₂. [21] Atualmente, cerca de 60% do metano libertado é de origem antropogénica, nomeadamente da produção de combustíveis fósseis, da pecuária, agricultura, queima de biomassas e da gestão de resíduos. As fontes naturais incluem a decomposição de vegetação, processos digestivos de alguns seres vivos e em quantidades menores dos oceanos, fontes geológicas e incêndios florestais.[22] Assim, encontrar formas de reduzir ou reutilizar o metano produzido pela atividade humana é também um passo muito importante na gestão das mudanças climáticas.

Felizmente, o metano permanece na atmosfera apenas 10 anos, em comparação com o máximo de 200 anos para o CO₂. Contudo, o metano pode eventualmente ser oxidado e transforma-se em CO₂ ($CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$, $\Delta H_{298}^0 = -191,7 \text{ kcal/mol}$) [23], o que apenas adiciona mais CO₂ à atmosfera. Uma fonte preocupante de metano é a grande quantidade de gás que está aprisionada nos oceanos e no “*permafrost*” do Ártico. Sob temperaturas muito baixas e/ou altas pressões, o gás metano combina-se com a água para formar uma estrutura sólida conhecida como clatrato de metano (também conhecida como hidrato de metano ou gelo de metano), ou seja, o metano fica preso dentro da estrutura cristalina da água congelada. [24] Se este metano permanecer estável no subsolo não representa nenhum problema. No entanto, devido à atividade humana, as temperaturas globais estão a mudar rapidamente, o que tem levado ao degelo do “*permafrost*” e ao aumento da temperatura dos oceanos. Este é um processo lento mas, uma vez iniciado, libertará enormes quantidades de metano para a atmosfera de forma descontrolada e irreversível, a razão pela qual é conhecido como “*Clathrate gun hypothesis*”. Quanto mais elevadas forem as temperaturas, maior será a quantidade de metano libertado, o que consequentemente provocará ainda um aumento superior da temperatura global.

Atualmente as tecnologias de mitigação da emissão de metano para a atmosfera passam pela sua captura, de forma similar à captura do CO₂, e o seu uso como substituto do gás natural ou como matéria-prima para a produção de compostos de valor adicionado.[25] Estas tecnologias são mais focadas nas emissões antropogénicas, uma vez que as fontes naturais são mais difíceis de controlar, têm grandes áreas de emissão, o que as torna bastante difusas, ao contrário das fontes industriais e de energia que derivam principalmente de áreas bem definidas, como chaminés, tubulações e ventilações.[25]

1.3. Valorização do CO₂

Como descrito anteriormente, o dióxido de carbono pode ser capturado e transformado em compostos de valor adicionado, nomeadamente através de diversos processos: eletrocatalise, fotocatalise e termocatalise e mais recentemente, usando o acoplamento com plasma não térmico [26], como é apresentado esquematicamente na Figura 3.

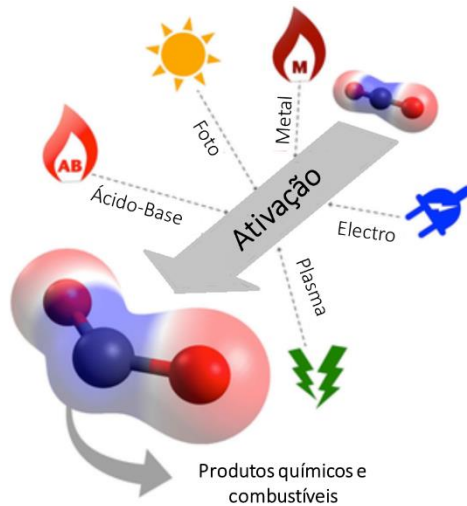


Figura 3 – Métodos de ativação do dióxido de carbono.[adaptado de [26]]

Entre os processos apresentados, a termocatálise é a que está mais desenvolvida, e vários estudos apontam para as suas vantagens em termos da cinética e da possibilidade de combinar diferentes componentes ativos no mesmo catalisador [26]. Logo, a hidrogenação de CO_2 utilizando H_2 proveniente de energias renováveis é uma via muito aliciante para a produção de produtos químicos e combustíveis, entre eles o metano e o metanol. Esta abordagem é uma alternativa mais adequada, quando comparada com o armazenamento, uma vez que o transporte para o local de armazenamento do CO_2 tem um custo elevado e existe o risco potencial de fugas, enquanto a transformação do CO_2 capturado funciona como uma reciclagem, uma opção mais sustentável. [27]

1.3.1. Hidrogenação de CO_2

Como referido anteriormente, a partir da hidrogenação do CO_2 são obtidos produtos de alto valor adicionado tais como o metanol, o metano e outros hidrocarbonetos (combustíveis) (Figura 4).

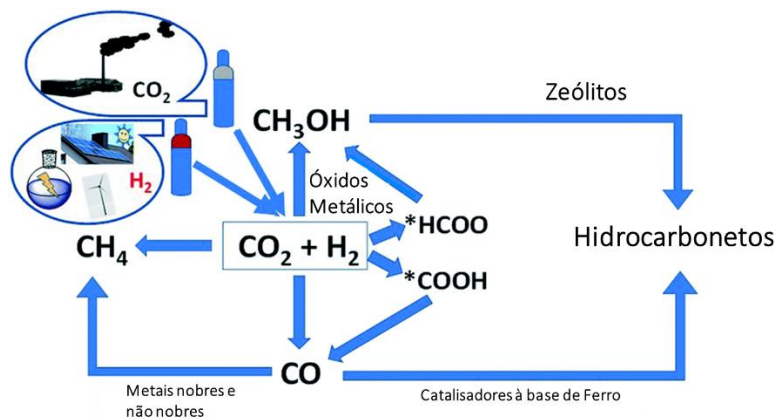


Figura 4 - Representação da regeneração de CO_2 em produtos de valor agregado via hidrogenação. [28]

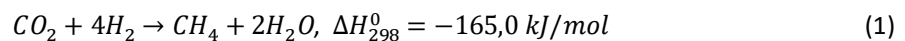
A hidrogenação do CO_2 é uma reação bastante desafiadora uma vez que a molécula de CO_2 é extremamente estável. A combinação da alta simetria desta molécula assim como a sua baixa polaridade e a sua alta energia de ligação (energia de dissociação = 803 kJ/mol [29]) explica a natureza quimicamente inerte do CO_2 ,

tornando a sua ativação energeticamente exigente o que tem impulsionado o uso de diversos tipos de meios para sua transformação.

Neste campo de desenvolvimento de novos catalisadores, o óxido de índio (In_2O_3) tem tido um papel importante como suporte, promotor e/ou sítio ativo em catalisadores eficientes para a hidrogenação do CO_2 , uma vez que apresenta uma capacidade superior de adsorção / ativação do CO_2 (quebra de ligações C=O do CO_2). [30] As atividades e a seletividades dos catalisadores à base de In_2O_3 são geralmente superiores às dos catalisadores de hidrogenação tradicionais, com por exemplo o catalisador Cu-Zn-Al [19], principalmente para a produção de metanol. O In_2O_3 puro é eficiente a adsorver e ativar o CO_2 , mas não a hidrogenar o CO_2 , mesmo com temperaturas superiores a 300 °C e pressões superiores a 1 MPa [31], o que advém da sua baixa capacidade de ativar o hidrogénio (quebra de ligações H-H). Portanto, para aumentar a eficiência da hidrogenação do CO_2 , o índio é geralmente acoplado a um outro metal que promova a ativação do hidrogénio. [19]

1.3.1.1. Metanação do CO_2

Paul Sabatier, um químico francês, descobriu a reação de metanação do dióxido de carbono em 1902, que ficou com o nome reação de Sabatier [32]. Esta é uma reação de hidrogenação importante uma vez que permite a produção de metano (equação (1)), dando resposta à procura crescente de energia e pode contribuir para a mitigação do efeito de estufa.



O metano produzido pode ser introduzido na rede de gás natural ou usado como fonte de energia (queima) pois emite menos CO_2 do que outras opções de combustíveis fósseis. Esta produção de metano sintético está na base da tecnologia *Power-to-Methane*, que engloba um sistema promissor de exploração de energias renováveis e emerge como uma alternativa sustentável ao gás natural. [33] Esta tecnologia envolve por um lado a eletrólise da água para a produção de hidrogénio alimentada com energias renováveis excedentes, e por outro a captura do CO_2 de fontes emissoras (ex. gases efluentes de indústrias), com objetivo minimizar o CO_2 da atmosfera. Este terá de ser posteriormente purificado para que seja usado juntamente com hidrogénio para produzir o metano sintético, através da reação de metanação. [34] Estas etapas estão representadas na Figura 5. O metano sintetizado é um substituto direto do gás natural uma vez que têm composição muito semelhante, as mesmas condições de armazenamento, transporte e uso, podendo ser usado para compensar qualquer flutuação nas linhas ou, num futuro desejável, para substituir integralmente o gás natural de origens fósseis. [33]

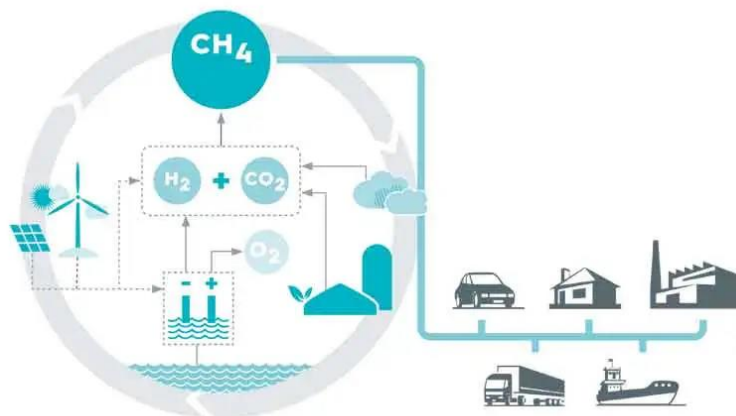


Figura 5 – Representação esquemática das fases dos processos do Power-to-Methane. [35]

A reação de Sabatier é exotérmica e é favorecida termodinamicamente a baixas temperaturas, normalmente entre 250 e 400 °C. São muitos os catalisadores que já foram estudados, como por exemplo os à base de Ru, Rh, Co, Ni, Pt e Pd, normalmente suportados em Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MgO e Y_2O_3 . [32] Um dos maiores desafios desta reação é a desativação dos catalisadores devido à formação/deposição de carbono ou alterações na sua estrutura/forma.[36] Estas incluem a sinterização e incrustações que se dão em condições de reação mais extremas, como as elevadas temperaturas. A sinterização ou degradação térmica ocorre a temperaturas e pressões elevadas que levam à aglomeração das partículas dos catalisadores e consequente diminuição da atividade.[37] Já as incrustações acontecem quando os poros e sítios ativos do catalisador são bloqueados através da deposição de carbono na superfície do catalisador. [38] O carbono forma-se através da reação de Boudouard (equação (2)).



Tendo em conta os dados disponíveis na literatura, a atividade dos metais estudados para a hidrogenação do CO_2 e produção de metano pode ser ordenada da seguinte maneira: $Ru > Rh > Ni > Fe > Co > Os > Pt > Ir > Mo > Pd$, assim os catalisadores mais ativos envolvem metais nobres. Sobressaindo o Ni como excelente alternativa [38] A Tabela 2 apresenta alguns dos resultados mais promissores descritos na literatura.

Tabela 2 - Atividade de catalisadores selecionados utilizados para a metanação.

Catalisador	T (°C)	P (bar)	Conv. CO ₂ (%)	Sel. CH ₄ (%)	Referência
Ru-Mn-Ni/Al ₂ O ₃	400	1	99,7	72,4	[39]
Ni/ZrO ₂	280-320	5	99,0	92,0	[40]
Ni-Mg-Pr	350	1	93,3	---	[41]
Co-Ni/ZrO ₂	250	5	93,0	90,0	[42]
Ni/CeO ₂	275	1	84,2	99,5	[43]
Ni-Co-Pr	350	1	78,5	---	[41]
25% Ni/Al ₂ O ₃	325	15	67,3	87,0	[44]
Pd-Mg/SiO ₂	450	1	59,2	95,0	[45]
Rh/Al ₂ O ₃	400	1	55,0	94,0	[45]
Cu-Ni/ZrO ₂	250	5	50,0	70,0	[42]
Pd/SiO ₂	450	1	40,8	10,4	[46]
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	500	1	35,0	30,0	[47]

Catalisadores à base de ródio e rutênio são os mais ativos na metanação do CO₂ e produzem quase exclusivamente CH₄ (seletividades superiores a 98%), mas estes metais têm elevados preços, tornando-os menos atraentes para usos comerciais. Os catalisadores de Ni são também muito usados para a metanação do CO₂, pois têm atividade e seletividade elevada e preço mais baixo que os metais nobres. Contudo, a conversão do CO₂ é difícil a temperaturas baixas, devido à elevada energia de ativação (E_a= 122,54 kJ/mol).

A adição de lantanídeos, como por exemplo, lantânio, cério, praseodímio, foi estudada para catalisadores à base de níquel e foi verificada que a presença destes elementos aumenta a dispersão da fase ativa e evita a sinterização da fase metálica dispersa, o que aumenta a atividade e estabilidade do catalisador. [48]

Embora o mecanismo da metanação ainda esteja em debate, especialmente em relação à natureza das espécies intermediárias e a etapas envolvidas, o mecanismo da reação pode ser classificado em duas categorias principais, a via do formato e a via do CO. [49] Contudo, a natureza do metal ativo, a tipologia do suporte e as condições de reação afetam fortemente o mecanismo da reação. [50]

Na primeira opção, as espécies de formato são os principais produtos intermediários formados durante a reação de metanação de CO₂, também chamada de metanação associativa de CO₂. As espécies de CO₂ quimicamente adsorvidas (*CO₂) podem ser primeiro convertidas em formatos (HCOO*) e depois em ácido fórmico (HCOOH), e por fim em CH₄. [51] Muitos estudos in situ por FTIR, espectrometria de massa e cálculos DFT, têm reportado catalisadores à base de Ni que seguem a via do formato, como por exemplo: Ni/MgO [52], Ni/ZrO₂ [53], Ni-Mn/Y₂O₃ [54]. Xu et al [53] investigaram a formação e evolução de espécies adsorvidas de CO₂ no catalisador Ni/ZrO₂, tendo atribuído à via do formato os seguintes passos: CO₂* → HCOO* → H₂COO* → H₂COOH* → H₂CO* → CH₂* → CH₄*. Neste caso, forma-se CO como subproduto e não como intermediário, ou seja, o CO produzido não poderia formar CH₄.

Na segunda opção, também chamada de metanação dissociativa de CO₂: as espécies adsorvidas de *CO₂ podem dissociar-se em *CO e *O. A espécie *CO pode ainda dissociar-se em espécies de carbono (*C), que podem ser hidrogenadas a CH₄ pelo H₂ anteriormente ativado / dissociado nas partículas metálicas [38] mas que se deve rapidamente libertar-se da superfície do catalisador, evitando-se reação com as espécies *O e a produção de H₂O. As equações (3) e (4) resumem estes processos.



Um exemplo de uma instalação piloto com produção de metano sintético é a instalação construída na central elétrica Laziska, na Polónia, pela TAURON Wytwarzanie S.A. (Figura 6). [55] Em relação ao catalisador usado na metanação, apenas é referido um catalisador à base de Ni. O CO₂ é capturado do gás de combustão retirado da caldeira a carvão da central elétrica, recorrendo à absorção a partir de aminas, com o objetivo de o converter em 4,5 m³/h de metano. [55] A instalação consiste nas seguintes operações: captura e purificação de CO₂, eletrólise da água para a produção de H₂, alimentação de CO₂ e H₂ numa razão adequada no misturador de gases, introdução da mistura na fase de metanação, arrefecimento do metano com a condensação do vapor de água e secagem da mistura. [56] Os resultados já obtidos com esta instalação piloto permitem algumas conclusões importantes, nomeadamente: i) a conversão de CO₂ diminui quando o fluxo de entrada aumenta, a maior conversão e seletividade em metano foram observadas para um fluxo de 10,5 m³/h com 95% e 82,4%, respetivamente, ii) a 350 °C é possível atingir os 95% de conversão [55], o aumento da pressão do sistema aumenta a conversão de CO₂, de acordo com o princípio de *Le Chatelier*, no entanto esse aumento não é tão significativo como o aumento da conversão com a temperatura.



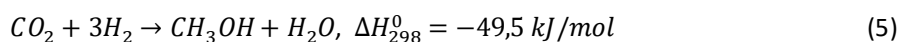
Figura 6 – Instalação piloto na central elétrica de Łaziska, Polónia (SNG – substitute natural gas). [adaptado [55]]

1.3.1.2. Redução de CO₂ para Metanol

O metanol é um importante composto químico que pode ser usado no setor da energia como alternativa renovável aos combustíveis fósseis ou pode ser usado na indústria química para produzir outros compostos importantes tais como o formaldeído, o ácido acético ou polímeros, como o polietileno e o polipropileno. [57] Atualmente, a maior parte do metanol é produzida a partir do gás natural ou do carvão [58]. Esta produção emite 0,3 Gt anuais de CO₂ para a atmosfera (cerca de 10% das emissões totais do setor químico). [57] Com uma tendência de aumento do seu consumo nos próximos anos, as emissões de CO₂ para a atmosfera também irão aumentar, agravando a problemática das alterações climáticas. Assim, há um crescente interesse na produção de metanol usando energia e matérias-primas renováveis, como o dióxido de carbono capturado e o hidrogénio obtido através da hidrólise da água. Atualmente, apesar de possível, esta via apresenta um custo muito elevado

em comparação com a produção tradicional a partir de gás natural ou carvão e o principal desafio é torná-la economicamente atrativa.

A reação de produção de metanol, representada pela equação (5), é termodinamicamente favorável, assim é importante garantir que a ativação do CO₂ ocorre em regime cinético em vez de regime termodinâmico.[27]



A síntese à escala industrial de metanol começou em 1923 nas instalações da BASF (Ludwigshafen/Alemanha). O processo utilizou um catalisador resistente ao enxofre, ZnO/Cr₂O₃, operava a altas pressões (250–350 bar) e temperaturas (320-450 °C). Desde a década de 1960, o processo foi substituído por outros a mais baixa pressão (50-100 bar), em uso até hoje. [59] O catalisador mais usado em regimes de baixa pressão - temperatura à escala industrial é o CuO/ZnO/Al₂O₃, mas desde a década de 1960, muitos avanços têm sido obtidos no design dos catalisadores visando a sua operação a temperaturas e pressões ainda mais baixas. [60]

A atividade e seletividade de cada catalisador dependem da sua composição, método de preparação e das condições da reação que podem também alterar significativamente o seu comportamento catalítico. No entanto, a atividade e seletividade dos catalisadores iniciais de cobre eram insuficientes para a produção de metanol em larga escala, mas o uso de aditivos, em particular de zinco, veio melhorar estes parâmetros. Por exemplo, a adição do óxido de zinco facilita a dispersão e estabilidade dos sítios ativos do cobre, fornecendo contacto próximo entre o óxido e a fase do cobre metálico. [28] Além disso, o óxido de zinco apresenta uma concentração elevada de lacunas de oxigénio que também favorece a atividade e seletividade da reação. Já a adição de Al₂O₃ aumenta a estabilização dos sítios ativos do cobre [60]. Contudo, o catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃ exibe ainda atividade limitada para a hidrogenação do CO₂ devido ao efeito inibidor da água proveniente da reação secundária RWGS (Reverse Water Gas Shift).[10]

Recentemente, catalisadores à base de óxido de índio, In₂O₃, têm-se destacado pela sua boa atividade para a síntese de metanol, com seletividades superiores às do catalisador de referência, CuO/ZnO/Al₂O₃. [28] Combinando ZrO₂ como suporte e In₂O₃, ficou demonstrado que a atividade aumenta significativamente, sem diminuição da seletividade, o que se deve ao aumento de lacunas de oxigénio e estabilidade do catalisador.

Na Tabela 3 é apresentada uma compilação dos melhores catalisadores conhecidos até hoje para a produção de CH₃OH através da hidrogenação do CO₂.

Tabela 3 – Comparação de alguns dos melhores dos catalisadores para a produção de CH₃OH através da hidrogenação do CO₂.

Catalisador	P (MPa)	T (°C)	GHSV (h ⁻¹)	Conv. CO ₂ (%)	Sel. CH ₃ OH (%)	Ref.
Rh/In ₂ O ₃	5	300	21000	17,1	56,1	[61]
PdZn/CeO ₂	2	200	3600	14,1	97,2	[62]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	5	250	---	12,9	93,8	[63]
Cu-ZnO	5	250	---	11,7	36,1	[64]
In ₂ O ₃ /ZrO ₂	5	300	16000	5,2	99,8	[10]
Pd-Cu-Cr-O	3	200	---	4,1	51,2	[65]
PdZn/ZnO/SiO ₂	5	260	60000	3,3	65,3	[66]
PdZn/ZnO/SiO ₂	5	260	60000	3,3	65,3	[66]
In ₂ O ₃	4	270	15000	1,1	54,9	[67]
Cu/CeO ₂	3	250	30000	1,0	53,0	[68]

Por fim, pode-se também mencionar o projeto MefCO₂, iniciado a 2014, que inclui uma das primeiras instalações piloto a usar dióxido de carbono como matéria-prima para a produção de metanol. [69] Localizada em Niederaussem (Alemanha), produz um máximo de 1 ton/dia por 1,5 ton de CO₂ provenientes da captura após combustão de efluentes de uma central elétrica alimentada a lignite. O hidrogénio usado é produzido por eletrólise da água usando energia elétrica excedente de outra plataforma química. A Figura 7 mostra esquematicamente processos integrados no projeto MefCO₂.

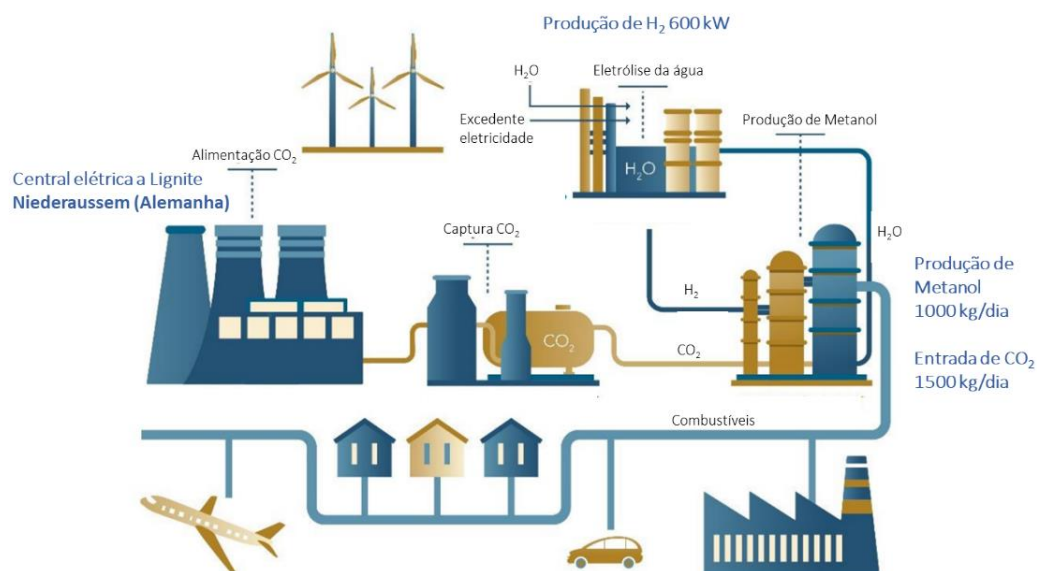


Figura 7 - Esquema dos processos integrados no projeto MefCO₂. [adaptado [69]]

1.4. Valorização do CH₄

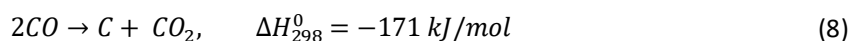
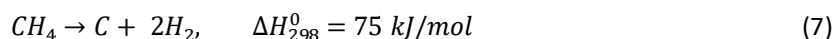
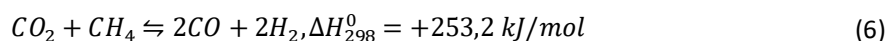
A maioria do CH₄ é atualmente queimado para gerar energia térmica uma vez que o seu armazenamento implica desvantagens, apresenta uma forte estabilidade química e a sua emissão para atmosfera traduz-se em problemas ambientais visto que afeta a temperatura média da Terra e provoca alterações climáticas. Depois do

dióxido de carbono, o metano é o gás de efeito de estufa mais abundante da atmosfera, tendo um efeito de estufa, como já referido, bastante superior ao efeito do CO₂. [21]

Os processos mais usados na indústria são a reforma a vapor de CH₄ para gás de síntese (CO e 2H₂) e a conversão sucessiva em metanol. [70] Vários processos para produção de combustíveis líquidos, Fischer-Tropsch e o processo metanol para gasolina, foram desenvolvidos, mas os seus altos custos de energia são um ponto importante, mas limitador da sua implementação industrial. [59] Assim o desenvolvimento de catalisadores para a conversão do metano em compostos com valor adicionado (por exemplo etileno) é um tópico atual e muito apelativo.

1.4.2. Oxidação do Metano com produção de gás de síntese

A oxidação do metano utilizando dióxido de carbono como oxidante, denominada de reforma seca do metano (em inglês, Dry Reforming of Methane, DRM) (equação (6)), é mais um processo a ter em conta, pois tem como produto o gás de síntese, mistura de H₂ e CO (H₂/CO próximo de 1), que é uma das matérias-primas mais importantes da indústria, que pode ser usada para a produção de uma variedade de hidrocarbonetos oxigenados, químicos e combustíveis. Esta é uma via que pode dar um grande contributo para a diminuição das emissões dos dois gases que contribuem para o efeito de estufa.



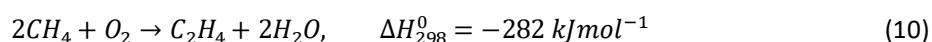
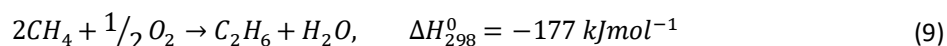
A reação (6) é endotérmica, sendo necessárias altas temperaturas para atingir as conversões pretendidas. As equações (7) e (8) correspondem ao *cracking* do metano e a desprotonação do dióxido de carbono e são reações secundárias a evitar uma vez que a formação de carbono potencia a desativação dos catalisadores.

Apesar de metais nobres como Ru, Rh, Pt, Pd serem os catalisadores mais eficazes para esta reação, uma vez que apresentam altas conversões, baixas taxas de desativação e produção mínima de carbono, a utilização de metais de transição como cobalto ou níquel seria uma via mais viável devido ao seu menor custo, à sua maior abundância e à sua boa atividade para a ativação da ligação C-H. [71] Contudo, com o uso de catalisadores à base de níquel há uma maior formação de carbono do que com o uso dos metais nobres, o que resulta numa desativação mais rápida e no bloqueio do leito catalítico. [72]

Recentemente, a produção de nanocatalisadores de ligas intermetálicas de índio-níquel (In_xNi) suportados em sílica (In_xNi/SiO₂) mostrou ser um método capaz de minimizar este efeito. [73] O aumento da resistência ao carbono pode ser atribuído ao confinamento da estrutura núcleo-camada exterior e à transferência de eletrões do índio para o níquel devido à menor eletronegatividade do In. Tanto a camada exterior da sílica como o aumento da densidade da nuvem eletrónica no Ni metálico podem enfraquecer a capacidade do Ni de ativar a ligação C-H e diminuir o processo de *cracking* do metano. [73]

1.4.3. Acoplamento oxidativo do metano

O acoplamento oxidativo do metano (do inglês Oxidative Coupling of Methane, OCM) é uma abordagem indispensável e uma rota de alto potencial para a conversão do metano em hidrocarbonetos de maior valor, como etano e etileno (equações (9) e (10)), que são importantes intermediários na indústria química.



A OCM foi estudada pela primeira vez no início da década de 1980 por Keller e Bhasin, que analisaram o desempenho catalítico de óxidos metálicos usando óxidos de metais de transição e óxidos de metais alcalino terrosos suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, visando a conversão de metano em etileno e usando oxigênio como agente oxidante a temperaturas entre 500 e 1000 °C. Os melhores resultados foram obtidos sobre óxidos de Mn, Cd e Tl suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. [74] Ao longo dos anos, visando o desenvolvimento de catalisadores de OCM mais eficientes, um grande número de catalisadores foi examinado e os mais recentes estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Estudos mais recentes dos catalisadores usados na O_2 -OCM.

Catalisador	T (°C)	GHSV (h^{-1})	Conv. CH_4 (%)	Sel. C_2 (%)	Referência
$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ 20wt% TiO_2	850	10000	41	60	[75]
$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ 3wt% Al_2O_3	850	10000	41	47	[75]
$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$	850	10000	32	45	[75]
5,1 mol% $\text{Mn}/\text{In}_2\text{O}_3$	750	---	13,8	19,1	[13]
2,5 mol% $\text{Mn}/\text{In}_2\text{O}_3$	750	---	12,8	15,2	[13]
5 wt% $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{La}_2\text{O}_3$	750	---	10	30	[76]
5 wt% $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$	750	---	5	40	[76]
8 wt% $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$	750	---	3	60	[76]
In_2O_3	750	---	37,7	0,6	[13]

São vários os catalisadores desenvolvidos para a reação de OCM, por exemplo óxidos de metais alcalino terrosos, óxidos de lantanídeos, mas o catalisador $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ é considerado o mais adequado, pois exibe uma alta atividade (rendimento em C_2) e estabilidade em altas temperaturas. [75] Park et al [13] estudaram o efeito da adição de Mn na atividade do catalisador $\text{Mn}/\text{In}_2\text{O}_3$ e embora a seletividade em C_2 seja quase nula se usarmos óxido de índio puro, a adição de Mn aumenta significativamente essa seletividade. O catalisador 5,1 mol% $\text{Mn}/\text{In}_2\text{O}_3$ demonstrou os melhores resultados com um rendimento de 2,6% e uma seletividade em C_2 de 19,1%. [13] Estes valores mostram claramente o desafio que ainda se tem pela frente.

Um dos grandes desafios da OCM são os rendimentos de C_2 que continuam abaixo da viabilidade econômica. [74] Para aumentar estes rendimentos, os catalisadores a desenvolver devem ter uma grande estabilidade térmica, pois a reação ocorre a altas temperaturas, e a capacidade de ativar o metano a temperaturas mais baixas, pois as altas temperaturas aumentam a formação de produtos secundários indesejáveis de oxidação (CO , CO_2). Contudo, na presença de um oxidante, como o O_2 , o etano e o etileno podem ser oxidados em CO e CO_2 , resultado de uma oxidação excessiva e em produtos de elevada estabilidade termodinâmica. [77] Assim, em alternativa ao O_2 , outros oxidantes têm sido estudados para a OCM como o CO_2 (equações (11) e (12)) e o N_2O

(equações (13) e (14)). Estes oxidantes têm uma tendência oxidante mais “leve” do que o O₂ o que favorece a produção de alcanos leves. [77] A Tabela 5 compila alguns dos catalisadores usados na OCM com o CO₂ e N₂O como oxidantes.

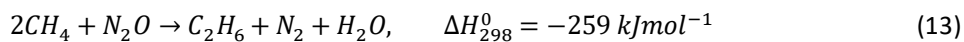
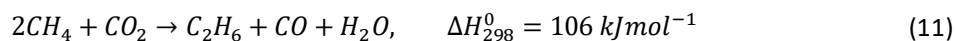


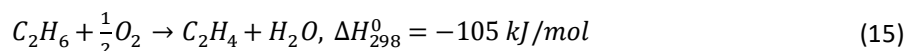
Tabela 5 – Catalisadores usados na OCM com CO₂ e N₂O como oxidantes.

Catalisador	Oxidante	T (°C)	GHSV (h ⁻¹)	Conv. CH ₄ (%)	Sel. C ₂ (%)	Referência
CeO ₂	CO ₂	875	3000	13,2	9,1	[78]
CaO/CeO ₂	CO ₂	875	3000	2,7	75,0	[78]
Mn/CeO ₂	CO ₂	875	3000	8,8	3,1	[78]
CeO ₂ /ZnO	CO ₂	825	---	5,7	83,6	[79]
NaWSi	N ₂ O	800	3600	4,3	83,4	[80]
LiMgCe	N ₂ O	800	3600	34,3	41,9	[80]
LaCa	N ₂ O	800	3600	29,9	24,3	[80]

1.5. Valorização do C₂H₆

A presença de etano na atmosfera não é significativa / preocupante, mas os seus níveis também têm vindo a aumentar.[81] A desidrogenação oxidativa do etano para a produção de etileno é uma reação muito importante, visto que o etileno é bastante usado na indústria dos polímeros, nomeadamente na produção de polietileno. O etileno é também usado para a produção de vários compostos químicos como acetaldeídos, álcoois lineares ou acetatos de vinil, fibras, borrachas e outros materiais muito empregues nos dias de hoje. [82] Assim sendo, a crescente necessidade de olefinas leves (C₂) e a mudança da natureza da matéria-prima básica tem estimulado a pesquisa visando o desenvolvimento de novas rotas para o processo. No entanto, o *Steam cracking* continua a ser a via mais relevante do ponto de vista industrial, responsável por cerca de 97 % do volume de etano total produzido no mundo.[83] Apesar de ser uma técnica desenvolvida e já muito utilizada tem as suas desvantagens, como altos custos de operação, devido à energia necessária para manter as temperaturas das fornalhas, acima de 800 °C, visto que a reação é endotérmica e para o *cracking* do etano são necessários +272,8 kJ/mol.[84] Adicionalmente, há a deposição de carbono o que dificulta a continuidade do processo e favorece reações secundárias, com influência direta no rendimento do produto. E ainda, é produzido um volume considerável de CO₂, e de outros gases de efeito de estufa, aproximadamente 200 milhões de toneladas por ano [85], com impacto direto no aquecimento global. Assim, alternativas utilizando matérias-primas renováveis, menos energia requerida e menos emissões de gases de efeito de estufa têm sido estudadas visando uma produção de etileno mais sustentável.

O craqueamento catalítico per si só produz etileno em pequenas concentrações, já a desidrogenação catalítica sendo mais seletiva para o etileno permite aceder aos volumes requeridos pela indústria. Em particular, a desidrogenação oxidativa (ODH) do etano tem o potencial de baixar a energia livre de Gibbs atingindo conversões mais elevadas em condições de temperatura mais baixas. [86] Assim sendo, esta reação, que associa a desidratação endotérmica do etano com a oxidação fortemente exotérmica do hidrogénio (equação (15)), é potencialmente uma via alternativa bastante atraente. [87]



Além disso, a etapa de regeneração dos catalisadores já não será necessária devido à supressão da formação de carbono, o que representa um benefício importante do ponto de vista operacional. Esta característica do processo deve-se principalmente ao ambiente oxidativo da reação que ajuda a superar as restrições termodinâmicas e permite conversões mais altas com temperaturas notavelmente mais baixas. [88] No entanto, o rendimento em etileno é limitado pelas reações de oxidação secundárias que produzem dióxido de carbono (equações (16) e (17)) e monóxido de carbono (equações (18) e (19)).



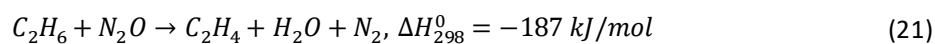
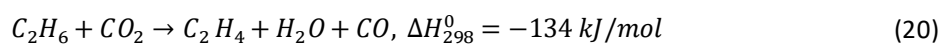
Vários mecanismos têm sido propostos para a desidrogenação oxidativa do etano: Mars van Krevelen (MvK), Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) e Eley-Rideal (ER) são alguns deles. [89] O mecanismo MvK foi desenvolvido para reações de oxidação catalisadas por óxidos de metais de transição, com base em reações cíclicas de oxidação-redução dos sítios ativos. Neste caso, é considerada uma taxa de remoção de oxigénios igual à taxa de consumo de oxigénios, o que pressupõe um estado estacionário entre a redução dos sítios ativos do catalisador por compostos orgânicos e a oxidação de sítios ativos reduzidos do catalisador. [90] [91]

O mecanismo LHHW é baseado na proposta de Langmuir, que considera que todos os reagentes são adsorvidos à superfície antes que as reações ocorram. A dispersão na superfície facilita a interação entre as moléculas adsorvidas e de seguida o produto da reação é desadsorvido. Neste tipo de mecanismo, a reatividade é maior quando uma quantidade estequiométrica de reagente adsorve na superfície, e ambos os reagentes estão completamente dispersos na superfície. [90] Por fim, o mecanismo ER é uma simplificação do mecanismo LHHW, considerando que apenas um dos reagentes é adsorvido na superfície, e interage diretamente com uma molécula de outro reagente na fase gasosa, seguindo-se a dessorção instantânea dos produtos da reação. Para reações oxidativas o mecanismo MvK é o mais aceite. [91]

O oxigénio presente nos óxidos metálicos pode estar na forma de O_2 (molécula adsorvida), O (átomo neutro adsorvido), O_2^- (superóxido), O_2^{2-} (peróxido), O_3^- (ozónido) e O^- (ião radical). A atividade destas espécies de oxigénio tem a seguinte ordem: $O^- > O_3^- > O_2^{2-} > O_2^- > O^{2-}$. [92] A natureza das espécies ativas de oxigénio

desempenha um papel importante na seletividade, com espécies lábeis de oxigénios e oxigénios eletrofílicos (O^- , O_2^- , O_2^{2-}), as reações de combustão são promovidas, formando-se CO_2 e H_2O ; enquanto que os oxigénios nucleofílicos (O^{2-}) promovem a seletividade da conversão do etano em etileno.[89]

Para além do uso de O_2 , outras possibilidades têm sido exploradas usando como oxidantes CO_2 e N_2O , apresentadas pelas equações (20) e (21), respetivamente.



Destas, a utilização do CO_2 tem recebido mais atenção visando diminuir a sua emissão para a atmosfera, mas para além disso evita também a formação de carbono através da reação inversa à reação Boudouard ($CO_2 + C_s \rightarrow 2CO$), o que confere mais estabilidade ao catalisador.[93] Contudo, o uso de CO_2 reduz a seletividade em etileno [94], visto que para além da desidrogenação oxidativa pode-se dar o *dry reforming* do etano, formando-se monóxido de carbono e hidrogénio, componentes do *syngas*, ($C_2H_6 + 2CO_2 \rightarrow 4CO + 3H_2$). [95] A reação de desidrogenação do etano em etileno dá-se através da cisão da ligação C-H, enquanto que a reação de produção de *syngas* envolve a quebra da ligação C-C. [96] Cálculos termodinâmicos sugerem que ambas as reações podem ocorrer simultaneamente a temperaturas superiores a $550^\circ C$. [97]

O N_2O apesar de ser também um poluente maioritariamente gerado por processos industriais como os da produção de ácidos adípico e nítrico, com um efeito de aquecimento global 300 vezes superior ao do CO_2 , tinha sido um oxidante muito pouco explorado.[98] Tem sido usado nalgumas reações, como para a produção de fenol a partir de benzeno ou para a produção de propeno a partir da desidrogenação oxidativa do propeno.[98] Este oxidante apresenta vantagens em relação ao O_2 e CO_2 , nomeadamente a redução das emissões deste gás tão prejudicial para a atmosfera, a formação de produtos de valor, a supressão da produção de CO_2 ou CO , o que pode aumentar a seletividade em olefinas [99] e a decomposição do N_2O em dois gases “inócuos” N_2 e O_2 [100].

Inicialmente, os catalisadores mais estudados para a desidrogenação de etano foram os óxidos de vanádio e molibdénio[101], pelas suas propriedades redox e pelo seu desempenho eficiente na oxidação de outros alcanos, como por exemplo butano. Em relação aos suportes, o mais estudado tem sido o óxido de alumínio por permitir uma melhor dispersão e facilitar a redução dos sítios ativos. Os melhores resultados foram os obtidos com V_2O_5/Al_2O_3 , a $550^\circ C$, com 60% de seletividade em etileno e 28% de conversão do etano.[102] Para além destes catalisadores, outros metais de transição foram posteriormente estudados, tais como Ni, Mo, Cr, Fe, Co, visto que têm uma excelente capacidade de adsorver e ativar alcanos.[103]

Krasnobaeva *et al* [104] desenvolveram pela primeira vez um método de introdução de índio em hidrotalcites de Mg-Al usando-os como catalisadores para a desidrogenação oxidativa de alcanos. Foram sintetizados catalisadores para a obtenção de óxidos de índio em conjunto com óxidos de magnésio, alumínio, crómio, vanádio, molibdénio e nióbio. As propriedades catalíticas destes catalisadores foram estudadas para a desidrogenação oxidativa do etano, propano e isobutano, sendo que se verificou que a introdução do índio aumentou a seletividade e o rendimento nos produtos pretendidos.[104]

A Tabela 6 compila alguns dos melhores resultados obtidos até ao momento para a desidrogenação do etano usando diversos catalisadores e oxidantes.

Tabela 6 - Atividade de catalisadores para a desidrogenação de etano com O₂, CO₂ e N₂O.

Catalisador	Oxidante	T (°C)	Conv. Etano (wt.%)	Seletiv. Eteno (%)	Referência
Ni-Mg	O ₂	600	69,0	53,0	[105]
Cr-Zr	CO ₂	700	65,0	87,0	[106]
Co/CaO	N ₂ O	640	60,3	46,5	[107]
Cr-Ce	CO ₂	700	55,0	96,0	[108]
Mg-Dy-Li	O ₂	600	20-90	60-95	[109]
Fe-Cr	CO ₂	650	54,0	93,0	[110]
Co-Si	CO ₂	700	46,0	85,0	[111]
Ni-Nb	O ₂	400	45,0	76,0	[112]
Cr/Al ₂ O ₃	N ₂ O	700	43,0	51,0	[98]
Ni-W-Ti	O ₂	330	40,0	70,0	[113]
Ga-Ti	CO ₂	700	38,0	57,0	[114]
Ni ₃ Al	N ₂ O	460	32,0	75,0	[115]
V-Mo-Al	O ₂	580	20-40	40-80	[116]
Cr ₂ O ₃	CO ₂	650	27,0	87,0	[117]
Co/MgO	N ₂ O	200	26,0	40,0	[118]
Ga-Si	CO ₂	650	25,0	92,0	[119]
In-Al-Mg-Nb-V-Mo-O	O ₂	450	20,7	95,0	[104]
VO _x /MCM-41 ^a	N ₂ O	500	8,5	60,0	[99]
Ni-Al-Mg-V-Mo-W-O	O ₂	550	6,9	38,7	[104]
MO/Si-Ti	N ₂ O	600	4,3	85,0	[100]
Mo ₂ C	CO ₂	600	2,0	60,0	[120]

^a suportado em sílica mesoporosa.

1.6. Influência dos métodos de preparação dos catalisadores e das condições experimentais

Na literatura é reconhecido que os métodos de preparação dos catalisadores influenciam de forma significativa as suas propriedades. Neste trabalho foram usados óxidos preparados pelos seguintes métodos: adição do epóxido, eletrofiliação e impregnação de suportes que possibilitam a obtenção de catalisadores de morfologias diferentes, por exemplo fibras e aerogéis, o que poderá influenciar o seu comportamento catalítico uma vez que a porosidade e a dispersão (e conseqüente área superficial) será diferente e os sítios ativos estarão dispostos de maneiras diferentes, favorecendo uma morfologia em detrimento da outra(s), a cristalinidade e conseqüentemente o tamanho das partículas, etc.

Bezerra *et al* [121] estudaram a influência do método de preparação nas propriedades estruturais de óxidos metálicos (NiO, ZnO e ZrO₂). Os catalisadores comparados foram preparados por co-precipitação e pelo método do precursor polimérico modificado, ambos os métodos foram eficazes a obter os óxidos desejados, contudo verificou-se, principalmente influência na área superficial. As amostras obtidas pelo método do precursor polimérico modificado apresentam valores de áreas superficiais superiores, o que permitiu concluir

que a decomposição dos polímeros permite uma porosidade superior e assim uma área superficial maior e um maior número de sítios básicos. O método do precursor polimérico modificado também favoreceu as interações entre o NiO e outras fases presentes o que se refletiu nas análises de H₂-TPR, onde os picos de redução têm temperaturas superiores.

Branco *et al* [116] averiguaram a influência do método de preparação em catalisadores à base de cério para a metanação do CO₂. Foram usados três métodos diferentes, a eletrofiação para a obtenção de nanofibras, o método da adição do epóxido e o método de *Pechini*, para a obtenção de nanopartículas. O tamanho das cristalites das amostras após calcinação de CeO₂ são muito semelhantes (entre 4 e 7 nm), independente do método de preparação. No entanto, os tamanhos de cristalites dos óxidos metálicos (NiO, Co₃O₄ e Fe₂O₃) variam com a seguinte ordem: adição do epóxido >> Pechini > eletrofiação. Após reação com pré-redução as cristalites dos metais (Ni, Co e Fe) confirmam que a eletrofiação produz cristalites menores. Em relação às propriedades ácido-base, todos os catalisadores são básicos independentemente do método utilizado, contudo a população de sítios básicos nas nanofibras é superior à das nanopartículas. Foi concluído que quanto mais básico, mais lábeis forem os oxigénios e menor o tamanho das partículas, mais ativos serão os catalisadores.

Além dos catalisadores, as condições de operação como a pressão, temperatura, razão entre os reagentes e o tempo de contacto são também fatores determinantes para a conversão dos reagentes e para a seletividade nos produtos desejados, tendo de ser otimizados de forma a se obter o rendimento mais elevado possível nos produtos desejados.

Em relação à temperatura, para reações exotérmicas, o aumento de temperatura provoca o deslocamento do equilíbrio no sentido endotérmico, sendo esse o sentido dos reagentes, a sua conversão diminui. Sendo que o aumento de temperatura beneficia também o aparecimento de reações secundárias como RWGS ou a decomposição de reagentes. [123]

A razão dos reagentes e o tempo de contacto na superfície do catalisador são parâmetros que também influenciam as reações. Por exemplo, para a reação de metanação do CO₂ os resultados obtidos na literatura [124] mostram que qualquer razão abaixo da quantidade estequiométrica (H₂/CO₂=4) favorece a formação de resíduos de carbono e a consequente desativação do catalisador. Desta forma, para obter um alto rendimento em CH₄ e evitar deposição de carbono, a razão entre os reagentes não poderá ser abaixo de 4. [124]

Considerando as etapas consecutivas que devem ocorrer numa reação catalítica heterogénea gás-sólido, ocorre a transferência de massa dos reagentes da fase gasosa para a superfície do catalisador, assim como, a sua difusão interna nos poros do mesmo, é necessário averiguar a inexistência de problemas difusionais de temperatura e massa, assegurados pelas condições experimentais adequadas. [125]

Relativamente às limitações de transferência de calor, numa reação exotérmica, as velocidades de reação podem variar de forma diferente, podendo estas aumentar consideravelmente com o aumento da temperatura na superfície e no interior das partículas do catalisador devido à formação de *hotspots* que correspondem a zonas de instabilidade físico-química. [126] Um dos parâmetros mais usados para assegurar a ausência de efeitos difusionais é a adequada escolha de um GHSV (*do inglês Gas Hourly Space velocity*), ou seja, da velocidade espacial horária que traduz o fluxo volumétrico de reagentes que passa por volume de catalisador (ou volume de reator) por unidade de tempo.

Finalmente, para o caso das reações em que o sentido pretendido da reação é no sentido de menor número de moles, a pressão de trabalho tem também uma grande influência. Segundo os princípios termodinâmicos de *Le Chatelier*, ao aumentar-se a pressão de um sistema, o equilíbrio irá deslocar-se no sentido de menor volume estequiométrico. No caso das reações hidrogenação do CO₂ para metanol, pressões maiores originam um deslocamento do equilíbrio para o lado dos produtos, aumentando a conversão dos reagentes. Este aumento de conversão também acontece na reação de acoplamento oxidativo do metano, porém nas reações de oxidação um aumento de conversão leva à diminuição da seletividade em etileno.[127] Caso o sentido pretendido seja no sentido de maior número de moles, para o mesmo aumento de pressão, acontece o oposto, ou seja, o equilíbrio desloca-se no sentido dos reagentes e a conversão destes diminui, o que acontece para a desidrogenação do etano e produção de gás síntese ($CO_2 + CH_4 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2, \Delta H_{298}^0 = +253,2 \text{ kJ/mol}$). Ou seja, neste caso a pressão tem um efeito desfavorável. A Tabela 7 resume as condições mais favoráveis para as reações testadas, de acordo com a literatura.

Tabela 7 - Tabela resumo das reações testadas.

Reação	Metais ativos	Condições mais favoráveis
Metanação do CO ₂	Ni, Rh, Ru	300-500°C, 1 bar
Síntese de metanol	Cu	250-450°C, 50 bar
Acoplamento oxidativo do metano	Na ₂ WO ₄ /Mn/SiO ₂	750-850°C, 1bar
Oxidação do metano para gás síntese	Co, Ni, Pt	750°C, 1bar
Desidrogenação do etano	Ni, V, Cr	650°C, 1 bar

1.7. Objetivos do trabalho

Estudos recentes mostram que catalisadores à base de índio são bastante ativos, com a capacidade de adsorver e ativar o CO₂, altamente seletivos para a produção de metanol e com potencial para a hidrogenação de CO₂ a metano. [128] Por outro lado, o cério é o elemento mais abundante das terras raras, quase tão abundante como o cobre e os catalisadores à base de cério tem-se mostrado promissores em diversas reações catalítica [43]. O cério tem boas capacidades de armazenamento de oxigénio e propriedades redox que favorecem a difusão e o rejuvenescimento dos componentes metálicos ativos [129], contribuindo para melhores atividades e seletividades e melhorando substancialmente a estabilidade dos catalisadores. Os métodos de preparação dos catalisadores mostram ter também um impacto importante no seu comportamento catalítico. [130]

Assim sendo, este trabalho teve como principais objetivos: 1) a preparação de catalisadores bimetálicos de índio com um elemento do bloco *f*, o cério, através de duas técnicas distintas, electrofiação (do inglês *electrospinning*) e o método da adição do epóxido (metodologia sol-gel), visando a obtenção quer de fibras, quer de nanopartículas, respetivamente; 2) o seu teste em reações de interesse usando como reagentes poluentes gasosos primários (CO₂, CH₄, N₂O) e visando a obtenção de produtos de alto valor adicionado (etileno, metanol, etc.). Os catalisadores foram também caracterizados através de várias técnicas, de modo a relacionar as

propriedades físicas, químicas e estruturais com a sua atividade catalítica, nomeadamente: técnicas de difração de raios X de pó (DRX), microscopia eletrónica de varrimento (SEM/EDS, Scanning Electron Microscopy/ Energy Dispersive Spectroscopy), H₂-TPR (Temperature–Programmed Reduction under hydrogen), área superficial BET (Brunauer–Emmett–Teller) e reação teste de desidrogenação / desidratação do isopropanol (acidez-basicidade).

2. Parte experimental

2.1. Síntese dos catalisadores

Na preparação dos catalisadores bimetálicos de índio e cério foram usadas duas metodologias distintas, eletrofiação (*electrospinning*) e o método da adição do epóxido. Em casos selecionados, foi também usado o método da impregnação a seco para preparar catalisadores de níquel suportados em óxidos de índio e cério puros e óxidos bimetálicos de InCe (razões molares de 1:1 e 1:3).

Os catalisadores sintetizados serão representados pela seguinte nomenclatura: In_2O_3 , CeO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CeO}_2$ pela abreviação InCe(1:1), $3\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CeO}_2$ pela abreviação InCe(3:1) e $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{CeO}_2$ pela abreviação InCe(1:3). Os catalisadores impregnados pela percentagem em peso de Ni sobre o suporte da seguinte maneira 25% Ni/InCe(1:1).

2.1.1. Eletrofiação (preparação de fibras)

Usando a técnica de eletrofiação (ou *electrospinning* em inglês) é possível obter fibras com diâmetros entre 40 e 2000 nm, caracterizadas por uma área superficial elevada e baixo peso molecular. A técnica necessita de uma fonte de alta tensão, de uma bomba de infusão onde é colocada uma seringa com a solução a eletrofiar, a ponta da agulha da seringa deve ser metálica, funcionando como polo positivo e de um alvo de recolha, neste caso plano (estático) e eletricamente condutor funcionando como polo negativo. A Figura 8 apresenta esquematicamente a montagem usada no âmbito desta tese para a preparação dos catalisadores.

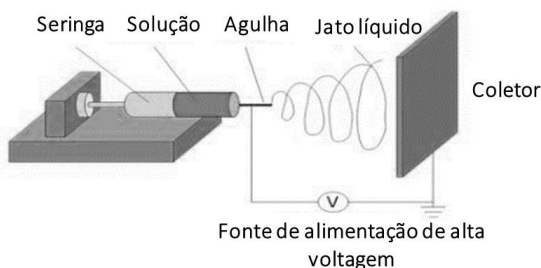


Figura 8 – Montagem característica da técnica de eletrofiação.

Esta técnica é baseada na indução de forças eletrostáticas em moléculas de uma solução com viscosidade adequada. As repulsões das cargas criadas fazem com que a solução se estenda e forme fibras através de um campo elétrico. [131] Posteriormente, com a evaporação parcial do solvente formam-se fios e obtêm-se as fibras. As cargas são transportadas da ponta da agulha para a zona de deposição, neste caso foi usada uma folha de alumínio colocada sobre o alvo.

O diâmetro e a morfologia das fibras formadas podem ser controlados pelos seguintes parâmetros: distribuição molecular do polímero utilizado, propriedades da solução (viscosidade, condutividade e tensão superficial), concentração de metais e caudal de saída, distância entre a ponta da agulha e o alvo, o diâmetro da agulha e também condições ambientais como a temperatura, humidade e velocidade do ar dentro da sala. [131]

Nesta tese, para a preparação dos catalisadores bimetálicos InCe, dissolveram-se 13,2552 g de PVP em 40 mL de etanol absoluto (42wt.% PVP/etanol absoluto) e após dissolução total, adicionaram-se as quantidades

adequadas de nitrato de índio (Thermo Scientific, 99,99%) e de nitrato de cério (Aldrich) nos seguintes rácios molares InCe: 3:1 (0,7652 g e 0,3474 g de $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respetivamente), 1:1 (0,4251 g e 0,5789 g de $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respetivamente) e 1:3 (0,2126 g e 0,8684 g de $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respetivamente). Posteriormente, estas soluções foram introduzidas numa seringa de 10 mL com uma agulha de aço inoxidável de diâmetro interior de aproximadamente 1,2 mm, e eletrofiadas a uma taxa de 1 mL/h (velocidade de deslocação do êmbolo) após aplicação de uma voltagem de 15 kV entre a ponta da agulha e o alvo, distantes entre si de 10 cm. As fibras recolhidas foram posteriormente calcinadas a 800 °C durante 2h, numa mufla sob ar atmosférico, com o incremento de temperatura de 1 °C.min⁻¹.

2.1.2. Método de adição de epóxidos (preparação de aerogéis)

Os aerogéis são géis secos sintetizados por reações sol-gel e processos de secagem visando a obtenção da estrutura típica porosa em rede no gel. Estes compostos representam uma classe de materiais versáteis e de alto desempenho com propriedades excecionais e com aplicações em diversos campos, nomeadamente na medicina, indústria farmacêutica e catálise. Os aerogéis são bastante atrativos devido à sua baixa densidade, elevada porosidade e às suas elevadas áreas superficiais, sendo materiais amplamente utilizados na remoção de metais pesados, captura e redução do CO₂, fotodegradação de poluentes, limpeza do ar e separação da água.[132]

A preparação dos aerogéis envolve as seguintes etapas: hidrólise e condensação dos precursores (metais) que levam à formação de uma solução coloidal (sol). Após condensação adicional, o sol evolui para uma rede integrada (gel), enquanto nos vazios / poros as moléculas do solvente são aprisionadas. Depois da gelificação, há a etapa de envelhecimento onde a consolidação da estrutura é alcançada através da continuação das reações de condensação. O gel pode ser convertido no produto final (óxido sólido) removendo o solvente por secagem e / ou tratamento térmico (Figura 9). [133]

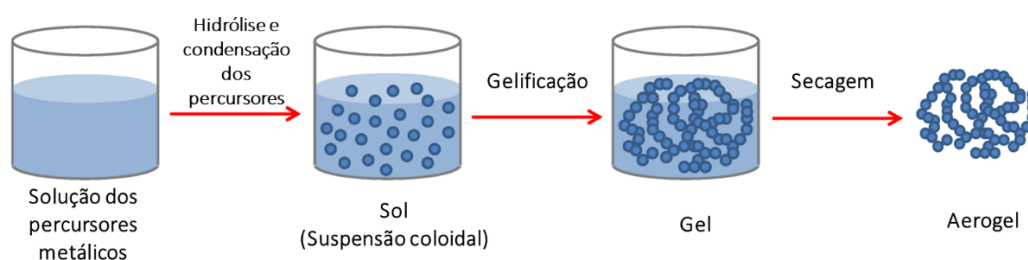


Figura 9 - Representação esquemática do processo sol-gel. (adaptado de [133])

Neste método, o agente de gelificação normalmente usado, o óxido de propileno, sofre protonação no oxigénio do epóxido provocada pelos catiões metálicos hidratados, que agem como ácidos fortes devido à transferência de carga das moléculas de água coordenadas. Como este passo de protonação é bastante rápido, os grupos hidroxilo ligados aos catiões metálicos induzem a reação de policondensação, formando a ligação metal-O-metal (Figura 10). O anel da molécula de epóxido protonado é aberto irreversivelmente por nucleófilos (cloretos e água) presentes na solução e estes posteriormente removidos na secagem ou calcinação.[134]

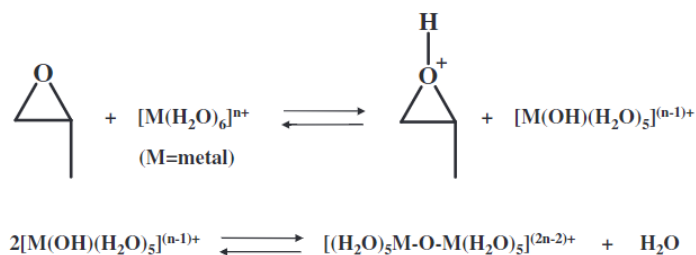


Figura 10 - Reações envolvidas na preparação dos epóxidos. [134]

Os metais precursores são normalmente usados na forma de nitratos ou cloretos, dependendo dos metais usados. Por vezes, o uso de nitratos dos metais não é o mais aconselhável porque o protão é regenerado, sendo que o pH da solução não sobe apreciavelmente e não ocorre a formação do gel. No caso dos cloretos, a água será menos nucleófila que o ião cloreto (Cl^-), sendo este o preferencial para abrir o anel do epóxido. [135] Neste trabalho, foi usado o cloreto de cério, o cloreto de níquel e o nitrato de índio, formando-se o aerogel em todos os casos.

Para a preparação dos catalisadores óxidos bimetálicos InCe, começou-se por dissolver em 6,3 mL de etanol absoluto (Fischer Chemical, > 99.9%) os sais dos metais, o cloreto de cério heptahidratado (Aldrich, 99,9 %) e o nitrato de índio mono hidratado (Thermo Scientific, 99,99%), nas respetivas proporções (as já referidas na técnica de eletrofição). A solução é agitada à temperatura ambiente até à completa dissolução dos sais, seguindo-se a adição do óxido de propileno (PO; Acros Organics, 99,5%), 3,8 mL (proporção entre os sais dos metais e o PO de 1:9), gota a gota com agitação. De seguida, a solução fica em repouso à temperatura ambiente até completa gelificação, o que ocorre em poucos minutos. Exemplificando, para o caso do catalisador de InCe (1:1): 1,1177 g (3mmol) de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,9565 g (3mmol) de $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, foram dissolvidos em 6,3 ml de etanol absoluto e posteriormente adicionados 3,8 ml (55 mmol) de óxido de propileno. O gel obtido foi envelhecido em etanol absoluto durante 48 h a 50 °C (o gel tem que ficar submerso em etanol absoluto num frasco fechado) (Figura 11a) e seco pelo método de sublimação de solvente orgânico (OSSD), usando sucessivamente soluções de 50, 80 e 100% de acetoneitrilo/etanol (v/v), cada uma durante 24 h a 50 °C e 24 h de secagem à mesma temperatura (Figura 11b). Por fim, o aerogel obtido foi calcinado a 800 °C durante 2 h, com uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹. O sólido obtido foi posteriormente peneirado a 200 mesh (75 μm) e armazenado em condições controladas (exsicador).



Figura 11 - Preparação pelo método da adição do epóxido (a) géis imediatamente após gelificação e (b) aerogéis após a secagem pelo método de sublimação de solvente orgânico.

2.1.3 Método de impregnação a seco

A impregnação a seco é uma das técnicas mais comuns para a obtenção de catalisadores heterogêneos suportados. Normalmente, o precursor metálico é dissolvido numa solução aquosa e o metal introduzido no suporte pela absorção desta solução (ação capilar). O produto final é obtido após calcinação controlada.[136]

Neste trabalho, o precursor metálico usado foi o nitrato de níquel hexahidratado (Scharlau, extra puro) que após dissolução em água destilada foi adicionado a 100 mg de suporte. Os suportes usados foram os compostos obtidos pelo método da adição do epóxido: In_2O_3 , CeO_2 , InCe (1:3) e InCe (3:1) impregnados com 25% (em peso) de Ni e InCe (1:1) para diferentes percentagens de Ni, 5, 15 e 25%. No final, a mistura foi levada à secura num banho de areia a 60 °C sob agitação constante e posteriormente calcinada a 500 °C durante 2 horas, com o incremento de temperatura de 1 °C.min⁻¹. Após o processo de calcinação ao ar, o produto final foi moído e o tamanho do grão foi reduzido a 200 Mesh (75 μm).

2.2. Técnicas de caracterização

Os compostos sintetizados foram analisados e caracterizados através de várias técnicas, de modo a relacionar as propriedades físicas, químicas e estruturais com a atividade catalítica, seletividade e estabilidade dos catalisadores. Para tal recorreu-se a técnicas de difração de raios X (DRX), SEM/EDS (Scanning Electron Microscopy/ Energy Dispersive Spectroscopy), H₂-TPR (Temperature-Programmed Reduction under hydrogen), área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller) e reação teste de desidrogenação / desidratação do isopropanol (acidez-basicidade).

2.2.1. Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica não destrutiva, muito usada para caracterizar materiais cristalinos. Fornece informações sobre estruturas, fases, orientações cristalinas (textura) e outros parâmetros estruturais, como tamanho médio de grão, cristalinidade, tensão e defeitos de cristal. Os picos de difração de raios-X são produzidos pela interferência construtiva de um feixe monocromático de raios-X espalhado em ângulos específicos de cada conjunto de planos de rede. As intensidades dos picos são determinadas pela distribuição de átomos dentro da rede. Consequentemente, o padrão de difração de raios X é a “impressão digital” de arranjos atômicos periódicos de um dado material.[137]

Os raios X são gerados por um tubo de raios catódicos, onde um filamento é aquecido para produzir elétrons, estes são acelerados aplicando voltagem e bombardeando a amostra com os elétrons. O tubo catódico é filtrado para produzir radiação monocromática, através da colimação os feixes são orientados paralelamente na direção da amostra. A interação dos raios incidentes com a amostra produz interferência construtiva (e um raio difratado) quando as condições satisfazem a lei de Bragg (equação (22)).

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (22)$$

Onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância entre os planos de átomos (índices de Miller[hkl]), e θ é o ângulo de difração ou ângulo de Bragg, representado na Figura 12.

Esta lei relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética com o ângulo de difração e a distância de rede numa amostra cristalina. Esses raios X difratados são então detetados, processados e contados.

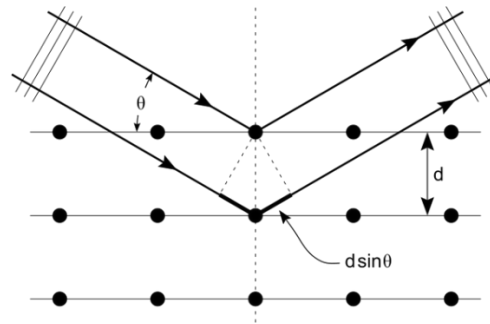


Figura 12 – Representação Lei de Bragg.[138]

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam do fundo (ou linha de base), os feixes difratados são registados num espectro de intensidade em função de 2θ (ou d), constituindo o difractograma. Como exemplo, a Figura 13 mostra o difractograma obtido para o óxido de índio. A intensidade de cada pico deriva da estrutura cristalina, da posição dos átomos dentro da célula e da sua vibração térmica. A largura e a forma dos picos podem variar com as condições de medição e as propriedades do material, como por exemplo o tamanho das partículas.

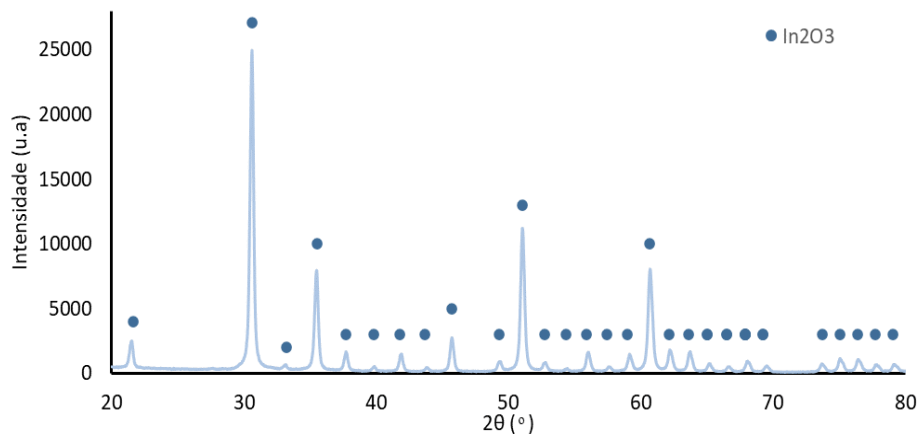


Figura 13 - Diffractograma para o epóxido de In_2O_3 calcinado a 800 °C.

Usando a equação de Scherrer pode-se, de uma forma simples e bem conhecida, estimar o tamanho das cristalites a partir de picos de difração de raios-X (equação (23)).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (23)$$

Onde β é a largura a meia altura do pico, θ é o ângulo de espalhamento em radianos, λ é o comprimento de onda, K é uma constante, que normalmente assume um valor entre 0,89 e 0,94, dependendo da função usada para ajustar o pico, D é a dimensão das cristalites como se fossem cubos, monodispersos em tamanho. Assim sendo, para diferentes formas de cristalites, a interpretação de D deve ser tratada com algum cuidado. Para sistemas polidispersos, D é uma medida do tamanho das cristalites com volume médio.

Neste trabalho, a estrutura cristalina dos catalisadores sintetizados foi analisada por difração de raios-X de pós usando para tal um difratómetro D2Phaser Bruker (Cu, radiação monocromática $K\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). As

configurações operacionais foram: voltagem=30 kV; corrente = 10 mA; 2θ num intervalo de 20–80° usando um passo de 0,03° com 3,5 s por passo.

2.2.2. Microscopia de varrimento eletrônico (SEM/EDS)

Desde a introdução dos microscópicos eletrônicos em 1930, as imagens obtidas por SEM (*Scanning Eletron Microscopy*) têm sido um dado importante em inúmeros campos de pesquisa. Consiste num feixe de elétrões de alta energia que gera uma variedade de sinais na superfície das espécies sólidas. Os sinais derivam das interações elétron-amostra revelando informação sobre a morfologia, composição química e estrutura cristalina.[139] A partir da interação elétron-amostra, vários tipos de radiação e elétrões são produzidos, incluindo elétrões secundários (SE), elétrões refletidos ou retro espalhados (BSE), raios X característicos e luz (catodoluminescência) (CL), corrente adsorvida e elétrões transmitidos. Os elétrões secundários têm energias muito baixas (10-50 eV) e, conseqüentemente, só podem escapar dos primeiros nanômetros de superfície da amostra, enquanto os elétrões de retroespalhamento têm energia muito maior, emergindo de locais mais profundos dentro da amostra, sendo ambos importantes para a aquisição de imagens. Os elétrões secundários possuem forte contraste topográfico, importante para mostrar a morfologia da amostra, enquanto os elétrões retro dispersantes são fundamentais para obter informações sobre a distribuição dos diferentes elementos na amostra.[140]

A Figura 14, mostra algumas das imagens de SEM obtidas para os catalisadores bimetálicos de índio e cério onde é possível observar os dois tipos de morfologias sintetizados (fibras e aerogéis).

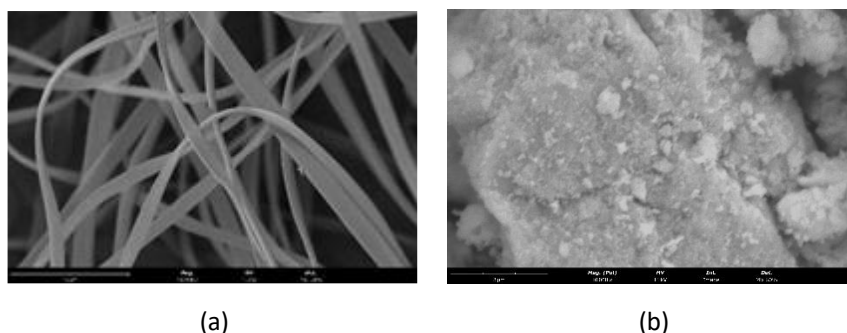


Figura 14 - Imagens SEM do catalisador $InCe(1:1)$ obtido quer na forma de fibras (a), quer na forma de aerogel (b). 10000 X ampliação.

Acoplado ao SEM é normalmente usado o EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Neste, mede-se a abundância relativa de raios-X emitidos versus a sua energia. O detetor é tipicamente um dispositivo de estado sólido de silício. Quando os raios-X atingem o detetor, é criado um pulso de carga que é proporcional à energia dos raios-X. O pulso de carga é convertido num pulso de tensão (que permanece proporcional à energia dos raios X) usando um pré-amplificador sensível à carga. O sinal é então enviado para um analisador multicanal onde os pulsos são classificados por tensão. A energia, determinada a partir da medição de tensão, para cada raios-X incidente é enviada para um computador para posterior avaliação dos dados. O espectro de energia de raios-X versus contagens é avaliado para determinar a composição elementar do volume amostrado.[141]

Os valores de energia de raios-X da amostra do espectro EDS são comparados com valores de energia de raios-X característicos conhecidos para determinar a presença de um elemento na amostra. Elementos com

números atômicos que variam do berílio ao urânio podem ser detetados. Os limites mínimos de detecção variam de aproximadamente 0,1 a alguns por cento de átomos, dependendo do elemento e da matriz da amostra. [141] As análises SEM/EDS são consideradas não destrutivas, uma vez que as interações dos elétrons não levam a perda de volume nem a alteração da amostra.

Neste trabalho as medições por SEM-EDS foram realizadas no Microlab do Instituto Superior Técnico usando um SEM de bancada da ThermoScientific, modelo Phenom ProX G6, com filamento de CsB6 microscópio eletrônico de varrimento, apresentado na Figura 15.

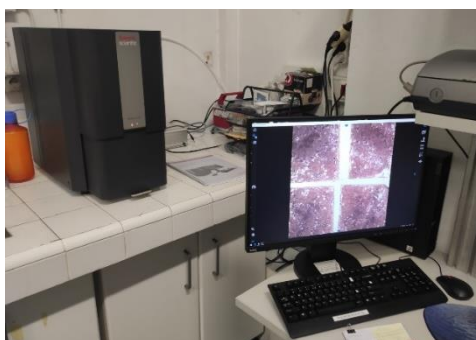


Figura 15 - Microscópio eletrônico de varrimento de bancada, MicroLab Instituto Superior Técnico.

Na Tabela 8 são apresentados os valores obtidos para as composições mássicas de cada elemento presente (In, Ce, O) e a razão entre os metais. Em relação à razão In/Ce, os três rácios encontram-se desviados do que era esperado, uma vez que são todos inferiores às razões expectáveis, existe menos índio contabilizado o que se pode dever à baixa resolução do EDS para este metal em particular [142] ou à consideração de que o nitrato de índio é monohidratado, uma vez que é caracterizado como higroscópico.

Tabela 8 - Análise semi-quantitativa dos catalisadores InCe sintetizados pelos métodos de adição do epóxido e eletrofiação, apresentadas percentagens mássicas (valor teórico).

Catalisador	Análise de EDS			
	%In	%Ce	%O	Razão atômica In/Ce
Aerogéis				
CeO₂	---	84,0 (81,4)	16,0 (18,6)	---
InCe(1:3)	13,0 (17,5)	69,1 (64,2)	17,9 (18,3)	0,2 (0,3)
InCe(1:1)	25,6 (36,9)	50,6 (45,1)	23,8 (18,0)	0,6 (1,0)
InCe(3:1)	49,3 (58,5)	29,0 (23,8)	21,6 (17,7)	2,1 (3,0)
In₂O₃	73,7 (82,7)	---	26,3 (17,3)	---
Fibras				
InCe(1:3)	8,0 (17,5)	60,1 (64,2)	31,9 (18,3)	0,2 (0,3)
InCe(1:1)	23,3 (36,9)	51,3 (45,1)	25,4 (18,0)	0,6 (1,0)
InCe(3:1)	42,3 (58,5)	33,9 (23,8)	23,9 (17,7)	1,5 (3,0)

A Tabela 9 compila os resultados obtidos por EDS para os catalisadores de níquel suportados. Novamente para as razões InCe estão abaixo do esperado, nas percentagens de Ni presente os valores

experimentais e teóricos também não estão de acordo, nem mesmo quando normalizados a NiO, valores à direita do parênteses.

Tabela 9 - Análise semi-quantitativa dos catalisadores sintetizados pelo método de adição de epóxido com impregnação de Ni, apresentadas percentagens mássicas (valor teórico).

Estrutura	%In	%Ce	%O	%Ni	Razão In/Ce
5% Ni/ InCe(1:1)	24,3 (34,8)	42,0 (42,5)	26,9 (18,2)	6,8 (4,5)6,5	0,7 (1,0)
15% Ni/ InCe(1:1)	17,7 (29,8)	32,7 (36,3)	20,8 (18,7)	28,8 (15,2)27,5	0,7 (1,0)
25% Ni / InCe(1:1)	13,0 (24,9)	26,4 (30,4)	18,4 (19,1)	42,1 (25,5)40,3	0,6 (1,0)
25% Ni/ In ₂ O ₃	28,4 (55,7)	---	29,9 (18,6)	41,7 (25,6)39,9	---
25% Ni/CeO ₂	---	42,5 (55,1)	19,0 (19,5)	38,5 (25,4)36,8	---
25% Ni/ InCe(1:3)	7,3 (12,0)	42,4 (44,0)	21,4 (19,3)	28,9 (24,6)28,5	0,2 (0,3)
25% Ni/ InCe(3:1)	25,2 (38,8)	19,5 (15,8)	19,1 (18,9)	36,2 (26,5)34,6	1,6 (3,0)
NiO	---	---	17,8 (21,4)	82,2 (78,6)78,6	---

2.2.3. H₂-TPR

A redução a temperatura programada com H₂ (H₂-TPR, *Temperature Programmed Reduction*), é uma técnica de análise da redutibilidade das amostras em atmosfera controlada. Neste trabalho foi usado o aparelho ChemiSorb 2720 -ChemiSoft TPx da Micromeritics (Figura 16).

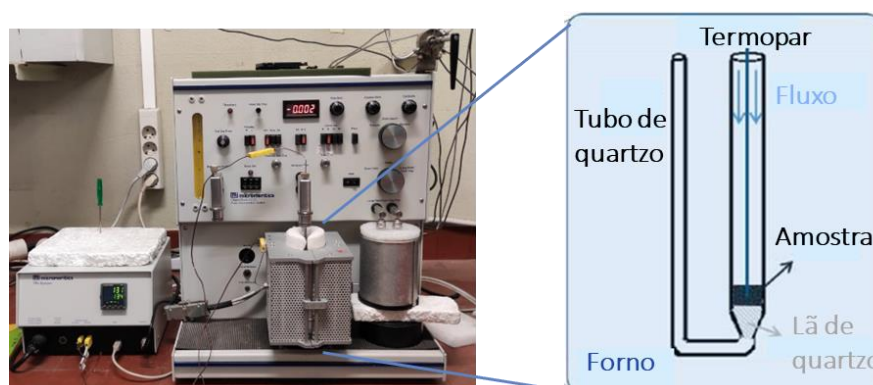


Figura 16 - Montagem usada para as análises de H₂-TPR.

As amostras foram submetidas a um fluxo de 20 mL/min de uma mistura de 10% de H₂ em árgon e a uma subida de temperatura de 20 a 1050° C, a uma velocidade de aquecimento de 10° C/min, tendo-se usado reatores de quartzo específicos fornecidos pela marca, representado na Figura 16. A quantidade de H₂ consumida é medida com recurso a um detetor de condutividade térmica (TCD) e o sinal normalizado ao grama de amostra usada (mV/g_{cat}).

Os dados obtidos são qualitativos e quantitativos. Os qualitativos compreendem as temperaturas máximas de redução (T_m), máximos de velocidades de redução, das diferentes reações de redução. Já os quantitativos apoiam-se na quantidade de H₂ consumida em cada etapa (pico) de redução. A Figura 17 apresenta o perfil de H₂-TPR obtido para o catalisador In₂O₃.2CeO₂ em que é possível observar as diferentes etapas de redução (picos) e as respetivas T_m's. Neste caso, apesar dos 3 picos existentes, apenas o óxido de índio é reduzido

completamente para índio metálico (equação (24)), pico mais intenso, o que foi confirmado pela posterior análise de raio-X da amostra. O pico a 305°C, apenas representa a mobilidade dos oxigénios superficiais o que acontece a temperatura mais baixa tanto no caso do In_2O_3 como do CeO_2 , o que foi contabilizado no processo de redução do óxido de índio. O pico a 805°C poderia corresponder à redução total ou parcial do cério para o estado de oxidação +3, como apresentado na equação (25).

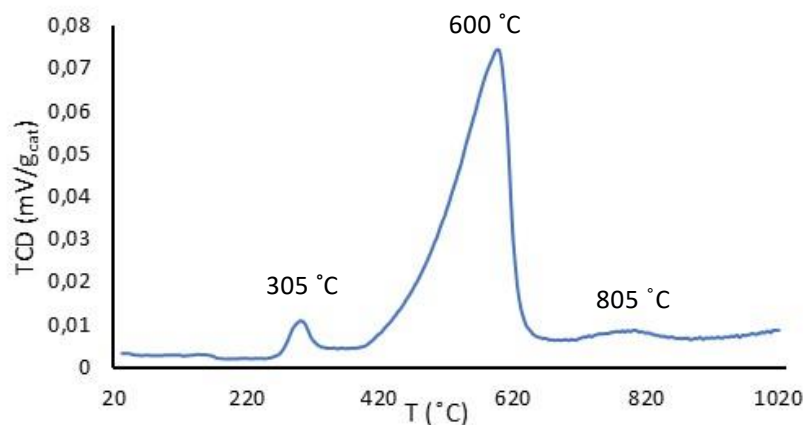
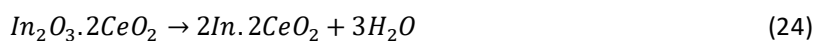


Figura 17 – Perfil H_2 -TPR do catalisador $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CeO}_2$, com a identificação de cada T_m .



Qualitativamente, os oxigénios presentes nos óxidos bimetálicos são tão mais lábeis quanto menor for a temperatura de redução (menor T_m), o que permite criar uma escala de labilidade e posterior correlação com a atividade catalítica. Os cálculos quantitativos baseiam-se na determinação das áreas correspondentes aos diferentes picos e permitem determinar o consumo de H_2 inerente a cada etapa de redução e relacioná-lo com os valores expectáveis para cada dada amostra. Para tal, foram realizadas calibrações prévias da resposta do detetor com diferentes massas de um padrão, neste caso o óxido de níquel, e a partir das retas obtidas é possível quantificar o consumo de hidrogénio total e, em cada uma das etapas de redução, os consumos parciais. A equação (26) representa a redução do padrão.



A equação (27) foi a equação usada para a quantificação experimental das moles de H_2 consumidas.

$$\text{NiO}: \text{Absorção } \text{H}_{2\text{exp}} (\text{mol}) = 4,931 \times 10^{-6} \times \text{área pico} \quad (27)$$

2.2.4. Áreas Superficiais (BET)

As áreas superficiais específicas dos catalisadores foram medidas através do método Brunauer-Emmett-Teller, envolvendo a adsorção de azoto à temperatura do azoto líquido e determinação da área superficial através do consumo de azoto correspondente à formação da monocamada. Para tal foi usado o aparelho

multifuncional da Micromeritics ChemSorb 2720, uma mistura de 30 % de N₂ em He (Air Líquide, 99,9995%): P/P₀ = 0,3 e um fluxo total de 20 mL.min⁻¹ e reatores de pírex específicos fornecidos pela marca (Figura 18b).

Sucintamente, em cada ensaio a amostra é arrefecida à temperatura do azoto líquido (-196 °C), dando-se a adsorção de N₂ e, passados 10 minutos, a dessorção (remoção do arrefecimento da amostra, volta à temperatura ambiente). Este processo é repetido três vezes de modo a obter medidas congruentes (3 ciclos de adsorção/dessorção). A Figura 18a exemplifica o perfil das medidas BET para o catalisador CeO₂.

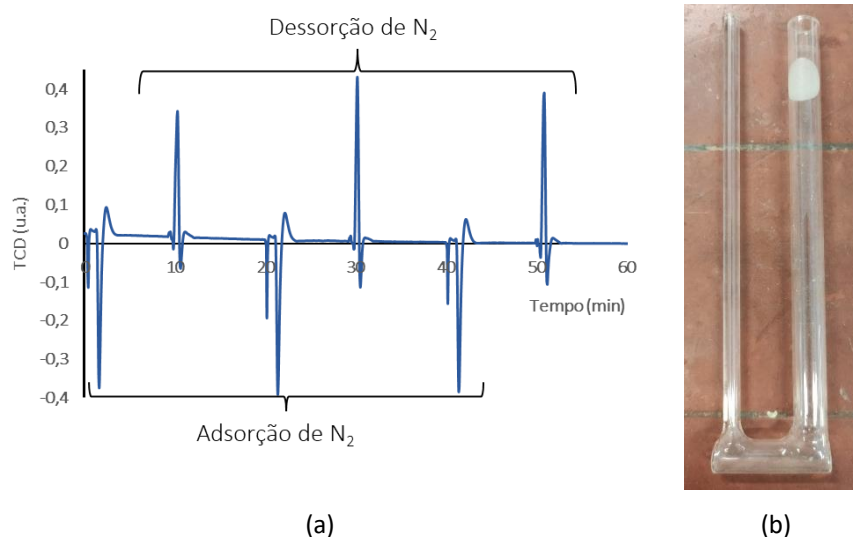


Figura 18 – Representação do estudo das análises BET (a) Perfil da medição da área superficial para o catalisador CeO₂, (b) reator de pírex usado nas medidas da área superficial.

Para o cálculo da área superficial, que normalmente é feita apenas com base nos picos de dessorção, usam-se as áreas medidas (x) para os mesmos e uma reta de calibração da resposta do detetor obtida com volumes conhecidos de azoto (y) ($y = 0,4367x + 0,0004$).

A partir desta reta e dos valores das áreas obtidos é possível calcular o volume de azoto dessorvido e usando a equação (28), em que: V – volume de gás adsorvido (a condições de pressão e temperatura normais); A – área de cada molécula de gás adsorvida; N – número de Avogadro; P₀ – pressão de saturação; M – volume molar do gás, a área superficial do composto.

$$S = V \cdot A \cdot N \cdot \left(\frac{1 - \frac{P}{P_0}}{M} \right) \quad (28)$$

Os valores das áreas superficiais para os aerogéis e catalisadores de níquel suportados, calcinados a 800 °C são apresentados na Tabela 10. Na Tabela 11, estão apresentadas as áreas superficiais dos óxidos bimetálicos InCe obtidos por eletrofição. Embora baixos, são valores normais para este tipo de materiais, considerando a temperatura de calcinação de 800°C. No entanto, estaríamos à espera de valores mais elevados para os catalisadores obtidos por eletrofição o que poderá indicar que a técnica necessita de ser otimizada.

Tabela 10 - Áreas superficiais dos catalisadores sintetizados pelo método de epóxido calcinados a 800 °C.

Catalisadores	Áreas Superficiais (m ² /g)	Catalisadores impregnados	Áreas Superficiais (m ² /g)
InCe (1:3)	24,4 ± 0,2	25%Ni /InCe (1:3)	25,0 ± 0,6
InCe (3:1)	20,7 ± 0,4	25%Ni /InCe (1:1)	24,8 ± 0,4
InCe (1:1)	16,7 ± 0,3	25%Ni / In ₂ O ₃	21,4 ± 0,4
CeO ₂	13,7 ± 0,9	5%Ni /InCe (1:1)	20,1 ± 0,6
In ₂ O ₃	12,5 ± 0,7	15%Ni/ InCe (1:1)	16,6 ± 0,4
NiO	5,7 ± 0,4	25%Ni /CeO ₂	14,5 ± 0,1
		25%Ni /InCe (3:1)	25,0 ± 0,6

Tabela 11 - Áreas superficiais dos catalisadores sintetizados pelo electrospinning, calcinados a 800 °C.

Catalisadores	Áreas Superficiais (m ² /g)
InCe (1:3)	22,1 ± 0,0
InCe (3:1)	29,4 ± 0,9
InCe (1:1)	12,7 ± 0,4

2.2.5. Desidrogenação / desidratação do 2-propanol

A reação modelo de desidrogenação/desidratação do 2-propanol é uma reação conhecida e muito usada para estimar a acidez e a basicidade de um catalisador [143]. De acordo com o tipo de propriedades ácido-base dos catalisadores podem ocorrer principalmente duas reações competitivas (Figura 19): a desidratação, que produz propeno, que ocorre em sítios ácidos e a desidrogenação, que produz acetona e que ocorre em sítios básicos. Do balanço entre a atividade e a seletividade é possível estabelecer ordens para a força de basicidade ou acidez dos catalisadores.

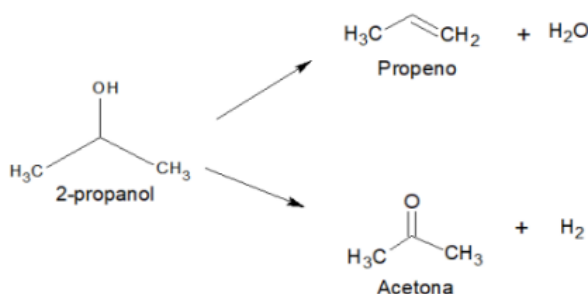


Figura 19 - Esquema reacional da reação de desidrogenação / desidratação do 2-propanol.

Para este estudo usou-se um reator de pirez em U, usando como suporte do leito catalítico lã de pírex (Figura 20b), em contínuo e à pressão atmosférica. A reação foi estudada na gama de temperatura de 225 a 325

°C e com um GHSV de 1010 mL/g_{cat.}·h usando uma mistura de 0,25 % (v/v%) do 2-propanol em ar reconstruído (N₂/O₂ =80/20, Air Liquide, pureza 99,9995%) (O₂/ iPrOH =16) ou em hélio (Air liquide, pureza 99,9995%).

A composição à saída do reator foi analisada online por cromatografia gasosa usando um cromatógrafo da marca Agilent 7280D com um detetor de ionização de chama (FID), coluna capilar HP_PLOT_U, L=30 m, ID=0,32 mm (Figura 20a).

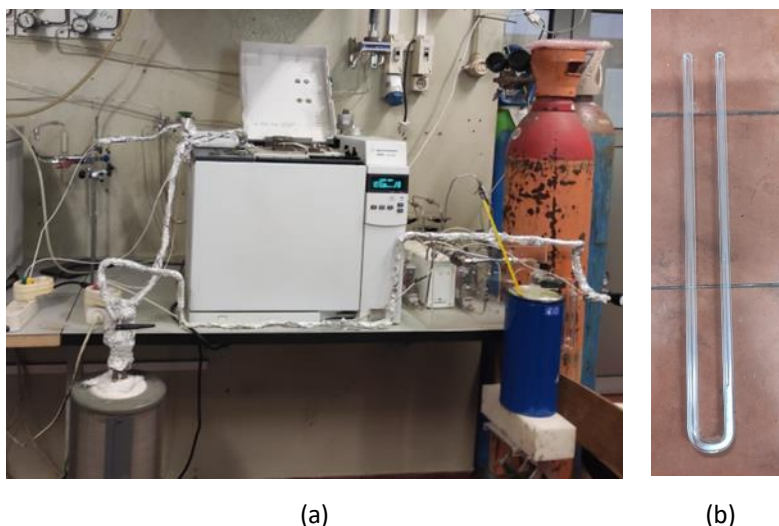


Figura 20 –Reação de desidrogenação / desidratação do 2-propanol (a) Montagem experimental, (b) Reator de pirex usado.

Para o cálculo da conversão do álcool e das seletividades de ambos os produtos obtidos (acetona e propeno) foram levados em conta os carbonos efetivos e a resposta do detetor (fatores de correção). De modo a calcular a conversão do isopropanol, a seletividade da acetona e a seletividade do propeno foram usadas as equações (29), (30) e (31), respetivamente.

$$Conv. Isopropanol (\%) = \frac{[acetona]_f + [propeno]_f}{[acetona]_f + [propeno]_f + [isopropanol]_f} \times 100 \quad (29)$$

$$Sel. acetona(\%) = \frac{[acetona]_f}{[acetona]_f + [propeno]_f} \times 100 \quad (30)$$

$$Sel. propeno (\%) = \frac{[propeno]_f}{[acetona]_f + [propeno]_f} \times 100 \quad (31)$$

Onde $[x]_f$ corresponde às concentrações finais.

A basicidade relativa (vA/vP) é definida pela razão entre a seletividade da acetona (vA, sítios básicos) e a seletividade do propeno (vP, sítios ácidos), como apresentado pela equação (32).

$$Basicidade\ relativa = \frac{nA}{nP} = \frac{Sel. acetona (\%)}{Sel. propeno(\%)} \quad (32)$$

2.3. Estudos catalíticos com poluentes gasosos

Depois da preparação e caracterização dos catalisadores foram realizados testes catalíticos para avaliar a sua atividade, conversão e seletividade. Todos os testes catalíticos foram realizados em contínuo e à pressão atmosférica. A temperatura de reação foi controlada com o auxílio de um forno tubular da marca *Termolyne*, com o termopar no seu interior, o efeito do GHSV (Gas Hourly Space velocity) também foi estudado.

A composição do gás à saída do reator foi analisada online por cromatografia gasosa, com recurso a um cromatógrafo da marca Agilent 4890D, equipado com um detetor de condutividade térmica (TCD) e uma coluna Restek ShinCarbon (L = 2,0 m, Φ = 1/8 in, ID = 1mm, 100/200 mesh), para a deteção dos reagentes e produtos. A injeção é feita com o auxílio de uma válvula de 6 portas com um loop interno de 250 μ L acionada pneumáticamente. Para evitar a contaminação da coluna com água, a corrente de saída é arrefecida num banho de água e gelo numa *trap*. A Figura 21 ilustra a montagem experimental usada para os testes catalíticos.



Figura 21 - Montagem experimental usada para os testes catalíticos.

a) Hidrogenação do CO₂

Os testes catalíticos da hidrogenação do CO₂ foram realizados num reator de pírex em U, com placa porosa do tipo G3 e um volume interno aproximadamente de 7 mL. Os reagentes, CO₂ e H₂, foram usados inicialmente com uma proporção volumétrica de 1:4, respetivamente, rácio mais favorável para a metanação, He foi utilizado como gás de compensação. A reação foi estuda num intervalo de temperaturas entre os 300 e 600 ° C, com diferentes GHSV 3750, 7500 e 15000 mL de CO₂/g_{cat}.h.

A partir dos tempos de saída de cada composto, os reagentes e produtos foram identificados e integrados, o que serviu para calcular a conversão e a seletividade dos produtos (equações (33) a (36)).

$$\text{Conversão } CO_2(\%) = \frac{n[CO_2]_i - n[CO_2]_f}{[CO_2]_i} \times 100 \quad (33)$$

$$\text{Conversão } H_2(\%) = \frac{n[H_2]_i - n[H_2]_f}{[H_2]_i} \times 100 \quad (34)$$

$$\text{Seletividade } CH_4(\%) = \frac{n[CH_4]_f}{n[CO]_f + n[CH_4]_f} \times 100 \quad (35)$$

$$\text{Seletividade } CO(\%) = \frac{n[CO]_f}{n[CO]_f + n[CH_4]_f} \times 100 \quad (36)$$

Onde $(x)_i$ corresponde às concentrações iniciais e $(x)_f$ às concentrações finais dos reagentes e produtos indicados.

b) Acoplamento oxidativo do metano e produção de gás síntese

Para o acoplamento oxidativo do metano o reator utilizado foi um reator em U de quartzo, com diâmetro interno de 9 mm e 1 mm de espessura, com volume interno de 7 cm³, os reagentes CH₄/oxidante foram usados com razões de 1 para o O₂ e N₂O e 3 para o CO₂. A reação foi estuda num intervalo de temperaturas

entre os 550 e 700 °C, com GHSV 7500 e 15000 mL de metano/g_{cat}.h. Para calcular as conversões e seletividades foram usadas as equações (37) a (41).

$$\text{Conversão } CH_4 (\%) = \frac{[CH_4]_i - [CH_4]_f}{[CH_4]_i} \times 100 \quad (37)$$

$$\text{Seletividade } C_xH_y (\%) = \frac{[C_xH_y]_f}{[CH_4]_i - [CH_4]_f} \times 100 \quad (38)$$

$$\text{Seletividade } CO (\%) = \frac{[CO]_f}{[CH_4]_i - [CH_4]_f} \times 100 \quad (39)$$

$$\text{Seletividade } CO_2 (\%) = \frac{[CO_2]_f}{[CH_4]_i - [CH_4]_f} \times 100 \quad (40)$$

$$\text{Rendimento } C_xH_y (\%) = \frac{\text{Conversão } CH_4 (\%) \times \text{Seletividade } C_xH_y (\%)}{100} \quad (41)$$

c) Desidrogenação do etano

Para os testes catalíticos da desidrogenação do etano, foram usadas as mesmas condições, o reator usado é de quartzo em U, com diâmetro interno de 9 mm e 1 mm de espessura, com um volume interno aproximadamente de 7 cm³, em termos de rácio foi usado oxidante/C₂H₆=10, e o efeito do GHSV foi estudado entre 3500 e 15000 mL de etano/g_{cat}.h. Para as reações com O₂ e N₂O foram usadas temperaturas de 350 a 550 °C, para o CO₂ as temperaturas já foram de 500 a 700 °C. As conversões, seletividades e rendimentos foram calculados a partir das seguintes equações:

$$\text{Conversão } C_2H_6 (\%) = \frac{[C_2H_6]_i - [C_2H_6]_f}{[C_2H_6]_i} \times 100 \quad (42)$$

$$\text{Seletividade } C_xH_y (\%) = \frac{[C_xH_y]_f}{[C_2H_6]_i - [C_2H_6]_f} \times 100 \quad (43)$$

$$\text{Rendimento } C_xH_y (\%) = \frac{\text{Conversão } C_2H_6 (\%) \times \text{Seletividade } C_xH_y (\%)}{100} \quad (44)$$

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos catalisadores

Para melhor entender e correlacionar as características e propriedades dos catalisadores sintetizados recorreu-se a várias técnicas de caracterização avançada, quantitativas e qualitativas, descritas no capítulo 2. Neste capítulo serão apresentados os seus resultados e respetiva discussão.

3.1.1. Difração de Raios-X (DRX)

3.1.1.1. Aerogéis e fibras

A Figura 22 apresenta os difractogramas de raios-X obtidos para os óxidos bimetálicos de índio-cério [InCe (1:3); InCe(1:1) e InCe (3:1)] e para os óxidos de cério e índio puros, sintetizados pelo método de adição do epóxido (Figura 22a) e por eletrofição (Figura 22b), após a calcinação a 800°C. A Figura 22c apresenta os óxidos de cério e índio puros sintetizados pelo método de adição do epóxido. Os padrões de difração das amostras obtidas por ambos os métodos são iguais e as conclusões as mesmas. É possível observar a fase cúbica do CeO₂ (Ce⁴⁺, fase mais estável) e a fase cúbica do In₂O₃, para os compostos puros todos os picos característicos foram identificados e nenhum outro composto foi detetado. Para os óxidos bimetálicos, as duas fases oxid as estão presentes, observando-se o aumento da intensidade dos respetivos picos de CeO₂ e In₂O₃ conforme a razão.

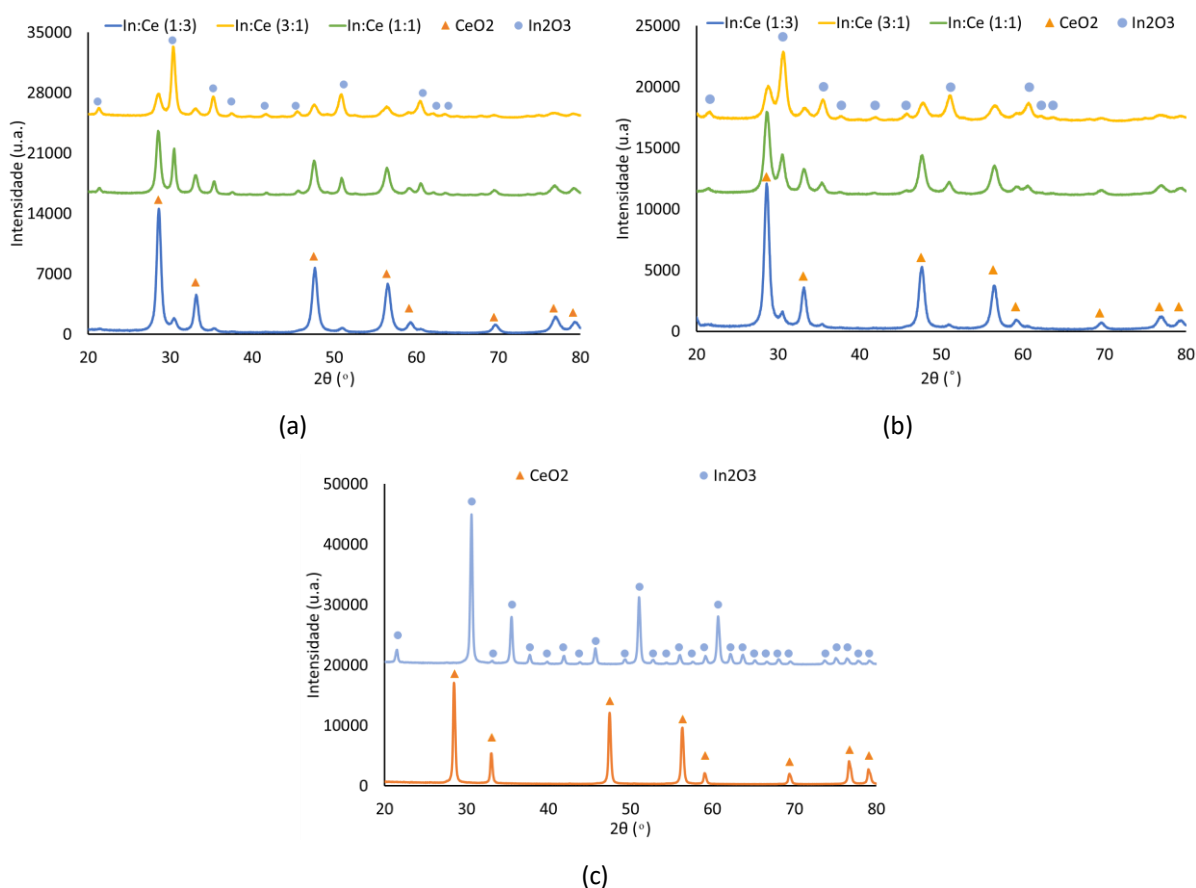


Figura 22 – Difractogramas de raios-X dos óxidos bimetálicos de InCe, em diferentes razões obtidos pelo (a) método da adição do epóxido e (b) método de electrofição, e (c) óxidos puros de cério e índio obtidos pelo método da adição do epóxido após calcinação a 800 °C.

Os óxidos bimetálicos foram também caracterizados por DRX após os estudos de redução a temperatura programada (H_2 -TPR) de modo a identificar as alterações ocorridas nas fases oxidadas durante o processo de redução. A Figura 23 mostra os difractogramas obtidos quer para os catalisadores sintetizados pelo método da adição do epóxido, quer para aqueles obtidos pelo método de eletrofição (Figura 23a e b, respetivamente). Em comparação com os difractogramas das mesmas amostras antes deste estudo, as amostras analisadas após H_2 -TPR são mais cristalinas, o que pode ser atribuída à alta temperatura atingida durante este estudo ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$). As fases observadas para os catalisadores sintetizados pelo método do epóxido (Figura 23a) são o In metálico proveniente da redução completa do óxido de índio ($In^{3+} \rightarrow In^0$) e o CeO_2 . Na literatura [144] é conhecida que a redução total do CeO_2 (Ce^{4+}) para Ce_2O_3 (Ce^{3+}) ocorre aproximadamente a $700\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$. Porém as amostras analisadas após o H_2 -TPR não foram protegidas em atmosfera controlada e a única fase detetada por DRX é a do CeO_2 (Ce^{4+}) o que, por si só, pode ser um importante indicador da existência de algum tipo de sinergismo entre o In e o Ce que estabiliza este último no estado de oxidação mais alto (neste caso também o mais estável), mas também não se pode descartar a hipótese de que em contacto com o ar aquando da análise por DRX o Ce^{3+} ter sido já oxidado a Ce^{4+} . Também não se pode deixar de assinalar que na literatura são reportados vários casos de redução parcial do Ce^{4+} mantendo-se no entanto na estrutura de CeO_2 [145], [146], [147]. As mesmas fases são identificadas nos difractogramas após H_2 -TPR dos catalisadores sintetizados pelo método de eletrofição, com as mesmas conclusões (Figura 23b). A figura 23c mostra os difractogramas obtidos para os óxidos de cério e índio puros obtidos pelo método da adição do epóxido após H_2 -TPR que confirmam a redução total do óxido de índio a índio metálico e a estabilidade da estrutura CeO_2 nas nossas condições de análise/tratamento.

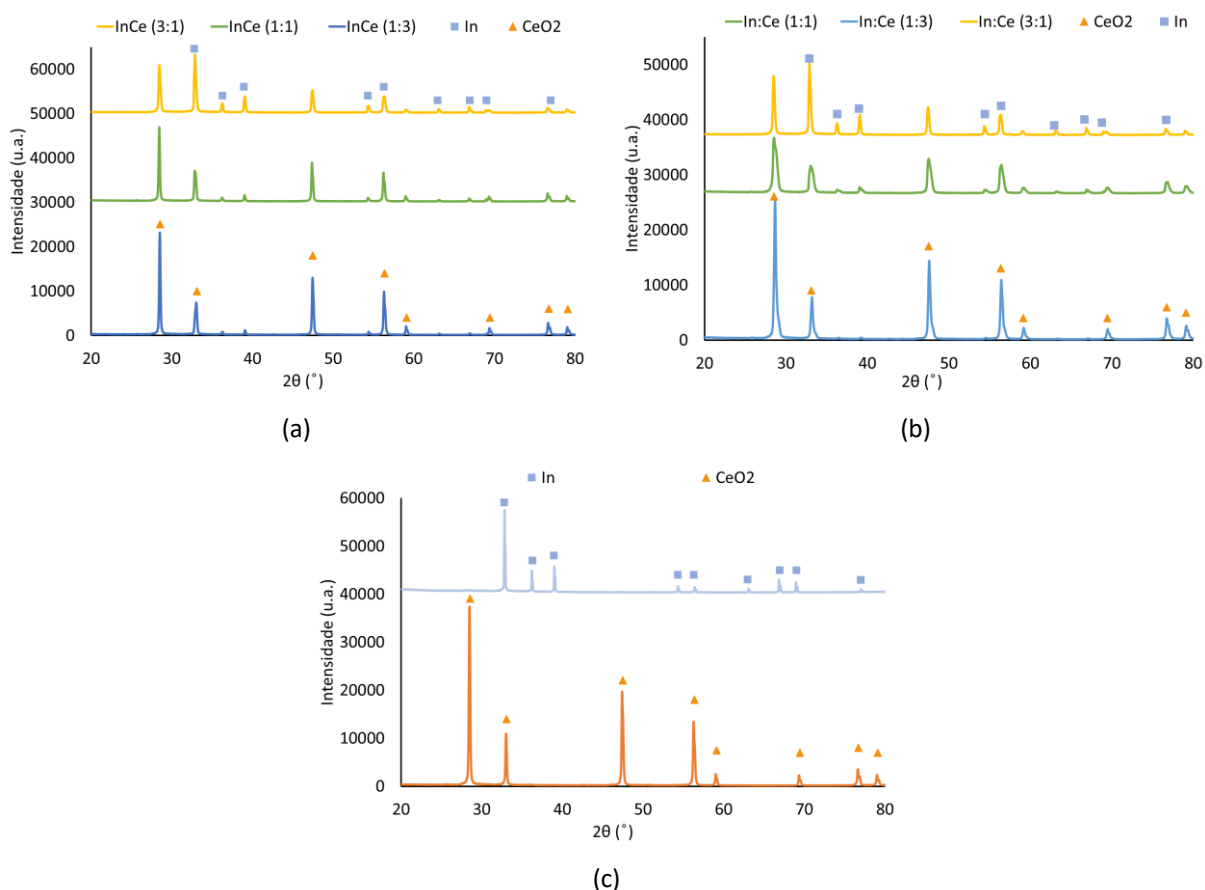


Figura 23 – Difractogramas de raios-X dos óxidos bimetálicos de InCe e dos óxidos puros, obtidos pelo (a) método da adição do epóxido, (b) método de eletrofiação e (c) óxidos puros de cério e índio obtidos pelo método da adição do epóxido, após H₂-TPR.

Na Tabela 12 e 13 estão compilados os dados obtidos para os catalisadores obtidos pelo método da adição do epóxido e após H₂-TPR, nomeadamente: os tamanhos das partículas, os parâmetros de malha e os volumes das células unitárias para cada fase. Após calcinação (Tabela 12), os tamanhos das partículas mais elevados (≈30 nm) são, na maioria dos casos, os dos óxidos puros, mais do dobro dos valores obtidos para os compostos bimetálicos InCe (≈11-20 nm) em que o tamanho das partículas não parece depender dos teores de índio ou cério porque os valores mais elevados foram os obtidos para a razão InCe (1:1), seguindo-se a razão InCe (1:3) e a razão InCe (3:1).

Em relação aos parâmetros de malha (fases cúbicas), após calcinação e comparando com os valores obtidos para os óxidos puros de cério e índio obtidos nas mesmas condições (10,108 e 5,421 Å, respetivamente), vê-se que existe uma diminuição no caso do parâmetro de malha do óxido de cério, em particular no caso do óxido bimetálico com menor teor de índio (InCe (1:3)). O que pode ser explicado pela substituição dos iões Ce⁴⁺ pelos In³⁺ na malha do cério (contração da malha), uma vez que o raio iónico do In³⁺ é de 0,80 Å e do Ce⁴⁺ é de 0,97 Å [148]. No caso do parâmetro de malha do óxido de índio existe um aumento em relação ao óxido puro, mais significativo no caso do óxido bimetálico com maior teor de índio (InCe (3:1)) (expansão da malha). As mesmas tendências foram observadas para o volume das células unitárias de cada fase.

Tabela 12 – Valores calculados dos tamanhos das cristalites e parâmetros de malha para óxidos bimetálicos InCe preparados pelo método da adição do epóxido calcinados a 800 °C.

Óxidos bimetálicos frescos				
Catalisador	Fases ^a	Cristalites (nm)	Parâmetros de malha (Å)	Volume das células (Å ³)
In ₂ O ₃	In ₂ O ₃	29,7	10,108	1032,8
CeO ₂	CeO ₂	26,9	5,421	159,3
InCe(3:1)	In ₂ O ₃	13,4	10,180	1055,0
	CeO ₂	11,2	5,409	158,3
InCe(1:1)	In ₂ O ₃	20,1	10,153	1046,6
	CeO ₂	14,0	5,410	158,3
InCe(1:3)	In ₂ O ₃	16,3	10,143	1043,5
	CeO ₂	13,7	5,398	157,3

^a estrutura cristalina cúbica.

Após a análise H₂-TPR existe um aumento significativo do tamanho das cristalites em todos os catalisadores e em ambas as fases, o que pode ser atribuído à elevada temperatura que é atingida neste estudo (1000 °C), que é superior à temperatura de calcinação, o que levou ao aumento de cristalinidade e contribuindo para a existência de alguma sinterização das amostras.

No entanto, após H₂-TPR não parece existir uma variação dos parâmetros de malha do óxido de cério que possibilite a sua atribuição à incorporação das espécies metálicas do In (raio atómico 1,55 Å [149]) na malha de CeO₂. De facto, se tal acontecesse e uma vez que o raio do In metálico é superior seria esperada uma forte

expansão do volume das células unitárias atribuível à substituição dos iões Ce^{4+} por In. A redução parcial do Ce^{4+} a Ce^{3+} (raio iónico 1,14 Å) também pode provocar uma expansão na malha. Assim sendo, os resultados obtidos são consistentes com a formação de catalisadores de tipo índio metálico suportado em matriz de óxido de cério e não com a substituição ou incorporação de índio metálico na célula unitária do óxido de cério.

Tabela 13 - Tamanho das cristalites, parâmetros de malha para óxidos bimetálicos InCe obtidos pelo método da adição do epóxido calcinados a 800 °C, após H_2 -TPR.

Após H_2 -TPR				
Catalisador	Fases	Cristalites (nm)	Parâmetros de malha (Å) ^b	Volume das células (Å ³)
In₂O₃	In ^a	57,7	a=3,259	52,6
			c=4,953	
CeO₂	CeO ₂	44,3	5,423	159,5
InCe(3:1)	In ^a	31,7	a=3,259	52,6
			c=4,949	
InCe(1:1)	CeO ₂	29,7	5,424	159,6
	In ^a	28,0	a=3,259	52,6
InCe(1:3)	In ^a	26,7	a=3,255	52,4
			c=4,945	
	CeO ₂	43,8	5,416	158,9

^a Fase Tetragonal, ^b parâmetros calculados através do programa UnitCell

No caso dos catalisadores obtidos pelo método de eletrofação, a Tabela 14 e 15 apresentam os resultados obtidos após caracterização por DRX quer para as amostras após calcinação a 800°C (Tabela 14), quer para aquelas provenientes dos estudos de redução a temperatura programada (H_2 -TPR) (Tabela 15). Tal como para os aerogéis, os tamanhos de cristalites mais elevados são os obtidos para as amostras com maior teor de índio, InCe(1:1) e InCe(3:1) mas, no caso das fibras o tamanho é globalmente inferior, o que está de acordo com a literatura [122], o método de eletrofação produz catalisadores com cristalites menores em comparação com o método da adição do epóxido, o que poderá trazer vantagens na atividade das reações estudadas. Da mesma forma, a análise dos parâmetros de malha mostra que existe uma contração da malha do cério com a substituição por iões de In^{3+} e que a mesma é tanto mais significativa quanto maior for o teor em índio (menor valor do parâmetro de malha do CeO₂).

Tabela 14 - Tamanho das cristalites, parâmetros de malha para óxidos bimetálicos InCe obtidos pelo método de eletrofação calcinados a 800 °C, após calcinação.

Após calcinação				
Catalisador	Fases	Cristalites (nm)	Parâmetros de malha (Å)	Volume das células (Å ³)
CeO₂	CeO ₂	9,6	5,402	157,6

InCe(3:1)	In ₂ O ₃	11,4	10,103	1031,2
	CeO ₂	9,3	5,374	155,2
InCe(1:1)	In ₂ O ₃	14,7	10,133	1040,4
	CeO ₂	11,4	5,396	157,1
InCe(1:3)	In ₂ O ₃	23,6	10,135	1041,0
	CeO ₂	12,0	5,401	157,6

Por fim, os resultados e as conclusões obtidos após a caracterização das fibras provenientes do estudo por H₂-TPR (Tabela 15) são em tudo semelhantes às descritas para os aerogéis. Ou seja, há um aumento do tamanho das cristalites após o H₂-TPR, e mantendo-se o CeO₂ na fase cúbica e o In metálico na fase tetragonal não é detetada a esperada e forte expansão do volume das células unitárias atribuível à substituição dos íons Ce⁴⁺ por In. Mais uma vez, os resultados obtidos são consistentes com a formação de catalisadores de tipo índio metálico suportado em matriz de óxido de cério e não com a substituição ou incorporação de índio metálico na célula unitária do óxido de cério.

Tabela 15 - Tamanho das cristalites, parâmetros de malha para óxidos bimetálicos InCe obtidos pelo método de eletrofiliação calcinados a 800 °C, após a análise de H₂-TPR.

Após TPR				
Catalisador	Fases	Cristalites (nm)	Parâmetros de malha (Å)	Volume das células (Å ³)
InCe(3:1)	In	29,8	a=3,247 c=4,944	52,1
	CeO ₂	29,7	5,424	159,6
InCe(1:1)	In	13,6	a=3,247 c=4,949	52,2
	CeO ₂	14,9	5,407	158,1
InCe(1:3)	In	28,9	a=3,252 c=4,931	52,2
	CeO ₂	30,6	5,393	156,9

3.1.1.2. Catalisadores de níquel suportados

Na Figura 24 estão representados os difractogramas dos catalisadores impregnados com níquel, em que é possível identificar, além das fases de CeO₂ e In₂O₃, a fase cúbica do óxido de níquel, presente como esperado em todos os catalisadores.

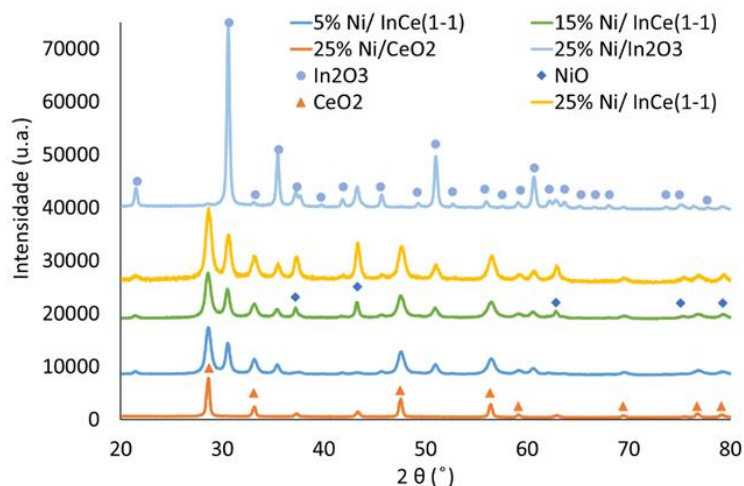


Figura 24 - Diffractograma de raios-X dos catalisadores de Ni suportados.

Por outro lado, na Figura 25 é possível observar os difractogramas dos catalisadores de Ni suportados nos óxidos puros e bimetalicos InCe, após H₂-TPR. Estes difractogramas são apresentados com mais detalhe em anexo (Anexo A, Figura 51). A fase de óxido de cério mantém-se estável no seu estado de oxidação +4, sendo identificada em todos os catalisadores à base de cério. Em todas as amostras a fração de NiO presente é reduzida completamente ou para níquel metálico (Ni²⁺ → Ni⁰) ou levando à formação de fases intermetálicas com o In (diagrama de fases Ni-In no anexo B, Figura 59). O níquel metálico “livre” é apenas detetado/observado para os catalisadores 25% Ni/CeO₂, 25% Ni/InCe(1:3), 25% Ni/In₂O₃ e NiO ou seja, em catalisadores com a maior percentagem de níquel e em que a quantidade de índio não é suficiente para que se formem as fases intermetálicas InNi, InNi₂ ou In₃Ni₂. A formação destes compostos intermetálicos depende assim das quantidades de In e Ni presentes nas amostras (diagrama de fases Ni-In no anexo B, Figura 59) tendo a fase trigonal In₃Ni₂ sido identificada nas amostras: 25% Ni/In₂O₃, 5%, 15% Ni/InCe(1:1) e 25%Ni/InCe(3:1), a fase hexagonal InNi₂ (maior quantidade de Ni), identificado em 15% e 25%/InCe(1:1), 25%Ni/InCe(3:1) e 25%/InCe(1:3) e a fase InNi (mesma quantidade de In e Ni), apenas foi identificada em 25%Ni/InCe(3:1).

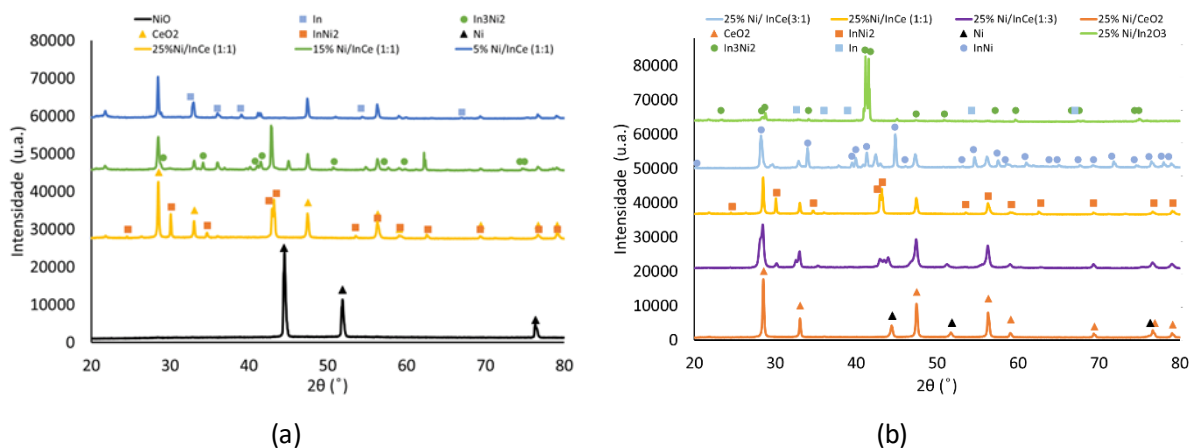


Figura 25 - Diffractogramas de raios-X dos H₂-TPR dos catalisadores de níquel suportados em InCe, CeO₂ e In₂O₃.

A formação deste tipo de compostos intermetálicos entre o In e o Ni foi também referida por outros investigadores, nomeadamente Guo *et al* [150] quando estudaram os compostos intermetálicos In-Ni como catalisadores para a reação de Reverse Water Gas Shift e descobriram o seguinte processo de transição entre os compostos intermetálicos: $\text{In}_3\text{Ni}_2 \rightarrow \text{InNi} \rightarrow \text{InNi}_2 \rightarrow \text{InNi}_3 \rightarrow \text{InNi}_3\text{C}_{0.5}$. [150] Destes compostos intermetálicos, os mais ativos para a RWGS são o InNi e o InNi₂, tendo os autores encontrado a seguinte ordem para a sua atividade: $\text{InNi} > \text{InNi}_2 > \text{InNi}_3 > \text{In}_3\text{Ni}_2$. Destas fases, apenas as fases In₃Ni₂, InNi e InNi₂ foram obtidas neste trabalho. Tendo em conta que o Ni é a fase ativa e que o seu teor aumenta de In₃Ni₂ para InNi e para InNi₂, existe um crescente isolamento do Ni com o aumento do índio, por exemplo para a fase trigonal In₃Ni₂ (Figura 26) todos os átomos de Ni têm apenas átomos de In na sua vizinhança. Este efeito diminui a capacidade de adsorção e conversão do CO₂, porém tende a aumentar a seletividade em CO. Assim, as melhores atividades são dos catalisadores com rácios de In/Ni intermédias de modo a existir um compromisso entre a conversão de CO₂ e a seletividade de CO. [150]

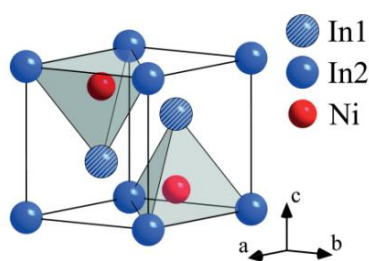


Figura 26 – Célula unitária do In₃Ni₂. [151]

A Tabela 16 e 17 apresentam os tamanhos das cristalites, parâmetros de malha e volume das células obtidos para os catalisadores sintetizados pelo método de impregnação, após calcinação e após os estudos de H₂-TPR, respetivamente. Se comparamos os valores da Tabela 16 com os valores reportados na Tabela 12 para os óxidos puros e para o óxido bimetálico de InCe (1:1), os valores obtidos para níquel suportado são inferiores, decrescendo com o teor de níquel. Esta diminuição do tamanho das cristalites pode dever-se à substituição de átomos índio ou cério por átomos de níquel que têm raios iónicos inferiores (0,63 Å versus 0,80 Å ou 0,97 Å para Ni²⁺, In³⁺ ou Ce⁴⁺, respetivamente)[148], dando-se assim a contração da estrutura.

Tabela 16 – Tamanho das cristalites dos catalisadores de níquel suportados em óxidos puros e bimetálicos obtidos pelo método da adição do epóxido.

Após calcinação				
	Fases	Cristalites (nm)	Parâmetros de malha (Å)	Volume das células (Å ³)
In₂O₃	In ₂ O ₃	29,7	10,108	1032,8
CeO₂	CeO ₂	26,9	5,421	159,3
NiO	NiO	26,7	8,341	580,3
25% Ni/ In₂O₃	In ₂ O ₃	26,0	10,114	1034,6
	NiO	20,1	4,672	102,0
5% Ni/ InCe(1:1)	CeO ₂	14,1	5,396	157,1
	In ₂ O ₃	18,7	10,127	1038,6
	NiO	11,7	4,140	71,0
15% Ni/ InCe(1:1)	CeO ₂	13,4	5,401	157,6

	In ₂ O ₃	18,0	10,138	1042,0
	NiO	23,6	4,673	102,0
25% Ni/ InCe(3:1)	CeO ₂	13,8	5,425	159,6
	In ₂ O ₃	22,8	10,171	1052,0
	NiO	19,7	4,190	73,6
25% Ni/ InCe(1:1)	CeO ₂	12,4	5,389	156,5
	In ₂ O ₃	17,2	10,109	1033,0
	NiO	18,7	4,665	101,5
25% Ni/ InCe(1:3)	CeO ₂	13,5	5,404	157,8
	In ₂ O ₃	22,5	10,148	1045,0
	NiO	20,8	4,183	73,2
25% Ni/ CeO₂	CeO ₂	22,0	5,396	157,1
	NiO	21,0	3,613	47,1

Mais uma vez, após H₂-TPR (Tabela 17) existe um aumento significativo do tamanho das cristalites de CeO₂. Devido aos variados compostos intermetálicos formados é difícil fazer uma comparação entre os parâmetros de malha. Porém é de realçar que após H₂-TPR, os valores elevados obtidos para os compostos intermetálicos In₃Ni₂ e InNi₂, em particular para o primeiro, o que pode ser explicado pelo rearranjo atômico do In com o Ni e a uma expansão da estrutura devido à inserção do índio na malha do níquel (Figura 27). [150]

Tabela 17 - Tamanho das cristalites dos catalisadores de níquel suportados em óxidos puros e bimetálicos obtidos pelo método da adição do epóxido, após a análise H₂-TPR.

Após TPR				
	Fases	Cristalites (nm)	Parametro de malha (Å) ^d	Volume (Å ³)
25% Ni/ In₂O₃	In ^b	n.d ^a	n.d ^a	n.d ^a
	Ni ^c	37,3	n.d ^a	n.d ^a
	In ₃ Ni ₂ ^c	118,5	a=4,393 c=5,309	88,7
25% Ni/ CeO₂	CeO ₂	37,9	5,416	158,9
	Ni	27,9	3,532	44,1
5% Ni/ InCe(1:1)	CeO ₂	43,9	5,428	160,0
	In ^b	26,1	a=3,253 c=4,935	52,6
	In ₃ Ni ₂ ^c	44,6	a=4,387 c=5,307	88,4
15% Ni/ InCe(1:1)	CeO ₂	33,3	5,425	159,6
	InNi ₂ ^c	36,3	a=4,210 c=5,171	79,4
	Ni ^c	35,6	a=2,621	25,7

	In_3Ni_2^c	36,3	$c=4,317$ $a=4,400$ $c=5,295$	88,8
25% Ni/ InCe(3:1)	CeO_2	24,6	5,469	163,6
	InNi_2^c	26,7	n.d ^a	n.d ^a
	InNi^c	35,3	n.d ^a	n.d ^a
25% Ni/ InCe(1:1)	CeO_2	40,6	5,422	159,4
	InNi_2^c	53,9	$a=4,188$ $c=5,170$	78,5
	CeO_2	38,3	5,427	159,9
25% Ni/ InCe(1:3)	InNi_2^c	31,0	$a=4,175$ $c=5,125$	77,3
	In^b	39,0	n.d ^a	n.d ^a

^a Não detetado por insuficiência de picos ou de intensidade; ^b Tetragonal; ^c hexagonal; ^d parâmetros calculados através do programa UnitCell

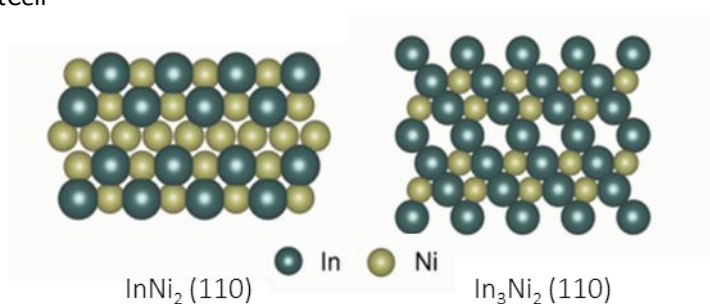
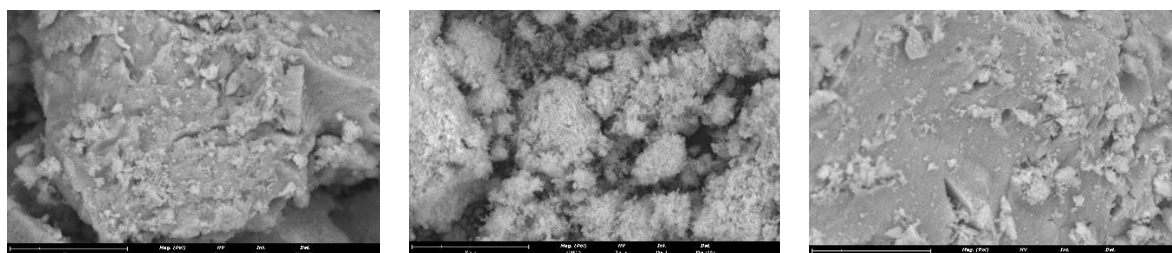


Figura 27 - Rearranjo atômico dos metais de In e Ni [adaptado [150]].

3.1.2. SEM/EDS

Na Figura 28 são apresentadas imagens SEM onde é possível observar a morfologia dos catalisadores obtidos pelo método da adição do epóxido, tanto para os óxidos puros (Figura 28a Figura 28b), como para os óxidos bimetálicos InCe (Figura 28c a Figura 28e). Estas mostram aglomerados de nanopartículas de vários tamanhos com um aspeto esponjoso, maior para CeO_2 e para os catalisadores com maior teor de cério. Em certas partículas notam-se fissuras que poderão estar relacionadas com o processo de moagem e peneiração a 200 mesh (75 μm).



(a)

(b)

(c)

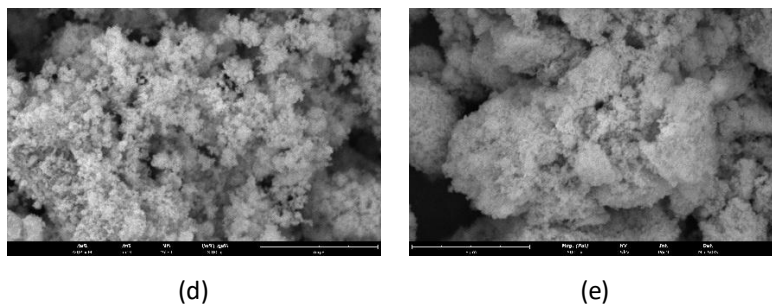


Figura 28 - Imagens SEM dos catalisadores sintetizados pelo método do epóxido e calcinados a 800 °C, (a) In_2O_3 , (b) CeO_2 , (c) InCe (1:1), (d) InCe (3:1), (e) InCe (1:3). Ampliação 5 000 X.

Na Figura 29 são apresentadas imagens SEM onde é possível observar a morfologia das fibras obtidas por eletrofiação antes (a - c) e após calcinação (d - f) a 800°C. Para os três rácios sintetizados, as fibras estão bem estruturadas e homogêneas. Após a calcinação, o PVP, que serve de matriz para a formação das fibras, é completamente removido, o que fragiliza as fibras tornando-as mais quebradiças, curtas e finas, o que é em parte atribuível à alta temperatura de calcinação. Em termos de diâmetros das fibras, antes da calcinação os diâmetros são superiores a 2 μm e após calcinação apresentam diâmetros próximos de 1 μm .

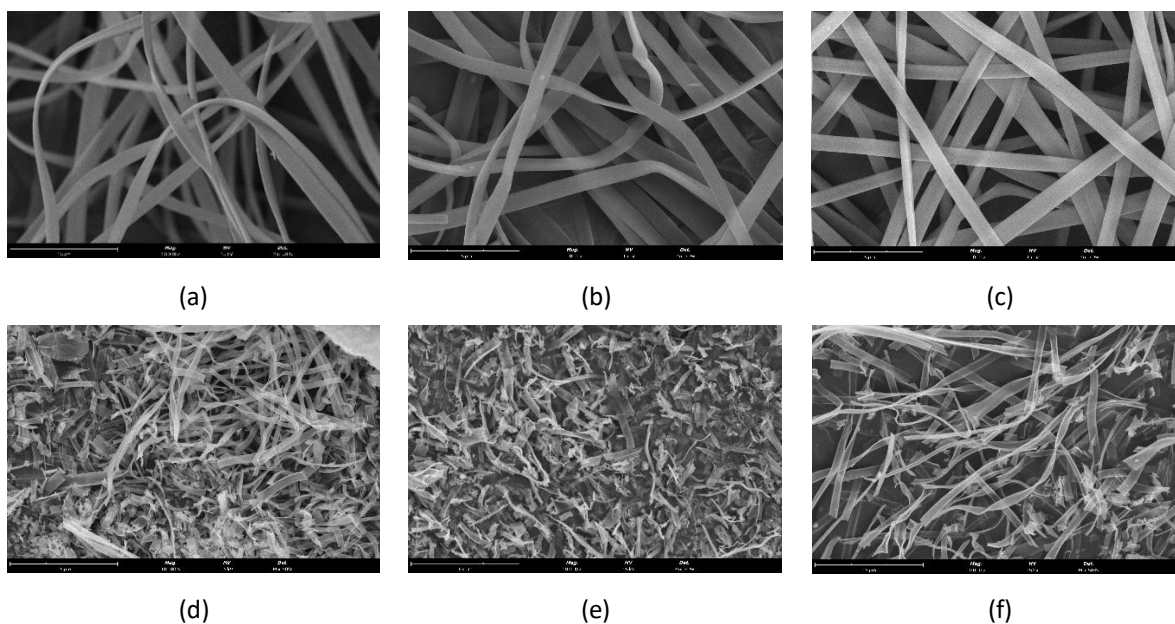


Figura 29 - Imagens SEM dos catalisadores sintetizados por eletrofiação (a) InCe (1:1), (b) InCe (3:1) e (c) InCe (1:3). De (d) a (f) são os mesmos catalisadores calcinados a 800 °C. Ampliação 10 000 X.

Na Figura 30 são apresentadas imagens SEM obtidas para os catalisadores de níquel sintetizados pelo método de impregnação, usando tanto os óxidos bimetálicos InCe , como óxidos puros como suportes. Comparando as imagens dos catalisadores com percentagem de Ni impregnado crescente (Figura 30a, b e c), com a mesma ampliação, estas mostram texturas muito similares. As melhores imagens foram as obtidas para os catalisadores de níquel suportado nos óxidos puros de In_2O_3 e CeO_2 (Figura 30 d, e).

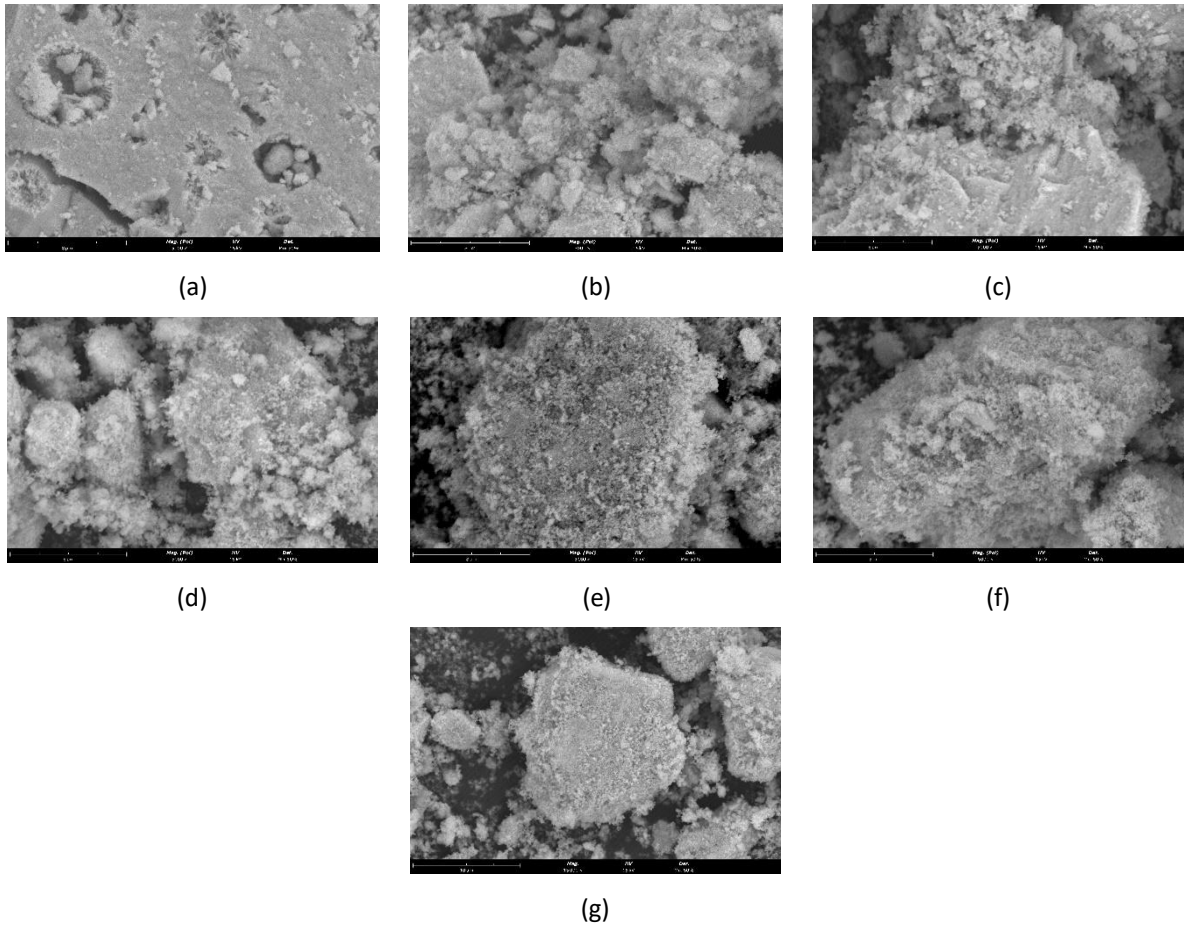


Figura 30 - Imagens SEM dos epóxidos impregnados com Ni (a) 5% Ni/ InCe(1:1), (b) 15% Ni/InCe (1:1), (c) 25% Ni/InCe (1:1), (d) 25% Ni/In₂O₃, (e) 25% Ni/CeO₂, (f) 25% Ni/InCe (1:3) e (g) 25% Ni/InCe(3:1), calcinados a 800 °C. Ampliação 5 000 X.

3.1.3. Redução a temperatura programada (H₂-TPR)

Na Figura 31 estão representados os perfis de H₂-TPR obtidos para os catalisadores bimetálicos e para os óxidos puros sintetizados a partir do método da adição do epóxido.

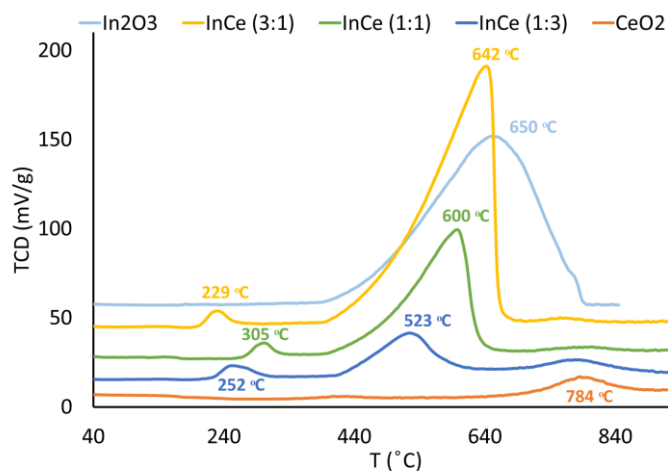
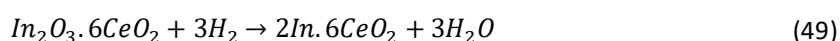
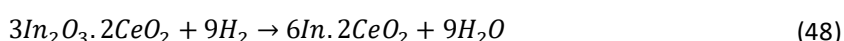
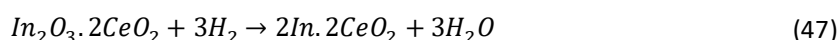


Figura 31 - Perfis de H₂-TPR obtidos para os catalisadores sintetizados pelo método de adição do epóxido.

Os óxidos puros apresentam apenas um pico, para o In₂O₃ a 650°C, correspondendo à redução total do óxido de índio a índio metálico, equação (45), e para o CeO₂ a 784°C, que como explicado na secção 3.1.1 pode ser atribuível à redução parcial ou total do Ce⁴⁺ a Ce³⁺. Apesar da fase Ce₂O₃ não aparecer no raio-X (Figura 23c),

considerou-se a equação (46) que leva em conta a redução total do CeO_2 a Ce_2O_3 de modo a simplificar os cálculos de quantificação de consumo de H_2 . O resultado obtido parece confirmara esta hipótese. Em relação aos óxidos bimetálicos, existe um pico mais intenso a temperaturas mais elevadas que reflete a redução do índio (equações (47) a (49)), um pico menos intenso a temperatura inferior que é normalmente atribuível à redução dos oxigénios da superfície, mas considerados parte do processo de redução do índio [152] e por fim, um pico ainda menos intenso a temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$, atribuído à redução do CeO_2 . [145]



É possível também observar que com o aumento da concentração de óxido de cério (diminuição da razão InCe), a temperatura de redução máxima (T_m) diminui, na seguinte ordem: $642, 600, 523^\circ\text{C}$ para InCe(3:1), InCe(1:1) e InCe(1:3), respetivamente, o que poderá indiciar um efeito crescente do óxido de cério na redução do óxido de índio que reduz a temperaturas mais baixas quando comparado com o óxido de índio puro, o que reflete a existência de algum tipo de sinergismo entre os dois metais que torna mais lábeis os oxigénios ligados ao In.

A Figura 32 mostra os perfis de H_2 -TPR dos catalisadores bimetálicos de InCe obtidos pelo método de eletrofição. Estes perfis são muito semelhantes aos perfis dos óxidos bimetálicos obtidos pelo método da adição do epóxido (Figura 31), variam apenas nas temperaturas correspondentes aos máximos de redução (T_m 's), que para as fibras são muito inferiores, o que poderá estar relacionado com o tamanho das partículas ou com a natureza da fibra que favorece ainda mais a referida interação entre os dois metais, levando a uma maior redutibilidade do óxido de índio.

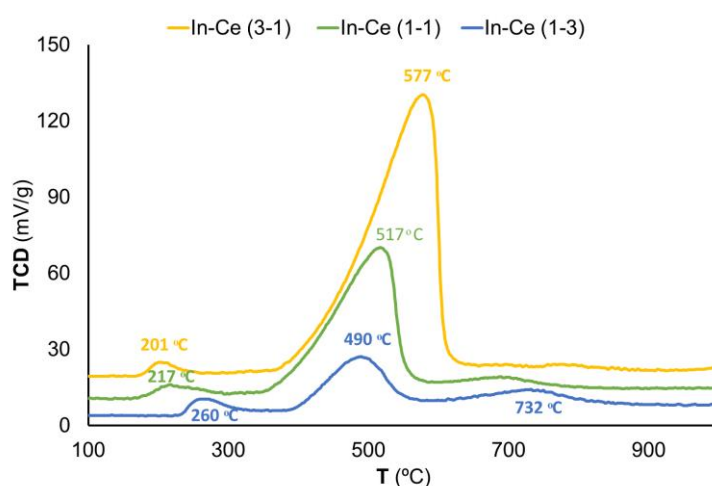


Figura 32 - Perfis de H_2 -TPR obtidos para os catalisadores sintetizados pelo método de eletrofição.

A Tabela 18 e 19 compilam os valores experimentais relativos ao consumo em moles de H_2 medidos durante as análises por H_2 -TPR. Estes valores foram calculados tendo em conta as reduções aferidas pelas equações (45) a (49). É possível observar que o consumo experimental de H_2 está próximo do valor teórico,

exceto para o CeO₂ puro obtido pelo método da adição do epóxido, o mesmo não acontece para o CeO₂ obtido como fibra, que remete para razões próximas de 1 e para a confirmação de que reduções ocorrem segundo as equações (45) a (49).

Tabela 18 - Valores experimentais de H₂-TPR obtidos para catalisadores pelo método da adição do epóxido.

Catalisador	T _m (°C)		Moles teóricas de H ₂		Consumo de moles H ₂	Razão moles H ₂ medidas / valores teóricos
	In ₂ O ₃ -> In	CeO ₂	In ₂ O ₃	CeO ₂		
InCe(1:1)	305	600	802	6,9E-05	5,7E-05	0,83 (1,00)
InCe(3:1)	229	642	755	8,7E-05	9,4E-05	1,09 (1,00)
InCe(1:3)	252	523	776	3,0E-05	2,9E-05	0,98 (1,00)
In ₂ O ₃	---	650	---	1,7E-04	1,5E-04	0,86 (1,00)
CeO ₂	---	---	784	4,1E-05	7,3E-06	0,18 (0,50)

Tabela 19 - Valores experimentais de H₂-TPR obtidos para catalisadores obtidos pelo método de eletrofiação.

Catalisador	T _m (°C)		Moles teóricas de H ₂		Consumo moles H ₂	Razão moles H ₂ medidas / valores teóricos
	In ₂ O ₃ -> In	CeO ₂	In ₂ O ₃	CeO ₂		
InCe(3:1)	201	577	682	8,6E-05	7,1E-05	0,82 (1,00)
InCe(1:1)	217	517	688	4,8E-05	3,9E-05	0,81 (1,00)
InCe(1:3)	260	490	731	2,4 E-05	2,2E-05	0,95 (1,00)
CeO ₂ *	---	---	727	2,2E-05	9,6E-06	0,44 (0,50)

*CeO₂ PVP 500, ainda não foi publicado.

A Figura 33 representa os perfis de H₂-TPR obtidos para os catalisadores de Ni suportados, com o mesmo suporte obtido pelo método da adição do epóxido, analisando o efeito da quantidade de Ni. A impregnação do Ni no óxido bimetalico InCe(1:1) altera o perfil de redução, contudo nota-se a distinção entre a redução do NiO (≈ 400°C, sombreado azul) e a do In₂O₃ (≈ 550°C, sombreado amarelo), o CeO₂ não apresenta redução total, tendo em conta que a sua fase reduzida não aparece no raio-X após H₂-TPR. Com o aumento da percentagem de Ni, esta distinção diminui, visto que a adição de níquel facilita a redução do óxido de índio e sua T_m desloca-se para temperaturas inferiores.[150] Esta variação das T_m's está também relacionada com a redução do In e Ni e conseqüente formação de compostos intermetálicos InNi, ordenadas de forma crescente de redutibilidade, de acordo com o aumento da quantidade de In (InNi₂ < InNi < In₃Ni₂).

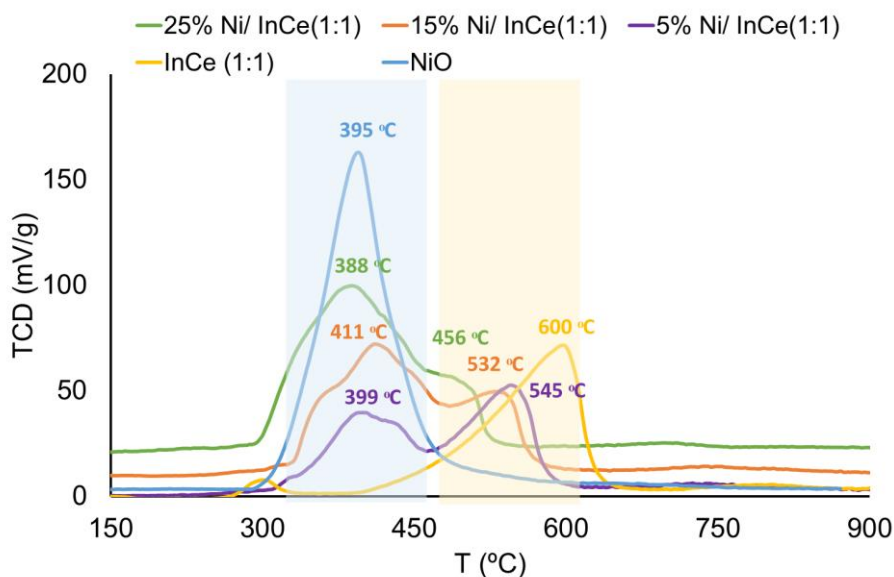


Figura 33 – Perfis de H₂-TPR obtidos para os catalisadores impregnados com Ni, efeito do teor de Ni.

Na Figura 34 estão representados os perfis de H₂-TPR obtidos para os catalisadores impregnados com Ni, para a mesma percentagem de impregnação de níquel e suporte diferente. Quanto maior o teor de óxido de índio, maior é a temperatura máxima de redução: 436 °C para 25% Ni/In₂O₃, 417 °C para 25% Ni/InCe(3:1), 388 °C para 25% Ni/InCe(1:1) e 398 °C para 25% Ni/InCe(1:3). O que está de acordo, visto que já o In₂O₃ puro é mais difícil de reduzir do que o NiO puro. O catalisador 25% Ni/CeO₂ em comparação com o NiO puro tem uma T_m inferior o que também remete para um sinergismo entre o Ni e o Ce que facilita a redução do NiO. No caso do catalisador 25% Ni/In₂O₃ a T_m é superior à do NiO puro, mas inferior à do In₂O₃ puro, ou seja a redução do In₂O₃ também foi facilitada pelo Ni. As etapas consideradas são retratadas pelas equações (50) a (61).

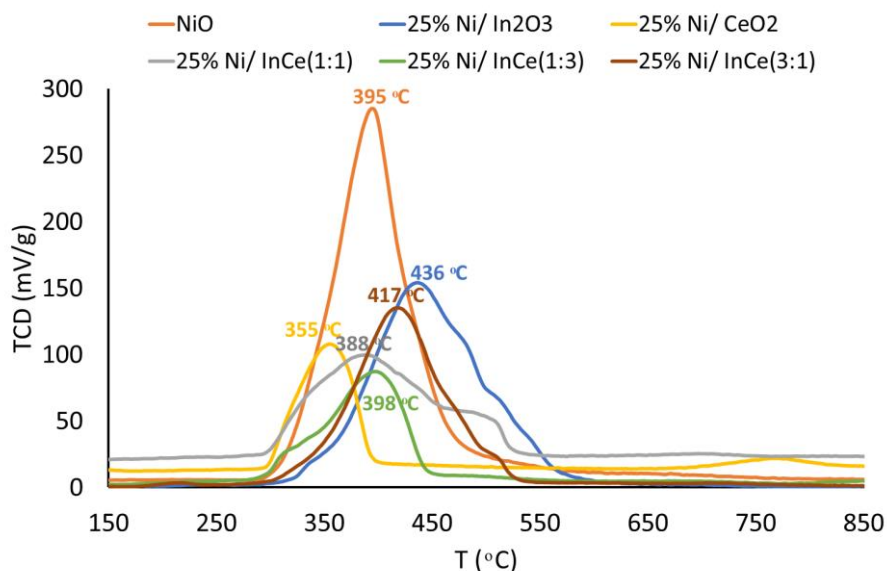
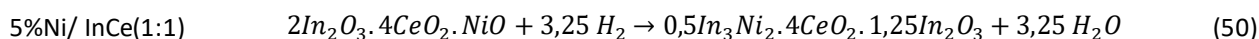
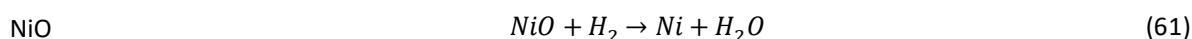
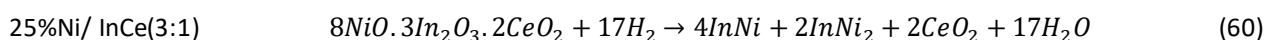
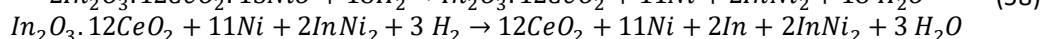
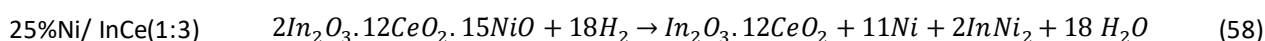
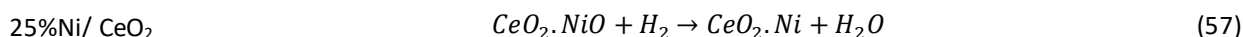
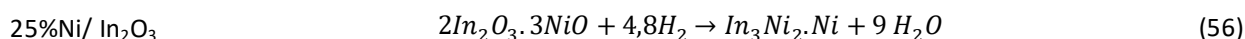
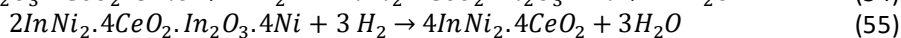
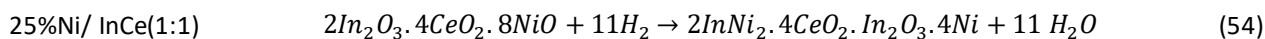
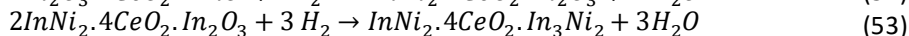
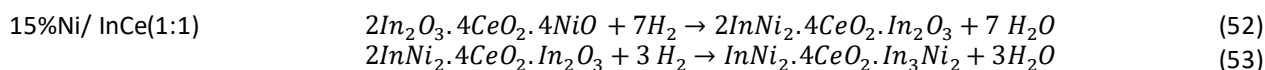
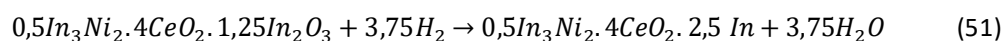


Figura 34 - Perfis de H₂-TPR obtidos para os catalisadores impregnados com Ni, efeito do suporte.





Os valores experimentais de H₂-TPR obtidos para os catalisadores impregnados estão compilados na Tabela 20. O consumo de moles de H₂ teóricas e experimentais é relativamente próximo, todas as razões são próximas de 1, exceto para CeO₂ que devia ser 0,5, o que remete para reduções completas, validando o caminho reacional descrito pelas equações 50 a 61.

Tabela 20 - Valores experimentais de H₂-TPR obtidos para catalisadores impregnados com Ni.

Catalisador	Tm (° C)	Consumo de moles teóricas	Consumo moles H ₂	Razão moles H ₂ medidas / valores teóricos
25% Ni/ In ₂ O ₃	436	1,6E-04	1,4E-04	0,88
25% Ni/ InCe(3:1)	217/417/491	1,5 E-04	1,3 E-04	0,81
5% Ni/ InCe(1:1)	399/545/752	5,3E-05	4,6E-05	0,87
15% Ni/ InCe(1:1)	411/532/736	6,8E-05	6,4E-05	0,92
25% Ni/ InCe(1:1)	388/456/696	7,9E-05	6,9E-05	0,86
25% Ni/ InCe(1:3)	398/457/670	8,6E-05	7,1E-05	0,82
25% Ni/ CeO ₂	355/771	5,7E-05	5,4E-05	0,95
NiO	395	1,9E-04	1,9E-04	1,00
CeO ₂	784	4,1E-05	7,3E-06	0,18

3.1.4. Propriedades ácido-base: desidrogenação/desidratação do 2-propanol

Usando a reação modelo de desidratação/desidrogenação do isopropanol é possível estudar as propriedades ácido - base de cada um dos catalisadores sintetizados e, mais tarde, inferir a sua influência no seu comportamento catalítico.

A Tabela 21 à 23 apresentam os resultados relativos às seletividades em propeno e acetona, e a basicidade relativa para os aerogéis e as fibras. Claramente, todos os catalisadores são muito básicos e essa basicidade está ligada ao cério uma vez que o óxido de índio apesar de básico é o que tem a componente ácida mais elevada (maior seletividade em propeno). Esta influência decrescente do índio, com o aumento do teor de cério nas amostras reflete-se também no aumento da basicidade relativa quando passamos de InCe (3:1) a InCe (1:3), quer para os aerogéis, quer para as fibras.

Tabela 21 - Resultados da desidrogenação/desidratação do 2-propanol para os catalisadores em aerogel, para T= 300 °C.

Catalisador	Conv. Isop (%)	Sel. Propeno (%)	Sel. Acetona (%)	Sel. Outros (%)	vA/vP
In ₂ O ₃	47,5	16,8	83,2	0,0	5,0
InCe(3:1)	43,3	3,2	96,8	0,0	29,9
InCe(1:1)	62,6	2,2	97,8	0,0	43,6
InCe(1:3)	80,2	1,1	94,7	4,1	83,8
CeO ₂	50,0	6,5	93,5	0,0	14,4

Tabela 22 - Resultados da desidrogenação/desidratação do 2-propanol para os catalisadores em fibra, para T= 300 °C.

Catalisador	Conv. Isop (%)	Sel. Propeno (%)	Sel. Acetona (%)	Sel. Outros (%)	vA/vP
InCe(3:1)	88,9	5,3	91,5	3,2	17,4
InCe(1:1)	100	4,8	95,2	0,0	19,9
InCe(1:3)	80,6	2,2	95,2	2,6	43,6

A Tabela 23 apresenta os resultados relativos às seletividades em propeno e acetona para os catalisadores de níquel suportado e as conclusões são muito semelhantes às anteriores: amostras muito básicas e quanto maior o teor de índio, maior a contribuição ácida para as suas propriedades ácido – base.

Tabela 23 - Resultados da desidrogenação/desidratação do 2-propanol para os catalisadores impregnados com níquel, para T= 300 °C.

Catalisador	Conv. Isop	Sel. Propeno (%)	Sel. Acetona (%)	vA/vP
25%Ni/In ₂ O ₃	29,8	8,4	91,6	10,9
25%Ni/InCe(3:1)	78,6	3,0	97,0	31,9
25%Ni/InCe(1:1)	31,9	2,1	97,9	46,6
25%Ni/InCe(1:3)	35,4	2,1	97,9	45,7
25%Ni/CeO ₂	67,2	1,6	98,4	62,0

A Figura 35 correlaciona os resultados obtidos, nomeadamente para a basicidade relativa dos catalisadores calculada pela razão entre a seletividade em acetona e propeno. Os catalisadores menos básicos são os óxidos puros de índio em aerogel e de Ni suportado, contudo, no caso dos óxidos bimetálicos obtidos quer pelo método da adição do epóxido, quer por eletrofiação os óxidos bimetálicos mais básicos são os obtidos com a razão InCe (1:3). É possível também afirmar que as fibras são em geral menos básicas que os aerogéis obtidos pelo método da adição do epóxido. Porém, a tendência da basicidade crescente com o aumento de cério mantém-se nas duas morfologias. No caso dos catalisadores obtidos pelo método de impregnação, verifica-se

novamente um aumento da basicidade com o aumento do teor do cério no suporte e comparando os três métodos de preparação, os catalisadores de níquel obtidos por impregnação são os mais básicos.

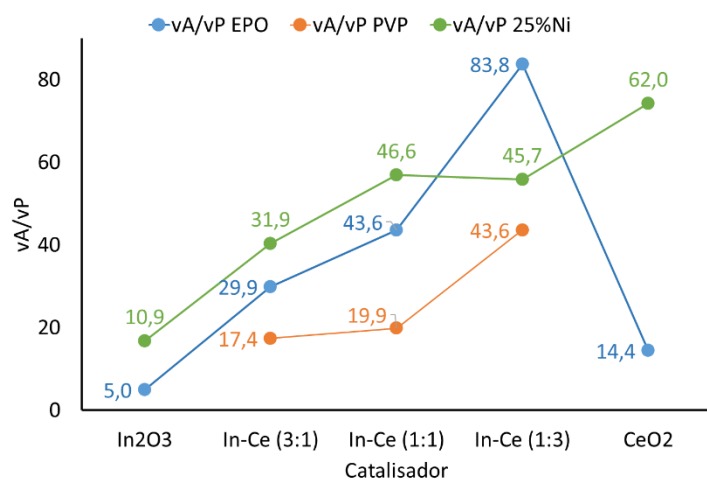


Figura 35 - Basicidade relativa dos óxidos bimetálicos InCe e respectivos óxidos puros obtidos pelo método da adição do epóxido (linha azul) e de eletrofixação (linha laranja) e impregnados com 25% Ni (linha verde), à T= 300 °C.

3.2. Estudos catalíticos

O comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos de InCe sintetizados foi avaliado em três reações: a hidrogenação do dióxido de carbono visando a produção de metano ou compostos oxigenados, o acoplamento oxidativo do metano visando a produção de hidrocarbonetos e a desidrogenação do etano visando a produção de etileno.

3.2.1. Hidrogenação do CO₂

Como referido na parte introdutória desta tese, os catalisadores à base de índio têm vindo a ser estudados como catalisadores ativos para a hidrogenação do CO₂, em particular para a produção de metanol sob pressão [28]. Nesse sentido, foram realizados alguns testes preliminares com pressão (40 bar), contudo a formação de metanol não foi detetada, tendo-se avançado para os estudos de metanação do CO₂ à pressão atmosférica tendo como principal objetivo a avaliação do efeito da morfologia (aerogéis, fibras) na atividade catalítica dos óxidos bimetálicos. Foram testados para esta reação dois rácios (InCe 1:1 e InCe 3:1) preparados tanto pelo método da adição do epóxido (EPO) como pelo método de eletrofiação (PVP).

Os resultados obtidos mostram que dentro da gama de temperaturas estudada (300-500 °C) a conversão do CO₂ aumenta com o aumento da temperatura (Figura 36a) e que o produto maioritariamente detetado foi o CO (Figura 36b), sendo o rácio InCe (3:1), o que apresenta conversões de CO₂ superiores quer para os aerogéis, quer para as fibras.

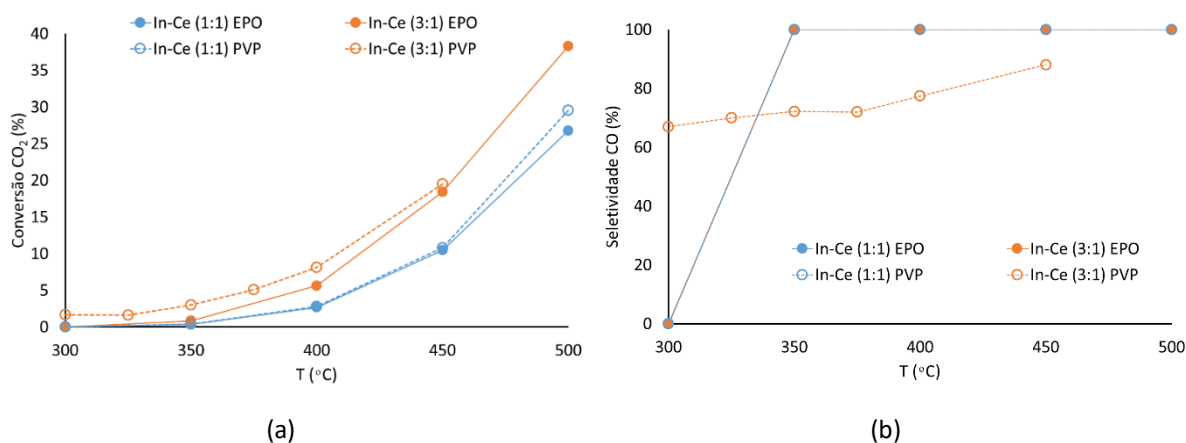


Figura 36 – (a) Conversão do CO₂ (%) e (b) seletividade em CO (%) em função da temperatura para catalisadores. H₂/CO₂=4, GHSV=15000 mL CO₂/g_{cat}.h. EPO, método da adição do epóxido; PVP, método de eletrofiação.

Na Tabela 24 comparam-se os resultados com os obtidos nas mesmas condições usando um catalisador comercial referenciado na literatura[146], para 450°C. O produto largamente maioritário é o CO, exceto para o catalisador de InCe (3:1) obtido por eletrofiação e para o catalisador comercial. É possível observar que a morfologia não influencia as conversões de CO₂ que são similares quer para a mesma estequiometria quer para a mesma morfologia (aerogel ou fibra). Por outro lado, existe uma clara e oposta diferença em relação aos resultados obtidos com o catalisador comercial em que o metano é o produto maioritário. Concluímos assim, que os catalisadores sintetizados não são os mais adequados para esta reação e esta foi consequentemente abandonada.

Tabela 24 - Resultados catalíticos da hidrogenação do CO₂ a 450°C, para os catalisadores bimetálicos.

Catalisador	Conv. CO ₂ (%)	Sel. CO (%)	Sel. CH ₄ (%)
InCe (1:1) EPO	10,5	100,0	0,0
InCe (1:1) PVP	10,8	100,0	0,0
InCe (3:1) EPO	18,4	100,0	0,0
InCe (3:1) PVP	19,5	88,0	12,0
5% Rh/Al ₂ O ₃ *	56,1	4,6	95,4

*Catalisador da literatura, (H₂/CO₂ =4; GHSV = 15000 mL_{CO2}/g_{cat}.h) [146]

No entanto, em contrapartida, com seletividades tão elevadas para o CO, os catalisadores sintetizados neste trabalho poderiam ser boas opções para a reação de RWGS ($CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$, $\Delta H^0 = + 41,3 \text{ kJ/mol}$), principalmente a temperaturas entre 400-750°C [153]. A conversão de CO₂ a CO é também um processo promissor para a utilização de CO₂, o CO produzido em conjunto com H₂ pode ser utilizado para a síntese de combustíveis e outros produtos químicos via reação de Fischer-Tropsch ou produção de metanol.[154]

Recentemente, o CeO₂ também tem sido estudado como um bom suporte para aumentar a conversão de CO₂, assim como o efeito do CeO₂ sobre o In₂O₃. [155] A Tabela 25 apresenta alguns dos catalisadores de InCe já testados para esta reação e outros catalisadores de metais suportados em CeO₂ também usados para a reação de RWGS. Comparando as conversões de CO₂ e seletividades em CO a 450°C, os resultados dos catalisadores sintetizados são bastante semelhantes aos dos catalisadores da literatura, principalmente comparando o catalisador sintetizado InCe(1:1) com o catalisador In₂O₃-CeO₂ (≈11% de conversão CO₂). Para o rácio InCe(3:1), as conversões dos catalisadores sintetizados neste trabalho são superiores em 8 % o que mostra as suas potencialidades para esta reação que passam por uma futura otimização dos catalisadores InCe. Ainda é destacado que um aumento de 50°C para o catalisador InCe(1:1) da literatura traduziu-se num aumento de 10% de conversão de CO₂, o que também se verificou nos catalisadores sintetizados. Por fim, o catalisador 1% Ni/CeO₂ foi testado com um GHSV muito superior, apresentando uma conversão bastante baixa.

Tabela 25 – Condições e parâmetros catalíticos da literatura para a reação de RWGS, catalisadores de diferentes metais suportados em CeO₂.

Catalisador	Temperatura (°C)	GHSV (mL _{CO2} /g _{cat} .h)	Conv. CO ₂ (%)	Sel. CO (%)	Referência
In ₂ O ₃ -CeO ₂	450	12000	11,5	≈100	[155]
In ₂ O ₃ -CeO ₂	500	12000	20,4	≈100	[155]
InCe(3:1)	450	12000	10,0	≈100	[155]
1% Ni/CeO ₂	450	60000	2,0	≈100	[154]

Nesse intuito de direcionar a reação para a produção de metano, foram preparados alguns catalisadores por impregnação, o metal impregnado foi o níquel (metal bastante ativo para a produção de metano) [43] usando os óxidos bimetálicos e os óxidos puros obtidos pelo método da adição do epóxido como suporte. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 37 e na Tabela 26.

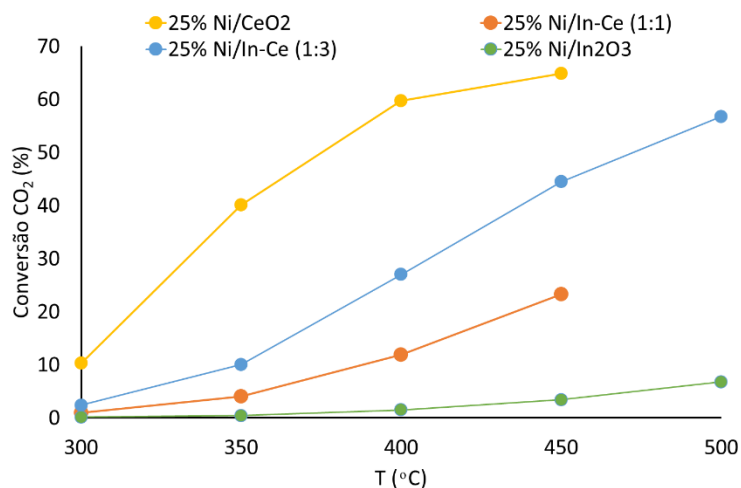


Figura 37 - Conversão do CO₂ (%) em função da temperatura para catalisadores impregnados. H₂/CO₂=4, GHSV=15000 mL CO₂/g_{cat}.h)

De facto, para estes novos catalisadores e para a mesma temperatura de reação, verificou-se que há um aumento significativo na conversão e seletividade em metano. Os melhores resultados são os dos catalisadores com maior quantidade de cério, em particular o catalisador 25% Ni/CeO₂ em que foi obtida uma conversão de CO₂ de 65% e uma seletividade em CH₄ de 84%. Em comparação com o catalisador comercial apresentado na Tabela 24, o 25% Ni/CeO₂ apresenta um rendimento em CH₄ superior em 1%, podendo ser uma alternativa mais económica. Os catalisadores menos ativos e seletivos para a produção de metano são aqueles que têm o maior teor de óxido de índio no suporte, 25% Ni/In₂O₃ e 25% Ni/InCe (1:1). Comparando agora os catalisadores sintetizados com os catalisadores da literatura para a reação de RWGS da Tabela 25, tanto o catalisador 25% Ni/InCe (1:1) como o 25% Ni/InCe (1:3) têm conversões de CO₂ superiores a 450 °C para seletividades em CO elevadas.

Tabela 26 - Testes catalíticos da hidrogenação do CO₂ a 450 °C, para os catalisadores impregnados com Ni, com pré-tratamento de redução.

	Conv. CO ₂ (%)	Sel. CO (%)	Sel. CH ₄ (%)
25% Ni/In₂O₃	3,4	91,7	8,3
25% Ni/InCe (1:1)	23,3	100,0	0,0
25% Ni/InCe (1:3)	44,5	95,0	5,0
25% Ni/CeO₂	64,9	15,9	84,1

A análise por difração de raios-X após reação (Anexo A, Figura 52) mostra alterações nos catalisadores quer devido ao pré tratamento de redução, quer à formação de compostos intermetálicos entre o In e o Ce. Segundo a literatura [156] [157], muitos catalisadores intermetálicos são ativos e seletivos para a reação de hidrogenação de CO₂ para o metano. Kustov et al.[156] estudaram comparativamente a atividade e seletividade de quatro tipos diferentes de catalisadores, incluindo Fe₂O₃-K₂O-Al₂O₃, Rh/ZnO-CuO, LaNi₅ e Au/SO₄-ZrO₂, na hidrogenação de CO₂ sob pressão atmosférica. Destes, o catalisador intermetálico LaNi₅ tem a melhor atividade

e seletividade com formação predominante de metano, enquanto os outros catalisadores formam predominantemente CO.[156]

Neste trabalho, os catalisadores sintetizados por impregnação têm conversões de CO₂ mais elevadas, mas não melhoraram a produção de metano, exceto o catalisador de 25%Ni suportado em CeO₂, continuando a par dos óxidos bimetálicos a ser catalisadores mais adequados para a reação de RWGS. O melhor catalisador para a produção de metano é de facto o catalisador de 25%Ni suportado em CeO₂: Uma possível explicação advém da ausência de In e da não formação de compostos intermetálicos In_xNi_y que inativam a metanação do CO₂ ([158]).

A Tabela 27 apresenta os resultados obtidos a 5% de isoconversão de CO₂ para todos os catalisadores. Estes confirmam o que se tem vindo a dizer, o melhor catalisador para a metanação é o de 25% Ni/CeO₂ com a menor temperatura para atingir os 5% de conversão e uma seletividade em metano muito superior. Já o pior catalisador testado foi o 25% Ni/In₂O₃, com a temperatura mais elevada e uma seletividade em metano pouco significativa. Assim, pode-se concluir que o índio não será o melhor metal para esta reação uma vez que aparentemente promove a inibição da mesma. Este efeito pode dever-se à formação de fases intermetálicas In_xNi_y que inativam os catalisadores para a metanação (Diafractogramas após reação apresentados em anexo A, Figura 52). Uma vez que a maior parte do Ni metálico é usado na formação das fases intermetálicas e deixa de estar disponível como fase ativa, prevalecendo a formação de CO como produto.

Tabela 27 - Resultados para uma isoconversão de 5 % de CO₂, H₂/CO₂=4, GHSV=15000 mL/g_{cat}.h).

Catalisador	T (°C)	Sel. CO (%)	Sel. CH ₄ (%)
25% Ni/CeO ₂	283	22,7	77,3
25% Ni/InCe (1:3)	317	99,6	0,4
25% Ni/InCe (1:1)	356	100,0	0,0
InCe (3:1) PVP	374	72,0	28,0
InCe (3:1) EPO	393	100,0	0,0
InCe (1:1) PVP	414	100,0	0,0
InCe (1:1) EPO	415	100,0	0,0
25% Ni/In ₂ O ₃	473	93,5	6,5

3.2.2. Produção de Etileno

3.2.2.1. Acoplamento oxidativo do metano

Uma vez que a produção de metano através da hidrogenação de CO₂ com os catalisadores à base de índio e níquel não foi viável, seguiu-se para a produção de etileno através do acoplamento oxidativo do metano. Esses resultados são apresentados na Tabela 28, para três oxidantes diferentes. Os resultados obtidos mostram que também não é possível produzir etileno de forma eficiente usando os catalisadores sintetizados. Dos catalisadores testados com CO₂ apenas o InCe(1:1) produziu algum C₂H₆, com apenas 1,6% de seletividade. O

outro resultado positivo foi obtido com o uso do N_2O como oxidante em que o catalisador 25% Ni/ In_2O_3 produziu 0,2% de C_2 (seletividade em C_2 de 3,7%).

No entanto, no global estes resultados são pouco significativos e tendo em conta a importância do etileno [82] decidimos avançar para o estudo da sua produção através de outra reação, a desidrogenação do etano. Os resultados obtidos constituem o grosso desta tese e são descritos no capítulo seguinte.

Tabela 28 – Resultados catalíticos OCM com os três oxidantes usados, com pré-tratamento de redução, GHSV = 15000 mL/g_{cat}.h.

	Oxidante	T (°C)	CH ₄ /Oxidante	Conv. CH ₄ (%)	Sel. C ₂ (%)	Sel. COx (%)	Rendimento C ₂ (%)
25%Ni/ In_2O_3	CO ₂	750	3	2,4	0,0	100,0	0,0
25% Ni/CeO ₂				42,3	0,0	64,2	0,0
25%Ni/InCe (1:1)				5,8	0,0	100,0	0,0
InCe (1:1)	N ₂ O	650	1	8,1	1,6	98,4	0,1
InCe (1:1)				18,2	0,0	100,0	0,0
25%Ni/ In_2O_3				6,2	3,7	96,3	0,2
InCe (1:1)	O ₂	750		41,0	0,0	100,0	0,0

3.2.2.2. Desidrogenação oxidativa do etano

Neste capítulo são descritos e discutidos os resultados da atividade catalítica dos óxidos bimetálicos de InCe e impregnados com níquel para a desidrogenação oxidativa do etano visando a produção de etileno. Foi avaliada a influência de diferentes parâmetros como o tipo de oxidante, o método de preparação / razão dos metais usados e a influência da basicidade dos catalisadores no rendimento e seletividade.

a) Efeito do oxidante na desidrogenação do etano

Os resultados obtidos (Figura 38) mostram que o N_2O é o oxidante mais apropriado, apresentando sempre para as temperaturas testadas rendimentos em etileno superiores aos obtidos com os restantes oxidantes. Com valores intermédios tem-se o CO₂ e por último o O₂, com os rendimentos mais baixos. Assim sendo, o N_2O foi escolhido como oxidante e usado em todos os estudos posteriores. Os testes catalíticos com o CO₂ e O₂ como oxidantes são apresentados no anexo D.

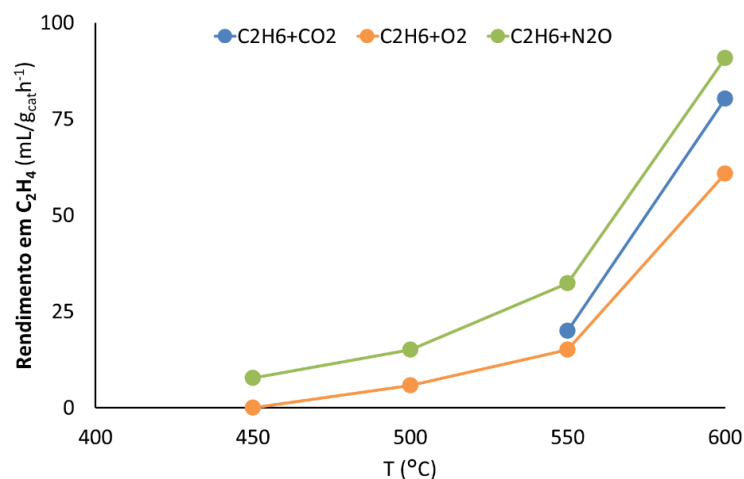


Figura 38- Influência do oxidante no rendimento em etileno óxido bimetalico de InCe(1:1) obtido pelo método da adição do epóxido. Condições reacionais: $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500$ mL $C_2H_6/g_{cat}.h$, com pré-tratamento de redução.

b) Efeito da razão entre oxidante e etano

Tendo sido estabelecido qual o melhor oxidante estudou-se de seguida o efeito do rácio molar entre N_2O / etano na atividade catalítica. A Figura 39 mostra que existe um aumento da conversão do etano com o aumento do rácio, já a seletividade em etileno diminui. Conclui-se que o rácio de 10 apresenta um melhor compromisso entre conversão de etano e seletividade em etileno, uma vez que para rácios superiores existe um decréscimo significativo da seletividade em etileno. Assim, o rácio de 10 foi o escolhido para os restantes testes catalíticos.

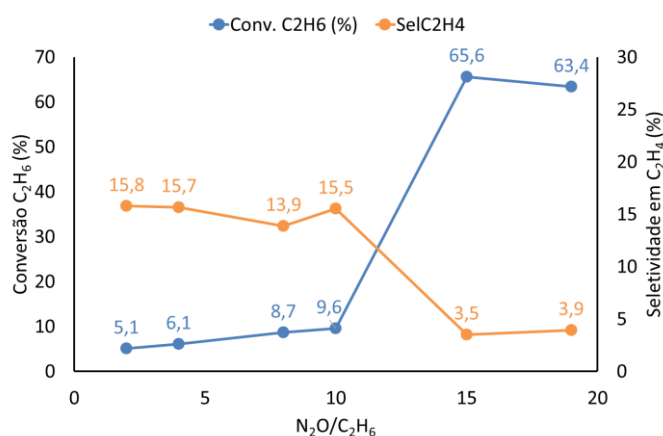


Figura 39 - Influência do rácio N_2O/C_2H_6 na conversão de etano e seletividade em etileno, para o catalisador InCe (1:1) obtido pelo método da adição do epóxido, $T=550$ °C, $GHSV=7500$ mL $C_2H_6/g_{cat}.h$, com pré-tratamento de redução.

c) Efeito da pré-redução

O pré-tratamento do catalisador em atmosfera redutora (10% H_2 em He), é usado em muitas reações com o intuito de aumentar a atividade dos catalisadores, através da formação e densificação das espécies ativas [122] [159], para o caso da hidrogenação de CO_2 o índio metálico, ou também o níquel metálico no caso dos catalisadores suportados e para as reações de oxidação os óxidos metálicos. Outra vantagem reportada na literatura para a desidrogenação oxidativa do etano é que a pré-redução dos catalisadores diminui a formação de carbono e conseqüente desativação, sendo tal particularmente evidente para o uso do CO_2 como oxidante.

[93] Um exemplo de um estudo que prova um melhor desempenho catalítico após o pré-tratamento em reações de oxidação é o reportado por Valente et al [160]. Estes investigaram as propriedades redox de espécies de Ni na matriz de zircônio na reação de desidrogenação oxidativa de etano com CO_2 , que segue o mecanismo de Mars-van Krevelen, sendo esperado que o estado de oxidação do Ni afete a conversão de etano e a distribuição das seletividades pelos produtos (CO , CO_2 , C_2H_4 , CH_4). Assim, os catalisadores de Ni/ZrO_2 foram testados após calcinação, após tratamento de redução e após a sua reoxidação. O catalisador $3\text{Ni}-\text{ZrO}_2-650$ (calcinado a 650°C) após calcinação converte 17% de etano em 60% de etileno, com o tratamento de redução a conversão aumentou para 43%, formando-se apenas CO e CO_2 , depois de reoxidado o catalisador exibe uma conversão de C_2H_6 superior (26% vs 17%) e a mesma seletividade.[160] Deste modo, após a reoxidação o rendimento em etileno aumentou 5% em comparação com o teste após calcinação. O que se pode dever a uma sobre oxidação (Ni^{3+}) do estado inicial (Ni^{2+}), apesar de pouco significativa.

As temperaturas de pré-redução foram escolhidas com base nos dados obtidos aquando do estudo de H_2 -TPR (capítulo 3.1.3) de modo que a reduzir os precursores (óxidos metálicos). Assim sendo, o catalisador $\text{InCe}(1:1)$ foi pré-reduzido a 650°C , o $\text{InCe}(3:1)$ a 700°C , e o $\text{InCe}(1:3)$ a 900°C . A Figura 40 mostra e compara os resultados catalíticos com e sem pré-redução para os óxidos bimetálicos a 500°C . Como se pode observar, para os três catalisadores o rendimento em etileno é superior com pré-redução. É possível também constatar que quanto maior a temperatura de pré-redução, maior é a diferença entre rendimentos de com e sem pré-redução para o mesmo catalisador. De facto, e tendo em conta a temperatura da reação (500°C) e a formação de H_2O durante a mesma, quanto mais baixa for a temperatura necessária para a pré redução dos catalisadores tanto menor será o efeito da pré redução ($\text{InCe}(1:1)$ que pré reduz a 650°C versus $\text{InCe}(1:3)$ que pré reduz a 900°C) o que confirma a importância do estado de oxidação da espécie ativa e a probabilidade da sua formação / presença nos catalisadores com e sem pré-redução no decurso da reação.

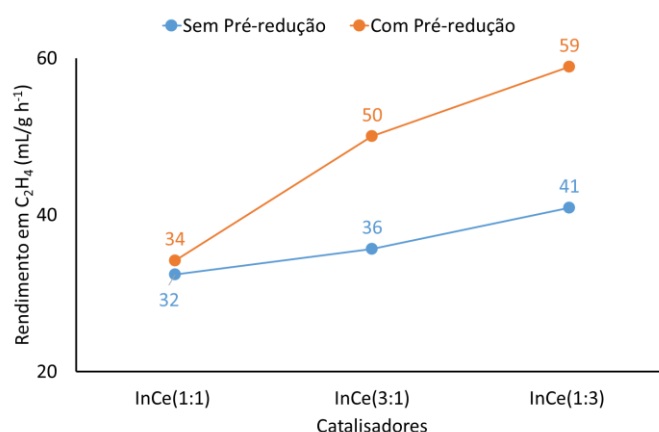


Figura 40 -Efeito da pré-redução nos três rácios dos aerogéis, $T=500^\circ\text{C}$. $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6=10$, $\text{GHSV}=7500\text{ mL C}_2\text{H}_6/\text{g}_{\text{cat}}.\text{h}$.

Assim, pode concluir-se que o uso do pré-tratamento de redução tem efeitos positivos no rendimento em etileno, tendo-se optado por usar este pré-tratamento para os restantes estudos.

d) Efeito da temperatura

A Figura 41 representa a conversão de etano (a) e a seletividade em etileno (b) em função da temperatura de reação, e inclui valores obtidos para o teste em branco sem catalisador no mesmo reator e nas mesmas

condições. Como é possível observar pela Figura 41a, com exceção do In_2O_3 , todos os outros óxidos preparados têm uma influência positiva na reação, uma vez que apresentam conversões superiores às do teste em branco. É também possível observar que a termodinâmica da reação representada pela curva do branco, tem grande influência na conversão do etano para as temperaturas ≥ 600 °C.

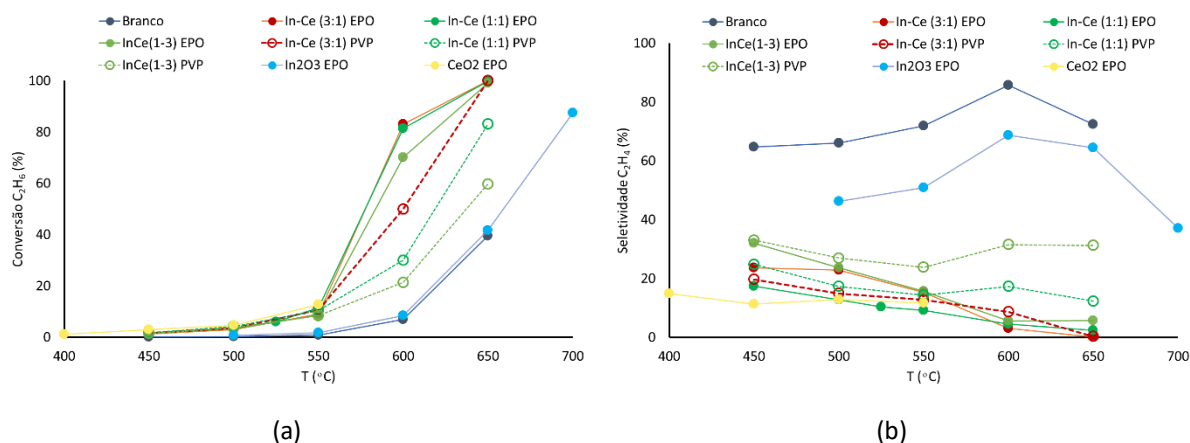


Figura 41 – (a) conversão de C_2H_6 (%), (b) seletividade de etileno (%) em função da temperatura para os catalisadores em aerogel e fibra. $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6=10$, $\text{GHSV}=7500$ mL $\text{C}_2\text{H}_6/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, com pré-tratamento de redução.

Como esperado (Figura 41b), as seletividades mais altas são obtidas para as conversões mais baixas (branco e In_2O_3). O melhor compromisso parecem ser os resultados obtidos para os catalisadores de InCe na razão molar de 1:3, independentemente se obtidos por eletrofiliação ou pelo método da adição do epóxido. Por outro lado e face aos resultados obtidos, no teste em branco, confirma-se que a partir de 600 °C a reação é fundamentalmente governada pelo regime termodinâmico e que qualquer comparação de resultados deve ser efetuada a temperaturas inferiores.

e) Efeito do método de preparação

A Figura 42 compara os resultados obtidos para a conversão em etano com a seletividade em etileno à temperatura de 550 °C. Em relação aos aerogéis (Figura 42a), apesar do In_2O_3 puro ser o mais seletivo, a adição de índio nos catalisadores bimetálicos diminui a seletividade em C_2H_4 , contudo a conversão aumenta. O mesmo se verifica para o aumento de teor em índio nas fibras (Figura 42b). Os catalisadores com melhor compromisso são novamente os de rácio InCe(1:3) tanto para os aerogéis como para as fibras. Entre as duas morfologias, as fibras apresentam uma melhor seletividade, quase o dobro para o rácio 1:3 e quase 10 vezes mais para os restantes rácios.

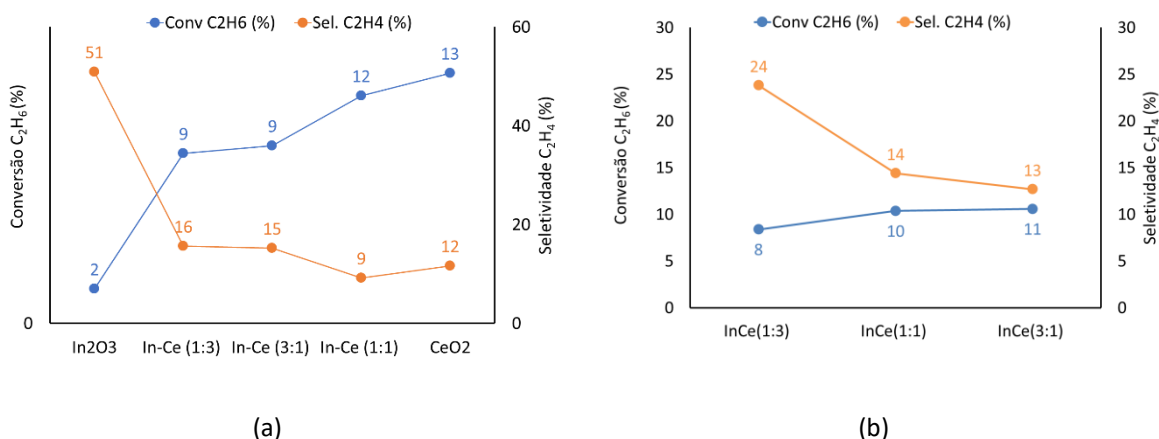


Figura 42 - Resultados catalíticos de conversão em etano e seletividade em etileno (a) aerogéis e (b) fibras, $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N_2O/C_2H_6 = 10$, $GHSV = 7500\text{ mL C}_2\text{H}_6 / g_{cat}.h$, com pré-tratamento de redução.

Comparando o rendimento em etileno para as duas morfologias, Figura 43, é possível verificar que apesar da menor conversão de etano, as fibras, ao serem mais seletivas produzem mais etileno. Confirmando-se o aumento de rendimento em etileno com o aumento da quantidade de cério no catalisador.

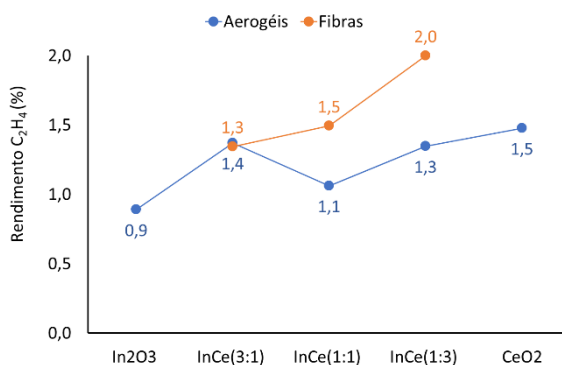


Figura 43 - Resultados catalíticos de rendimento em etileno para $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N_2O/C_2H_6 = 10$, $GHSV = 7500\text{ mL C}_2\text{H}_6 / g_{cat}.h$, com pré-tratamento de redução.

A Tabela 29 apresenta as energias de ativação aparente (E_a) obtidas com a aplicação da equação de Arrhenius aos resultados obtidos com os catalisadores sintetizados pelos métodos da adição do epóxido e de eletrofição. As retas usadas para estes cálculos encontram-se no anexo D, Figura 63 e 64. Através dessas retas foi possível verificar até que temperatura o sistema é regido pelo regime cinético, ou seja, até à entrada em patamar que corresponde à entrada no regime termodinâmico. Analisando os valores obtidos para as E_a , para o intervalo de temperatura de $400\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$, o valor mais elevado é do óxido de índio puro, porém as fibras apresentam valores de E_a superiores aos dos aerogéis. Se no caso do óxido de índio a E_a mais elevada está de acordo com a menor conversão de CO_2 , no caso das fibras não uma vez que estas são mais ativas que os aerogéis (Figura 43).

Tabela 29 - Energia de ativação aparente, para os catalisadores em aerogel e fibra, estimada a partir da equação de Arrhenius.

Catalisador	E _a (kJ/mol)	
	Aerogéis	Fibras
CeO ₂	69,6	-
InCe(1:3)	88,0	100,9
InCe(1:1)	95,0	106,3
InCe(3:1)	95,2	119,1
In ₂ O ₃	161,6	-

f) *Efeito das propriedades ácido – básicas e do tamanho das cristalites dos catalisadores*

Sabendo quais são os melhores catalisadores é importante explicar o porquê do seu comportamento catalítico, correlacionando-o com propriedades tais como a sua acidez – basicidade ou o tamanho das suas cristalites. Ambos parâmetros fundamentais muitas vezes referenciados na literatura como chave para explicar o comportamento dos catalisadores [122].

A Figura 44 mostra a influência da basicidade relativa (vA/vP) no rendimento em etileno; basicidade obtida para cada catalisador usando os dados da reação modelo de desidrogenação – desidratação oxidativa do 2-propanol. Em relação aos aerogéis (Figura 44a), a tendência crescente do valor do rendimento está de acordo com a tendência crescente da basicidade, com exceção do InCe(3:1). Para as fibras (Figura 44b), observa-se o mesmo efeito, a um maior rendimento em etileno, também corresponde a uma maior basicidade. Mais uma vez, comparando os aerogéis com as fibras, apesar do rendimento em etileno aumentar com a basicidade relativa e as fibras apresentam sempre melhores rendimentos.

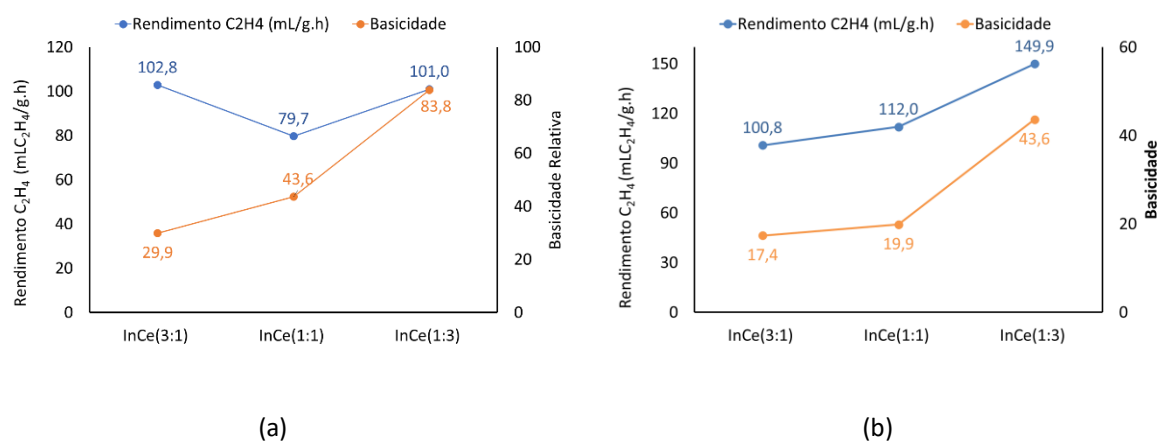


Figura 44 – Correlação entre o rendimento em etileno e a basicidade para (a) aerogéis e (b) fibras, T=550 °C, N₂O/C₂H₆=10, GHSV=7500 mL C₂H₆/ g_{cat}.h, com pré-tratamento de redução.

A Figura 45 correlaciona o rendimento em etileno com o tamanho das cristalites de CeO₂ obtidos para os catalisadores quer sob a forma de aerogéis, quer sob a forma de fibras. O tamanho das cristalites de In₂O₃ não são apresentadas no gráfico, porém seguem a mesma tendência. Podemos observar que o rendimento em etileno aumenta com o tamanho das cristalites e que o rendimento superior das fibras, quando comparado com o dos aerogéis, corresponde em geral a cristalites de diâmetro inferior.

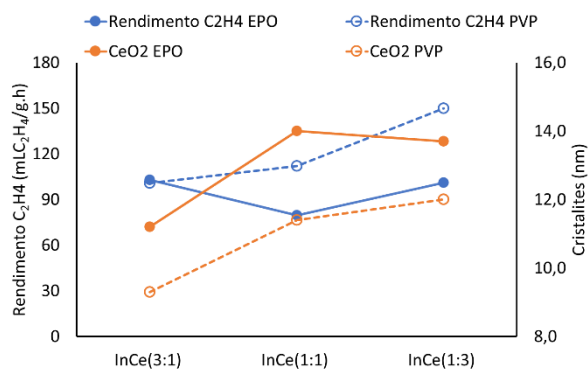


Figura 45 - Correlação do rendimento em C_2H_4 com as cristalites de CeO_2 e In_2O_3 , após calcinação, para aerogéis e fibras. $T=550\text{ }^\circ\text{C}$, $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500\text{ mL }C_2H_6/g_{cat}.h$, com pré-tratamento de redução.

g) Aerogéis com suportes para catalisadores de níquel

De modo a completar os testes catalíticos e tendo em conta a importância da fase ativa níquel em muitas reações e os resultados menos bons obtidos, até ao momento, neste trabalho, na reação de desidrogenação do etano foram também testados os catalisadores de níquel suportados em aerogéis bimetálicos de InCe.

A Figura 46 apresenta os resultados obtidos para as conversões de etano (%) e as seletividades em etileno (%) em função da temperatura. É também apresentado o teste do branco. Assim, pode-se verificar que todos os catalisadores têm conversões superiores às do teste em branco, Figura 46a, indicando uma influência positiva dos catalisadores na reação. Em relação à seletividade em etileno Figura 46b, a partir dos $600\text{ }^\circ\text{C}$ a reação é fundamentalmente governada pelo regime termodinâmico. Assim qualquer comparação de resultados deve ser efetuada a temperaturas inferiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

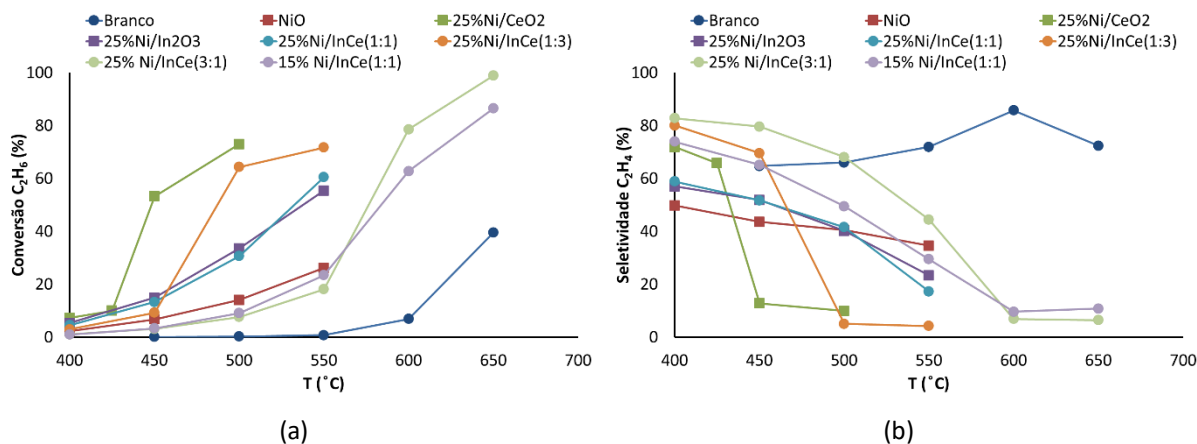


Figura 46 - A conversão de C_2H_6 (%) (a) e seletividade de C_2H_4 (%) (b) em função da temperatura para os catalisadores sintetizados por impregnação. $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500\text{ mL }C_2H_6/g_{cat}.h$, com pré-tratamento de redução.

A Figura 47 apresenta os resultados catalíticos em termos da conversão em etano e da seletividade em etileno à temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$. Confirma-se que a conversão de etano aumenta com o aumento de teor de cério, com exceção do catalisador $25\%Ni/In_2O_3$, já a seletividade em etileno tem o comportamento oposto. Os catalisadores $25\%Ni/In_2O_3$ e $25\%Ni/InCe(1:1)$ exibem resultados muito semelhantes e o compromisso mais equilibrado entre a conversão de etano e a seletividade em etileno.

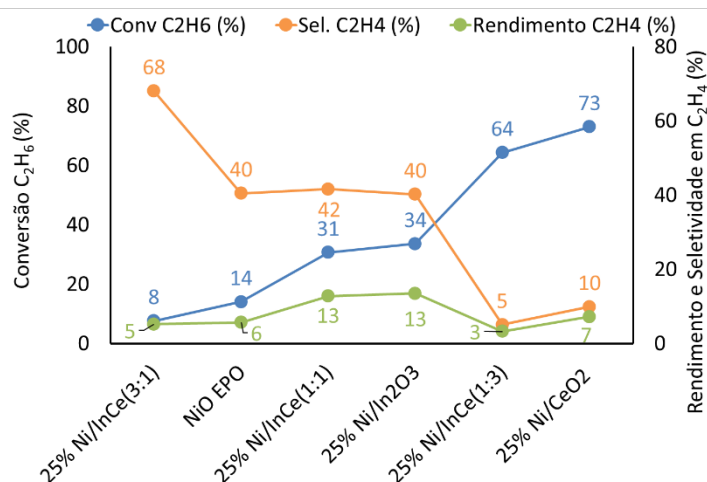


Figura 47 – Resultados catalíticos de conversão em etano e seletividade em etileno para os catalisadores suportados, $T= 500$ °C, $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500$ mL $C_2H_6/g_{cat}.h$, com pré-tratamento de redução.

A Tabela 30 apresenta as energias de ativação aparente estimadas para os catalisadores sintetizados pelo método de impregnação. As retas usadas para estes cálculos encontram-se no anexo D, Figura 65. Para as temperaturas testadas, apenas os catalisadores 25% Ni/In₂O₃, 25% Ni/InCe(1:1), 15% Ni/InCe(1:1) e o NiO apresentam declives decrescentes e sem formação de patamar. Já os restantes catalisadores apresentam a formação de patamares indicativos da entrada em regime termodinâmico, 25% Ni/InCe(3:1) a 600 °C, 25% Ni/CeO₂ a 450 °C e 25% Ni/InCe(1:3) a 500 °C. Analisando os valores das E_a , os catalisadores 25% Ni/CeO₂, 25% Ni/In₂O₃ e 25% Ni/InCe(1:1) são os que apresentam menores energias de ativação, o que está de acordo com o seu rendimento mais elevado em etileno.

Tabela 30 - Energia de ativação aparente para os catalisadores impregnados testados estimada a partir da equação de Arrhenius.

Catalisador	E_a (kJ/mol)
25% Ni/CeO ₂	49,6
25% Ni/In ₂ O ₃	72,5
NiO	75,0
25% Ni InCe(1:1)	79,9
25% Ni/InCe(3:1)	87,4
25% Ni/InCe(1:3)	93,1

Finalmente, na tentativa de escolha do melhor catalisador, comparam-se as atividades e seletividades obtidas por centro ativo. Ou seja, a eficiência por sítios ativos de níquel expressa como a frequência de rotação (TOF, em inglês *Turnover frequency*), que quantifica quantos ciclos da reação catalítica ocorrem por sítio e por unidade de tempo. [161] Neste trabalho, o TOF analisado relaciona a quantidade de ciclos por grama de espécie ativa (níquel) por hora. A Figura 48 mostra os resultados obtidos a 500 °C. Destes, podemos observar e concluir que enquanto a introdução de índio tem um efeito positivo na atividade, o contrário acontece para o cério. De facto, por um lado níquel suportado em In₂O₃ é muito mais ativo que níquel suportado em CeO₂ e por outro lado,

no caso dos óxidos bimetálicos InCe, o catalisador com maior teor de cério, 25% Ni/InCe(1:3) é cerca de 4 vezes menos ativo que 25% Ni/InCe(1:1).

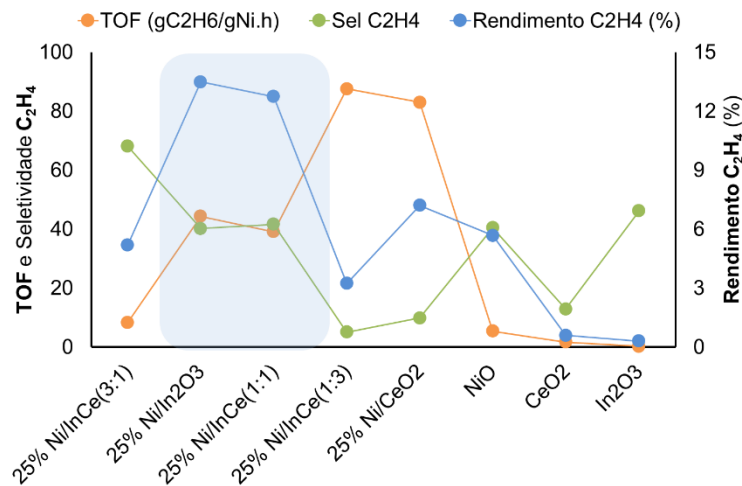


Figura 48 – Resultados catalíticos para os catalisadores impregnados, $T= 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500\text{ mL C}_2\text{H}_6 / g_{cat}.h$), com pré-tratamento de redução.

Quanto ao efeito da basicidade relativa (vA/vP) e do tamanho das cristalites (In_2O_3 , NiO) na atividade destes catalisadores, a Figura 49 e 50 mostram a influência de ambos no rendimento em etileno. As tendências obtidas mostram claramente que os catalisadores com maior produção de etileno tendem a ter basicidades relativas mais elevadas, novamente com exceção do catalisador 25%Ni/ In_2O_3 que apresenta uma menor basicidade (Figura 49). No que respeita ao tamanho das cristalites de NiO e In_2O_3 , os valores para as cristalites NiO têm valores muito próximos, não sendo tirada nenhuma conclusão. Já o tamanho das cristalites de In_2O_3 segue a esperada direção inversa do aumento do rendimento em etileno, com exceção do valor obtido para o catalisador de 25% Ni/ In_2O_3 . No caso das cristalites de CeO_2 os valores obtidos são muito semelhantes e sendo a variação insignificante optou-se por não os apresentar na figura.

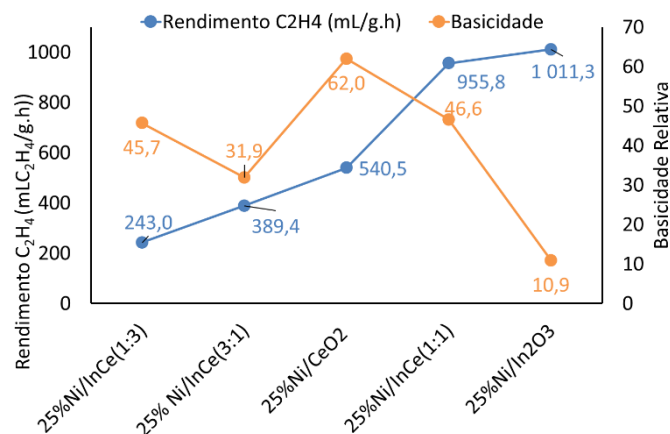


Figura 49 - Correlação entre o rendimento em etileno e a basicidade para os catalisadores suportados, $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500\text{ mL C}_2\text{H}_6 / g_{cat}.h$), com pré-tratamento de redução.

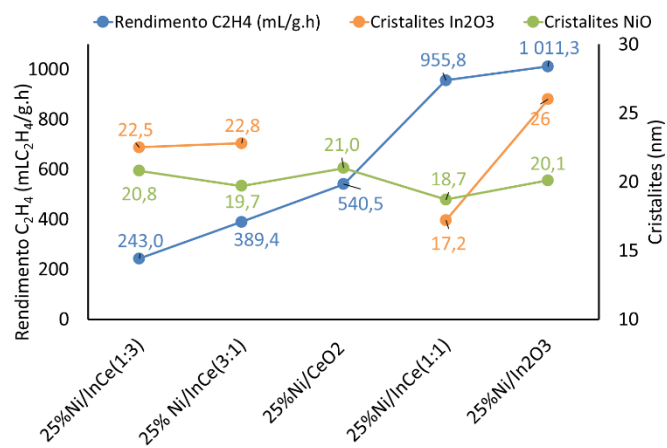


Figura 50 - Correlação do rendimento em C₂H₄ com as cristalites de NiO e In₂O₃, após calcinação, para os catalisadores sintetizados pelo método de impregnação. T=500 °C, N₂O/C₂H₆=10, GHSV=7500 mL C₂H₆/ g_{cat}.h), com pré-tratamento de redução.

4. Conclusões e perspectivas futuras

O presente trabalho visou o estudo de catalisadores à base de índio e cério para a valorização de poluentes gasosos, nomeadamente o CO_2 , N_2O , CH_4 . Para tal, foram estudadas reações de interesse como a hidrogenação de CO_2 para a síntese de metanol e/ou metano, o acoplamento oxidativo do metano e a desidrogenação do etano para a produção de etileno.

Os catalisadores estudados foram sintetizados em diferentes morfologias: aerogéis ou fibras e os óxidos obtidos foram também usados como suportes para a preparação de catalisadores de níquel suportados de modo a averiguar a influência no seu desempenho catalítico. As amostras foram caracterizadas por SEM/EDS, XRD (pós), BET, H_2 -TPR (estudo de redutibilidade) e teste de desidrogenação / desidratação do isopropanol (estudo das propriedades ácido-básicas). No geral, os catalisadores sintetizados apresentam-se como fibras bem estruturadas, aerogéis e catalisadores suportados de aspeto esponjoso. Pelas análises de raios-X foram identificadas as diferentes fases (antes e após reação ou H_2 -TPR), assim como o tamanho das cristalites e os parâmetros de malha, constatando-se que existe em geral uma contração da malha do óxido de cério devido à substituição dos iões Ce^{4+} pelos In^{3+} , em particular para os catalisadores com maior quantidade de índio. A análise H_2 -TPR permitiu “desenhar” os perfis de redução de cada catalisador, as diferentes etapas de redução (picos), as respetivas T_m 's (temperaturas a que correspondem os diferentes máximos das velocidades de redução) e a quantidade de H_2 consumido em cada etapa. Os resultados obtidos mostram que o In_2O_3 reduz para In metálico, porém a fase Ce^{3+} não é detetada no raios-X após H_2 -TPR, podendo oxidar ao ar aquando da análise de DRX ou reduzir de forma incompleta. Em relação aos catalisadores de níquel foram identificadas fases intermetálicas, In_3Ni_2 , InNi_2 e InNi mas a sua formação não trouxe, aparentemente, vantagens catalíticas. A partir dos testes de desidrogenação / desidratação do isopropanol foi possível aferir a basicidade relativa de cada catalisador. No geral, estes destacam-se como muito básicos, visto que a seletividade em acetona prevalece, contudo, os aerogéis têm basicidades superiores às das fibras. Os óxidos puros apresentam-se menos básicos em comparação com os óxidos bimetálicos, sendo o rácio com maior teor de cério (1:3) o mais básico. Nos catalisadores suportados o catalisador mais básico é o 25% Ni/CeO_2 , confirmando o efeito preponderante esperado do cério na basicidade dos catalisadores.

Os catalisadores obtidos foram inicialmente testados na hidrogenação do CO_2 , mas revelaram-se inadequados para a produção de metano. Contudo em comparação com os catalisadores da literatura, parecem boas opções para a reação de RWGS. Em particular, com os catalisadores suportados de Ni também se obtiveram resultados equivalentes ou superiores aos descritos na literatura. No entanto, tendo em conta a importância do etileno, optou-se por focar os estudos na produção de etileno, quer através do acoplamento oxidativo do metano, abordagem que se mostrou inadequada, quer pela desidrogenação oxidativa do etano, a abordagem escolhida. Na desidrogenação oxidativa do etano foram testados três oxidantes (N_2O , CO_2 e O_2), revelando-se o N_2O o oxidante mais apropriado, apresentando rendimentos em etileno superiores quando comparado com os restantes, assim foi o oxidante escolhido para prosseguir com os testes. Foi otimizado o efeito do rácio molar N_2O / etano tendo sido escolhido o rácio de 10 por apresentar um melhor compromisso entre conversão de etano e seletividade em etileno. Também foi possível verificar que o rendimento em etileno é superior para os

catalisadores com pré-tratamento de redução visando a formação/densificação da espécie ativa. Os resultados obtidos mostram que as fibras são melhores catalisadores que os aerogéis, destacando-se também os catalisadores de níquel suportados com maior teor de índio. Por fim, foram comparadas as basicidades relativas e o tamanho das cristalites com o desempenho de cada catalisador, e em geral o rendimento em C_2H_4 é superior para catalisadores mais básicos com cristalites inferiores.

Para trabalho futuro, seria vantajoso fazer mais testes sob pressão, de modo a aprimorar as condições visando a produção de metanol para catalisadores à base de índio. Na parte da síntese poderia ser testado o método de impregnação nas fibras, uma vez que o seu rendimento em etileno é superior ao dos aerogéis. Poderiam também ser testadas impregnações com outros metais ativos para a desidrogenação de etano, por exemplo cobalto ou crômio. Testes de estabilidade seriam também uma boa opção para verificar a atividade e seletividade dos catalisadores por longos períodos de tempo (> 100 h).

Em suma, a valorização dos poluentes gasosos como matéria-prima é definitivamente um dos temas mais atrativos e urgentes atualmente e os resultados obtidos mostram que os catalisadores à base de índio podem ter um papel importante na obtenção de compostos de valor adicionado elevado, por exemplo na obtenção do etileno.

5. Bibliografia

- [1] «Indium – Properties – Price –Applications – Production», *Nuclear power*, 2022. <https://material-properties.org/indium-properties-applications-price-production/>
- [2] «Indium - Element information, properties and uses», *Royal Society of chemistry*, 2022. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/49/Indium>
- [3] A. Monteiro, A. Sousa, A. Rossetti, D. Maia, C. Martins, e O. Alves, «ÍNDIO: UMA VISÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DE UM METAL ESTRATÉGICO», *Quím. Nova*, 2019, doi: 10.21577/0100-4042.20170446.
- [4] Stanford Advanced Materials, «10 Important Uses Of Indium». <https://www.refractorymetal.org/uses-of-indium/>
- [5] T. Moriga *et al.*, «Phase Relationships and Physical Properties of Homologous Compounds in the Zinc Oxide-Indium Oxide System», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n.º 5, pp. 1310–1316, jan. 2005, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02483.x.
- [6] F. Habashi, «Indium, Physical and Chemical Properties», em *Encyclopedia of Metalloproteins*, R. H. Kretsinger, V. N. Uversky, e E. A. Permyakov, Eds., New York, NY: Springer New York, 2013, pp. 981–982. doi: 10.1007/978-1-4614-1533-6_416.
- [7] J. A. Ober, «Mineral Commodity Summaries», National Minerals Information Center, 2017. [Em linha]. Disponível em: doi: 10.3133/70180197
- [8] K. K. Chauhan e C. G. Frost, «Advances in indium-catalysed organic synthesis», *J. Chem. Soc. Perkin 1*, n.º 18, pp. 3015–3019, 2000, doi: 10.1039/a906657h.
- [9] C. Frost e J. Hartley, «New Applications of Indium Catalysts in Organic Synthesis», *Mini-Rev. Org. Chem.*, vol. 1, n.º 1, pp. 1–7, jan. 2004, doi: 10.2174/1570193043489006.
- [10] O. Martin *et al.*, «Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55, n.º 21, pp. 6261–6265, mai. 2016, doi: 10.1002/anie.201600943.
- [11] C. Wang, T. Su, Z. Qin, e H. Ji, «Coke-resistant Ni-based bimetallic catalysts for the dry reforming of methane: effects of indium on the Ni/Al₂O₃ catalyst», *Catal. Sci. Technol.*, p. 10.1039.D2CY00582D, 2022, doi: 10.1039/D2CY00582D.
- [12] M. Chen, J. Xu, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, e J.-H. Zhuang, «Supported indium oxide as novel efficient catalysts for dehydrogenation of propane with carbon dioxide», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 377, n.º 1–2, pp. 35–41, abr. 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2010.01.011.
- [13] J. S. Park, J. H. Jun, Y. R. Kim, e Lee, «EFFECT OF MN-ADDITION ON CATALYTIC ACTIVITY OF MN/IN₂O₃ IN METHANE ACTIVATION», *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1994.
- [14] P. Sun, G. Siddiqi, W. C. Vining, M. Chi, e A. T. Bell, «Novel Pt/Mg(In)(Al)O catalysts for ethane and propane dehydrogenation», *J. Catal.*, vol. 282, n.º 1, pp. 165–174, ago. 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2011.06.008.
- [15] S. Dang *et al.*, «A review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation», *Catal. Today*, vol. 330, pp. 61–75, jun. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.021.
- [16] BP Statistical Review of World Energy, «Statistical Review of World Energy 2021», 70th edition, 2021.

- [17] U.S. Environmental Protection Agency Office of Air and Radiation, «Greenhouse Gas Mitigation Measures». 2015.
- [18] K. W. Bandilla, «Carbon Capture and Storage», em *Future Energy*, Elsevier, 2020, pp. 669–692. doi: 10.1016/B978-0-08-102886-5.00031-1.
- [19] X.-Y. Meng, C. Peng, J. Jia, P. Liu, Y.-L. Men, e Y.-X. Pan, «Recent progress and understanding on In₂O₃-based composite catalysts for boosting CO₂ hydrogenation», *J. CO₂ Util.*, vol. 55, p. 101844, jan. 2022, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101844.
- [20] R. Sharifian, R. M. Wagterveld, I. A. Digdaya, C. Xiang, e D. A. Vermaas, «Electrochemical carbon dioxide capture to close the carbon cycle», *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, n.º 2, pp. 781–814, 2021, doi: 10.1039/D0EE03382K.
- [21] «Excuse me! The problem with methane», *Australian Academy of Science*, 2015. <https://www.science.org.au/curious/earth-environment/methane>
- [22] «Climate data information Methane», 2010. <http://www.climatedata.info/forcing/gases/methane/>
- [23] E. Kikuchi e Y. Chen, «Syngas Formation by Partial Oxidation of Methane in Palladium Membrane Reactor», em *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1998, pp. 441–446. doi: 10.1016/S0167-2991(98)80471-0.
- [24] J. Majorowicz, S. E. Grasby, J. Safanda, e B. Beauchamp, «Gas hydrate contribution to Late Permian global warming», *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 393, pp. 243–253, mai. 2014, doi: 10.1016/j.epsl.2014.03.003.
- [25] J. Johannisson e M. Hiete, «A Structured Approach for the Mitigation of Natural Methane Emissions — Lessons Learned from Anthropogenic Emissions», *C — J. Carbon Res.*, vol. 6, n.º 2, p. 24, abr. 2020, doi: 10.3390/c6020024.
- [26] A. Álvarez *et al.*, «CO₂ Activation over Catalytic Surfaces», *ChemPhysChem*, vol. 18, n.º 22, pp. 3135–3141, nov. 2017, doi: 10.1002/cphc.201700782.
- [27] M. Ren, Y. Zhang, X. Wang, e H. Qiu, «Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol: A Review», *Catalysts*, vol. 12, n.º 4, p. 403, abr. 2022, doi: 10.3390/catal12040403.
- [28] P. Sharma, J. Sebastian, S. Ghosh, D. Creaser, e L. Olsson, «Recent advances in hydrogenation of CO₂ into hydrocarbons *via* methanol intermediate over heterogeneous catalysts», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 11, n.º 5, pp. 1665–1697, 2021, doi: 10.1039/D0CY01913E.
- [29] H. Tian, D. Maciążek, Z. Postawa, B. J. Garrison, e N. Winograd, «C-O Bond Dissociation and Induced Chemical Ionization Using High Energy (CO₂)_n⁺ Gas Cluster Ion Beam», *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 30, n.º 3, pp. 476–481, mar. 2019, doi: 10.1007/s13361-018-2102-z.
- [30] J. Wang *et al.*, «CO₂ Hydrogenation to Methanol over In₂O₃-Based Catalysts: From Mechanism to Catalyst Development», *ACS Catal.*, vol. 11, n.º 3, pp. 1406–1423, fev. 2021, doi: 10.1021/acscatal.0c03665.
- [31] X. Jia, K. Sun, J. Wang, C. Shen, e C. Liu, «Selective hydrogenation of CO₂ to methanol over Ni/In₂O₃ catalyst», *J. Energy Chem.*, vol. 50, pp. 409–415, nov. 2020, doi: 10.1016/j.jechem.2020.03.083.
- [32] W. K. Fan e M. Tahir, «Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO₂ hydrogenation to renewable methane: A review», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, n.º 4, p. 105460, ago. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105460.

- [33] D. Hidalgo e J. M. Martín-Marroquín, «Power-to-methane, coupling CO₂ capture with fuel production: An overview», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 132, p. 110057, out. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110057.
- [34] K. Ghaib e F.-Z. Ben-Fares, «Power-to-Methane: A state-of-the-art review», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, pp. 433–446, jan. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.08.004.
- [35] «How to optimize power-to-gas», *H2 International The E-journal on Hydrogen and Fuel Cells*, 2019. <https://www.h2-international.com/2019/06/03/how-to-optimize-power-to-gas/>
- [36] P. Forzatti, «Catalyst deactivation», *Catal. Today*, vol. 52, n.º 2–3, pp. 165–181, set. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00074-7.
- [37] S. Rönisch *et al.*, «Review on methanation – From fundamentals to current projects», *Fuel*, vol. 166, pp. 276–296, fev. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.111.
- [38] M. Younas, L. Loong Kong, M. J. K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad, e S. Sethupathi, «Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂», *Energy Fuels*, vol. 30, n.º 11, pp. 8815–8831, nov. 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01723.
- [39] W. A. Wan Abu Bakar, R. Ali, e N. S. Mohammad, «The effect of noble metals on catalytic methanation reaction over supported Mn/Ni oxide based catalysts», *Arab. J. Chem.*, vol. 8, n.º 5, pp. 632–643, set. 2015, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.06.009.
- [40] Q. Liu, J. Ren, Z.-F. Quin, M.-Q. Miao, e Z. Li, «Catalytic Performance of the Ni/ZrO₂ Catalysts Prepared with the Hydrogel Method in Methanation of CO₂», *Chem J Chin. Univ.*, pp. 2171–2177, 2013, doi: 10.7503/cjcu20130285.
- [41] N. A. Buang, F. Marsin, e W. Bakar, «CO₂/H₂ methanation on Nickel oxide based catalyst doped with various elements for the purification of natural gas», *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2008.
- [42] J. Ren *et al.*, «Methanation of carbon dioxide over Ni–M/ZrO₂ (M=Fe, Co, Cu) catalysts: Effect of addition of a second metal», *Fuel Process. Technol.*, vol. 137, pp. 204–211, set. 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.04.022.
- [43] N. Rui *et al.*, «Highly active Ni/CeO₂ catalyst for CO₂ methanation: Preparation and characterization», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 282, p. 119581, mar. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119581.
- [44] J. Zhang *et al.*, «Low-temperature methanation of syngas in slurry phase over Zr-doped Ni/γ-Al₂O₃ catalysts prepared using different methods», *Fuel*, vol. 132, pp. 211–218, set. 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.04.085.
- [45] R. Büchel, A. Baiker, e S. E. Pratsinis, «Effect of Ba and K addition and controlled spatial deposition of Rh in Rh/Al₂O₃ catalysts for CO₂ hydrogenation», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 477, pp. 93–101, mai. 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2014.03.010.
- [46] J.-N. Park e E. W. McFarland, «A highly dispersed Pd–Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂», *J. Catal.*, vol. 266, n.º 1, pp. 92–97, ago. 2009, doi: 10.1016/j.jcat.2009.05.018.
- [47] M.-T. Tsay e F.-W. Chang, «Characterization of rice husk ash-supported nickel catalysts prepared by ion exchange», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 203, n.º 1, pp. 15–22, set. 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00464-6.
- [48] J. B. Branco, P. E. Brito, e A. C. Ferreira, «Methanation of CO₂ over nickel-lanthanide bimetallic oxides supported on silica», *Chem. Eng. J.*, vol. 380, p. 122465, jan. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122465.

- [49] A. Jangam, S. Das, N. Dewangan, P. Hongmanorom, W. M. Hui, e S. Kawi, «Conversion of CO₂ to C₁ chemicals: Catalyst design, kinetics and mechanism aspects of the reactions», *Catal. Today*, vol. 358, pp. 3–29, dez. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.08.049.
- [50] P. Panagiotopoulou, «Methanation of CO₂ over alkali-promoted Ru/TiO₂ catalysts: II. Effect of alkali additives on the reaction pathway», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 236, pp. 162–170, nov. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.05.028.
- [51] L. Li, W. Zeng, M. Song, X. Wu, G. Li, e C. Hu, «Research Progress and Reaction Mechanism of CO₂ Methanation over Ni-Based Catalysts at Low Temperature: A Review», *Catalysts*, vol. 12, n.º 2, p. 244, fev. 2022, doi: 10.3390/catal12020244.
- [52] J. Huang, X. Li, X. Wang, X. Fang, H. Wang, e X. Xu, «New insights into CO₂ methanation mechanisms on Ni/MgO catalysts by DFT calculations: Elucidating Ni and MgO roles and support effects», *J. CO₂ Util.*, vol. 33, pp. 55–63, out. 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.04.022.
- [53] X. Xu *et al.*, «Insights into CO₂ methanation mechanism on cubic ZrO₂ supported Ni catalyst via a combination of experiments and DFT calculations», *Fuel*, vol. 283, p. 118867, jan. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118867.
- [54] M. Hasan, T. Asakoshi, H. Muroyama, T. Matsui, e K. Eguchi, «CO₂ methanation mechanism over Ni/Y₂O₃: an *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopic study», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, n.º 9, pp. 5551–5558, 2021, doi: 10.1039/D0CP06257J.
- [55] T. Chwoła *et al.*, «Pilot plant initial results for the methanation process using CO₂ from amine scrubbing at the Łaziska power plant in Poland», *Fuel*, vol. 263, p. 116804, mar. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116804.
- [56] M. Stec *et al.*, «Demonstration of a post-combustion carbon capture pilot plant using amine-based solvents at the Łaziska Power Plant in Poland», *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 18, n.º 1, pp. 151–160, jan. 2016, doi: 10.1007/s10098-015-1001-2.
- [57] IRENA AND METHANOL INSTITUTE, *Innovation Outlook: Renewable Methanol*. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2021.
- [58] X. Zhang, G. Zhang, C. Song, e X. Guo, «Catalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methanol: Current Status and Future Perspective», *Front. Energy Res.*, vol. 8, p. 621119, fev. 2021, doi: 10.3389/fenrg.2020.621119.
- [59] V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff, e S. Fendt, «Power-to-liquid *via* synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review», *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, n.º 10, pp. 3207–3252, 2020, doi: 10.1039/D0EE01187H.
- [60] A. Cherevotan *et al.*, «Operando Generated Ordered Heterogeneous Catalyst for the Selective Conversion of CO₂ to Methanol», *ACS Energy Lett.*, vol. 6, n.º 2, pp. 509–516, fev. 2021, doi: 10.1021/acsenergylett.0c02614.
- [61] J. Wang, K. Sun, X. Jia, e C. Liu, «CO₂ hydrogenation to methanol over Rh/In₂O₃ catalyst», *Catal. Today*, vol. 365, pp. 341–347, abr. 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.05.020.
- [62] O. A. Ojelade *et al.*, «Optimizing Pd:Zn molar ratio in PdZn/CeO₂ for CO₂ hydrogenation to methanol», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 584, p. 117185, ago. 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.117185.

- [63] J. B. Branco, A. C. Ferreira, A. P. Gonçalves, C. O. Soares, e T. Almeida Gasche, «Synthesis of methanol using copper–f block element bimetallic oxides as catalysts and greenhouse gases (CO₂, CH₄) as feedstock», *J. Catal.*, vol. 341, pp. 24–32, set. 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2016.06.007.
- [64] T. Fujitani *et al.*, «The role of metal oxides in promoting a copper catalyst for methanol synthesis», *Catal. Lett.*, vol. 25, n.º 3–4, pp. 271–276, 1994, doi: 10.1007/BF00816307.
- [65] L. Fan, Y. Sakaiya, e K. Fujimoto, «Low-temperature methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen via formic ester», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 180, n.º 1–2, pp. L11–L13, abr. 1999, doi: 10.1016/S0926-860X(98)00345-7.
- [66] M. Zabilskiy, V. L. Sushkevich, M. A. Newton, e J. A. van Bokhoven, «Copper–Zinc Alloy-Free Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide over Cu/ZnO/Faujasite», *ACS Catal.*, vol. 10, n.º 23, pp. 14240–14244, dez. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c03661.
- [67] K. Sun *et al.*, «Hydrogenation of CO₂ to methanol over In₂O₃ catalyst», *J. CO₂ Util.*, vol. 12, pp. 1–6, dez. 2015, doi: 10.1016/j.jcou.2015.09.002.
- [68] J. Zhu, Y. Su, J. Chai, V. Muravev, N. Kosinov, e E. J. M. Hensen, «Mechanism and Nature of Active Sites for Methanol Synthesis from CO/CO₂ on Cu/CeO₂», *ACS Catal.*, vol. 10, n.º 19, pp. 11532–11544, out. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c02909.
- [69] RWE Innovation Centre, «The MefCO₂ project (Methanol fuel from CO₂)», *Synthesising methanol from captured CO₂ and excess electricity*, 2020. <https://www.rwe.com/en/research-and-development/rwe-innovation-centre/e-fuels/mefco2>
- [70] A. Bavykina *et al.*, «Turning a Methanation Co Catalyst into an In–Co Methanol Producer», *ACS Catal.*, vol. 9, n.º 8, pp. 6910–6918, ago. 2019, doi: 10.1021/acscatal.9b01638.
- [71] J. Károlyi *et al.*, «Carbon dioxide reforming of methane over Ni–In/SiO₂ catalyst without coke formation», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 58, pp. 189–201, fev. 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2017.09.024.
- [72] C. Liu, J. Ye, J. Jiang, e Y. Pan, «Progresses in the Preparation of Coke Resistant Ni-based Catalyst for Steam and CO₂ Reforming of Methane», *ChemCatChem*, vol. 3, n.º 3, pp. 529–541, mar. 2011, doi: 10.1002/cctc.201000358.
- [73] W. Liu *et al.*, «Confined Ni-In intermetallic alloy nanocatalyst with excellent coking resistance for methane dry reforming», *J. Energy Chem.*, vol. 65, pp. 34–47, fev. 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2021.05.017.
- [74] G. Keller, «Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane I. Determination of active catalysts», *J. Catal.*, vol. 73, n.º 1, pp. 9–19, jan. 1982, doi: 10.1016/0021-9517(82)90075-6.
- [75] J. Y. Lee *et al.*, «Scaled-up production of C₂ hydrocarbons by the oxidative coupling of methane over pelletized Na₂WO₄/Mn/SiO₂ catalysts: Observing hot spots for the selective process», *Fuel*, vol. 106, pp. 851–857, abr. 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2013.01.026.
- [76] M. Yildiz *et al.*, «Support material variation for the Mn O -Na₂WO₄/SiO₂ catalyst», *Catal. Today*, vol. 228, pp. 5–14, jun. 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.12.024.
- [77] A. M. Arinaga, M. C. Ziegelski, e T. J. Marks, «Alternative Oxidants for the Catalytic Oxidative Coupling of Methane», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 60, n.º 19, pp. 10502–10515, mai. 2021, doi: 10.1002/anie.202012862.

- [78] Istadi e N. A. S. Amin, «Synergistic effect of catalyst basicity and reducibility on performance of ternary CeO₂-based catalyst for CO₂ OCM to C₂ hydrocarbons», *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 259, n.º 1–2, pp. 61–66, nov. 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2006.06.003.
- [79] Y. He, B. Yang, e G. Cheng, «On the oxidative coupling of methane with carbon dioxide over CeO₂/ZnO nanocatalysts», *Catal. Today*, vol. 98, n.º 4, pp. 595–600, dez. 2004, doi: 10.1016/j.cattod.2004.09.014.
- [80] K. Langfeld *et al.*, «Comparison of oxidizing agents for the oxidative coupling of methane over state-of-the-art catalysts», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 417–418, pp. 145–152, fev. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2011.12.035.
- [81] J. Peischl *et al.*, «Quantifying Methane and Ethane Emissions to the Atmosphere From Central and Western U.S. Oil and Natural Gas Production Regions», *J. Geophys. Res. Atmospheres*, jul. 2018, doi: 10.1029/2018JD028622.
- [82] S. Seifzadeh Haghighi, M. R. Rahimpour, S. Raeissi, e O. Dehghani, «Investigation of ethylene production in naphtha thermal cracking plant in presence of steam and carbon dioxide», *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 1158–1167, jul. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.05.048.
- [83] J. V. F. Moreira, «Steam Cracking: Kinetics and Feed Characterisation». IST, 2015. [Em linha]. Disponível em: Corpus ID: 109927221
- [84] M. N. Rosli e N. Aziz, «Simulation of ethane steam cracking with severity evaluation», *IOP Conf Ser. Mater. Sci. Eng.* 162 2017 012017, 2016, doi: 10.1088/1757-899X/162/1/012017.
- [85] T. Ren, M. Patel, e K. Block, «Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs», *Energy*, 2008, doi: 10.1016/j.energy.2008.01.002.
- [86] Y. Li *et al.*, «Porous Silica Coated Ceria as a Switch in Tandem Oxidative Dehydrogenation and Dry Reforming of Ethane with CO₂», *ChemCatChem*, vol. 13, n.º 15, pp. 3501–3509, ago. 2021, doi: 10.1002/cctc.202100364.
- [87] C. A. Gärtner, A. C. van Veen, e J. A. Lercher, «Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects», *ChemCatChem*, vol. 5, n.º 11, pp. 3196–3217, nov. 2013, doi: 10.1002/cctc.201200966.
- [88] J. M. López Nieto e B. Solsona, «5 - Gas phase heterogeneous partial oxidation reactions», *Elsevier*, pp. 211–286, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811631-9.00005-3>.
- [89] S. Najari *et al.*, «Oxidative dehydrogenation of ethane: catalytic and mechanistic aspects and future trends», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 50, n.º 7, pp. 4564–4605, 2021, doi: 10.1039/D0CS01518K.
- [90] P. Mora-Briseño, G. Jiménez-García, C.-O. Castillo-Araiza, H. González-Rodríguez, R. Huirache-Acuña, e R. Maya-Yescas, «Mars van Krevelen Mechanism for the Selective Partial Oxidation of Ethane», *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 17, n.º 7, jul. 2019, doi: 10.1515/ijcre-2018-0085.
- [91] J. C. Védrine e I. Fechete, «Heterogeneous partial oxidation catalysis on metal oxides», *Comptes Rendus Chim.*, vol. 19, n.º 10, pp. 1203–1225, out. 2016, doi: 10.1016/j.crci.2015.09.021.
- [92] A. Alamdari, R. Karimzadeh, e S. Abbaszadeh, «Present state of the art of and outlook on oxidative dehydrogenation of ethane: catalysts and mechanisms», *Rev. Chem. Eng.*, vol. 37, n.º 4, pp. 481–532, mai. 2021, doi: 10.1515/revce-2017-0109.

- [93] S. A. Theofanidis, C. Loizidis, E. Heracleous, e A. A. Lemonidou, «CO₂-oxidative ethane dehydrogenation over highly efficient carbon-resistant Fe-catalysts», *J. Catal.*, vol. 388, pp. 52–65, ago. 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.05.004.
- [94] M. Numan *et al.*, «Oxidative Dehydrogenation of Ethane with CO₂ as a Soft Oxidant over a PtCe Bimetallic Catalyst», *ACS Catal.*, vol. 11, n.º 15, pp. 9221–9232, ago. 2021, doi: 10.1021/acscatal.1c01156.
- [95] Z. Yang, Y. Lan, Y. Yan, M. Guo, e L. Zhang, «Activation Pathway of C-H and C–C Bonds of Ethane by Pd Atom with CO₂ as a Soft Oxidant», *ChemistrySelect*, vol. 4, n.º 33, pp. 9608–9617, set. 2019, doi: 10.1002/slct.201902177.
- [96] M. Myint, B. Yan, J. Wan, S. Zhao, e J. G. Chen, «Reforming and oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ as a soft oxidant over bimetallic catalysts», *J. Catal.*, vol. 343, pp. 168–177, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2016.02.004.
- [97] S. Kattel, C. G. Jingguang, e L. Ping, «Mechanistic Study of Dry Reforming of Ethane by CO₂ on a Bimetallic PtNi(111) Model Surface», *Catalysis Science & Technology*, 2018.
- [98] Y. Zhang, Suresh Kumar Megarajan, X. Xu, J. Lu, e H. Jiang, «Catalytic Abatement of Nitrous Oxide Coupled with Ethane Oxydehydrogenation over Mesoporous Cr/Al₂O₃ Catalyst», *Catalysts*, vol. 7, n.º 5, p. 137, mai. 2017, doi: 10.3390/catal7050137.
- [99] O. Ovsitser e E. V. Kondratenko, «Similarity and differences in the oxidative dehydrogenation of C₂–C₄ alkanes over nano-sized VO_x species using N₂O and O₂», *Catal. Today*, vol. 142, n.º 3–4, pp. 138–142, abr. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2008.09.012.
- [100] M. P. Woods, B. Mirkelamoglu, e U. S. Ozkan, «Oxygen and Nitrous Oxide as Oxidants: Implications for Ethane Oxidative Dehydrogenation over Silica–Titania-Supported Molybdenum», *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n.º 23, pp. 10112–10119, jun. 2009, doi: 10.1021/jp810664u.
- [101] V. Cortés Corberán, «Nanostructured Oxide Catalysts for Oxidative Activation of Alkanes», *Top. Catal.*, vol. 52, n.º 8, pp. 962–969, jul. 2009, doi: 10.1007/s11244-009-9246-9.
- [102] J. Le Bars, A. Auroux, M. Forissier, e J. C. Vedrine, «Active Sites of V₂O₅/γ-Al₂O₃ Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Ethane», *J. Catal.*, vol. 162, n.º 2, pp. 250–259, set. 1996, doi: 10.1006/jcat.1996.0282.
- [103] C. Wang *et al.*, «Main-Group Catalysts with Atomically Dispersed In Sites for Highly Efficient Oxidative Dehydrogenation», *J. Am. Chem. Soc.*, p. jacs.2c04926, ago. 2022, doi: 10.1021/jacs.2c04926.
- [104] O. N. Krasnobaeva *et al.*, «Indium-containing catalysts for oxidative dehydrogenation of organic compounds», *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 59, n.º 7, pp. 693–698, jul. 2014, doi: 10.1134/S0036023614070109.
- [105] K.-I. Nakamura, T. Miyake, T. Konishi, e T. Suzuki, «Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over NiO loaded on high surface area MgO», *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 260, n.º 1–2, pp. 144–151, dez. 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2006.06.058.
- [106] F. Rahmani, M. Haghighi, e B. Mohammadkhani, «Enhanced dispersion of Cr nanoparticles over nanostructured ZrO₂-doped ZSM-5 used in CO₂-oxydehydrogenation of ethane», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 242, pp. 34–49, abr. 2017, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.01.012.

- [107] V. A. Kondratenko, T. Hahn, e E. V. Kondratenko, «Catalytic Abatement of Nitrous Oxide Coupled with Functionalization of C₁–C₃ Alkanes», *ChemCatChem*, vol. 4, n.º 3, pp. 408–414, mar. 2012, doi: 10.1002/cctc.201100314.
- [108] X. Shi, S. Ji, e K. Wang, «Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene with Carbon dioxide over Cr–Ce/SBA-15 Catalysts», *Catal. Lett.*, vol. 125, n.º 3–4, pp. 331–339, out. 2008, doi: 10.1007/s10562-008-9569-3.
- [109] C. A. Gärtner, A. C. van Veen, e J. A. Lercher, «Oxidative Dehydrogenation of Ethane on Dynamically Rearranging Supported Chloride Catalysts», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n.º 36, pp. 12691–12701, set. 2014, doi: 10.1021/ja505411s.
- [110] S. Deng, H. Li, S. Li, e Y. Zhang, «Activity and characterization of modified Cr₂O₃/ZrO₂ nano-composite catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene with CO₂», *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 268, n.º 1–2, pp. 169–175, mai. 2007, doi: 10.1016/j.molcata.2006.12.033.
- [111] R. Koirala, O. V. Safonova, S. E. Pratsinis, e A. Baiker, «Effect of cobalt loading on structure and catalytic behavior of CoO_x/SiO₂ in CO₂-assisted dehydrogenation of ethane», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 552, pp. 77–85, fev. 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2017.12.025.
- [112] Z. Skoufa, E. Heracleous, e A. A. Lemonidou, «Investigation of engineering aspects in ethane ODH over highly selective Ni_{0.85}Nb_{0.15}O_x catalyst», *Chem. Eng. Sci.*, vol. 84, pp. 48–56, dez. 2012, doi: 10.1016/j.ces.2012.08.007.
- [113] H. Zhu, H. Dong, P. Laveille, Y. Saih, V. Caps, e J.-M. Basset, «Metal oxides modified NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene», *Catal. Today*, vol. 228, pp. 58–64, jun. 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.11.061.
- [114] R. Koirala, R. Buechel, F. Krumeich, S. E. Pratsinis, e A. Baiker, «Oxidative Dehydrogenation of Ethane with CO₂ over Flame-Made Ga-Loaded TiO₂», *ACS Catal.*, vol. 5, n.º 2, pp. 690–702, fev. 2015, doi: 10.1021/cs500685d.
- [115] Y. Zhou *et al.*, «Improving the selectivity of Ni-Al mixed oxides with isolated oxygen species for oxidative dehydrogenation of ethane with nitrous oxide», *J. Catal.*, vol. 377, pp. 438–448, set. 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.07.050.
- [116] B. Solsona *et al.*, «Molybdenum–vanadium supported on mesoporous alumina catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane», *Catal. Today*, vol. 117, n.º 1–3, pp. 228–233, set. 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.05.025.
- [117] K. Nakagawa, C. Kajita, N. Ikenaga, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, e T. Suzuki, «Dehydrogenation of light alkanes over oxidized diamond-supported catalysts in the presence of carbon dioxide», *Catal. Today*, vol. 84, n.º 3–4, pp. 149–157, set. 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00268-2.
- [118] K.-I. Aika, M. Isobe, K. Kido, T. Moriyama, e T. Onishi, «Kinetics and mechanism of oxidative dehydrogenation of ethane and small alkanes with nitrous oxide over cobalt-doped magnesium oxide», *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 83, n.º 10, p. 3139, 1987, doi: 10.1039/f19878303139.

- [119] Y. Cheng, T. Lei, C. Miao, W. Hua, Y. Yue, e Z. Gao, «Ga₂O₃/NaZSM-5 for C₂H₆ dehydrogenation in the presence of CO₂: Conjugated effect of silanol», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 268, pp. 235–242, set. 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2018.04.041.
- [120] M. D. Porosoff *et al.*, «Identifying Different Types of Catalysts for CO₂ Reduction by Ethane through Dry Reforming and Oxidative Dehydrogenation», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, n.º 51, pp. 15501–15505, dez. 2015, doi: 10.1002/anie.201508128.
- [121] D. M. Bezerra e E. M. Assaf, «Influence of the preparation method on the structural properties of mixed metal oxides», *Sci. Technol. Mater.*, vol. 30, n.º 3, pp. 166–173, set. 2018, doi: 10.1016/j.stmat.2018.07.001.
- [122] J. B. Branco, A. C. Ferreira, F. Vieira, e J. F. Martinho, «Cerium-Based Bimetallic Oxides as Catalysts for the Methanation of CO₂: Influence of the Preparation Method», *Energy Fuels*, vol. 35, n.º 8, pp. 6725–6737, abr. 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c00030.
- [123] A. M. Helmenstine, «Le Chatelier's Principle Definition», *ThoughtCo*, 2019. <https://www.thoughtco.com/definition-of-le-chateliers-principle>
- [124] J. Gao *et al.*, «A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas», *RSC Adv.*, vol. 2, n.º 6, p. 2358, 2012, doi: 10.1039/c2ra00632d.
- [125] J. A. Dumesic, G. W. Huber, e M. Boudart, «Principles of Heterogeneous Catalysis», em *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, p. hetcat0001. doi: 10.1002/9783527610044.hetcat0001.
- [126] F. V. Caldas, R. R. Silva, e A. A. Rocha, «MODELAGEM DE PROBLEMAS DE REAÇÃO EM CATALISADORES POROSOS SUJEITOS À LIMITAÇÃO DIFUSIONAL INTERNA DE CALOR E MASSA UTILIZANDO UM AMBIENTE COMPUTACIONAL INTERATIVO DESENVOLVIDO EM MAPLE», *Engvista*, vol. 1, n.º 2, pp. 117–126, 2009.
- [127] A. Ekstrom, R. Regtop, e S. Bhargava, «Effect of pressure on the oxidative coupling reaction of methane», *Appl. Catal.*, vol. 62, n.º 1, pp. 253–269, jun. 1990, doi: 10.1016/S0166-9834(00)82250-2.
- [128] C.-Y. Chou e R. F. Lobo, «Direct conversion of CO₂ into methanol over promoted indium oxide-based catalysts», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 583, p. 117144, ago. 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.117144.
- [129] S. Dey e G. C. Dhal, «Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations», *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 3, pp. 6–24, 2020, doi: 10.1016/j.mset.2019.09.003.
- [130] G. Lee, I. Kim, I. Yang, J.-M. Ha, H. B. Na, e J. C. Jung, «Effects of the preparation method on the crystallinity and catalytic activity of LaAlO₃ perovskites for oxidative coupling of methane», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 429, pp. 55–61, jan. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.08.092.
- [131] H. Wu, W. Pan, D. Lin, e H. Li, «Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications», *J. Adv. Ceram.*, vol. 1, n.º 1, pp. 2–23, mar. 2012, doi: 10.1007/s40145-012-0002-4.
- [132] A. Kumar *et al.*, «Aerogels and metal–organic frameworks for environmental remediation and energy production», *Environ. Chem. Lett.*, vol. 16, n.º 3, pp. 797–820, set. 2018, doi: 10.1007/s10311-018-0723-x.
- [133] Y. Tao e P. Pescarmona, «Nanostructured Oxides Synthesised via scCO₂-Assisted Sol-Gel Methods and Their Application in Catalysis», *Catalysts*, vol. 8, n.º 5, p. 212, mai. 2018, doi: 10.3390/catal8050212.

- [134] Y. Bang, J. G. Seo, M. H. Youn, e I. K. Song, «Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous Ni-Al 2 O 3 aerogel catalyst prepared by a single-step epoxide-driven sol-gel method», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, n.º 2, pp. 1436–1443, jan. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.10.008.
- [135] A. E. Gash, T. M. Tillotson, J. H. Satcher, J. F. Poco, L. W. Hrubesh, e R. L. Simpson, «Use of Epoxides in the Sol–Gel Synthesis of Porous Iron(III) Oxide Monoliths from Fe(III) Salts», *Chem. Mater.*, vol. 13, n.º 3, pp. 999–1007, mar. 2001, doi: 10.1021/cm0007611.
- [136] U. Rashid, S. Soltani, S. I. Al-Resayes, e I. A. Nehdi, «Metal oxide catalysts for biodiesel production», em *Metal Oxides in Energy Technologies*, Elsevier, 2018, pp. 303–319. doi: 10.1016/B978-0-12-811167-3.00011-0.
- [137] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriştioiu, e H. Y. Aboul-Enein, «X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications», *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 45, n.º 4, pp. 289–299, out. 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [138] P. Gómez-Esteban, «Premios Nobel - Física 1915 (William Henry Bragg y William Lawrence Bragg)», *El Tamiz*, 2013. <https://eltamiz.com/2013/09/04/premios-nobel-fisica-1915-william-henry-bragg-y-william-lawrence-bragg/>
- [139] S. Swapp, «Scanning Electron Microscopy (SEM)», *Geochemical Instrumentation and Analysis*, 2017. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- [140] Y. Yan, «Tribology and tribo-corrosion testing and analysis of metallic biomaterials», em *Metals for Biomedical Devices*, Elsevier, 2010, pp. 178–201. doi: 10.1533/9781845699246.2.178.
- [141] «ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY (EDS)», *MEE, Materials Evaluation and Engineering*. <https://www.mee-inc.com/laboratory-expertise/energy-dispersive-x-ray-spectroscopy-eds/>
- [142] W. J. Wolfgang, «Chemical analysis techniques for failure analysis», em *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries*, Elsevier, 2016, pp. 279–307. doi: 10.1016/B978-0-12-800950-5.00014-4.
- [143] J. Bedia, J. M. Rosas, D. Vera, J. Rodríguez-Mirasol, e T. Cordero, «Isopropanol decomposition on carbon based acid and basic catalysts», *Catal. Today*, vol. 158, n.º 1–2, pp. 89–96, dez. 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2010.04.043.
- [144] H. Zhu, «Pd/CeO₂?TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H₂ and CO as reducing agents», *J. Catal.*, vol. 225, n.º 2, pp. 267–277, jul. 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2004.04.006.
- [145] T. Ukawa, K. Nishide, e Y. Inada, «XAFS Analysis on Reduction Process of Cerium Oxide», 2018.
- [146] A. C. Ferreira e J. B. Branco, «Methanation of CO₂ over nanostructured nickel-4f block element bimetallic oxides», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, n.º 13, pp. 6505–6513, mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.160.
- [147] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, e N. Honda, «Dehydration of diols catalyzed by CeO₂», *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 221, n.º 1–2, pp. 177–183, nov. 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2004.07.004.
- [148] Atomistic Simulation Group in the Materials Department of Imperial College, «Database of Ionic Radii». <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>

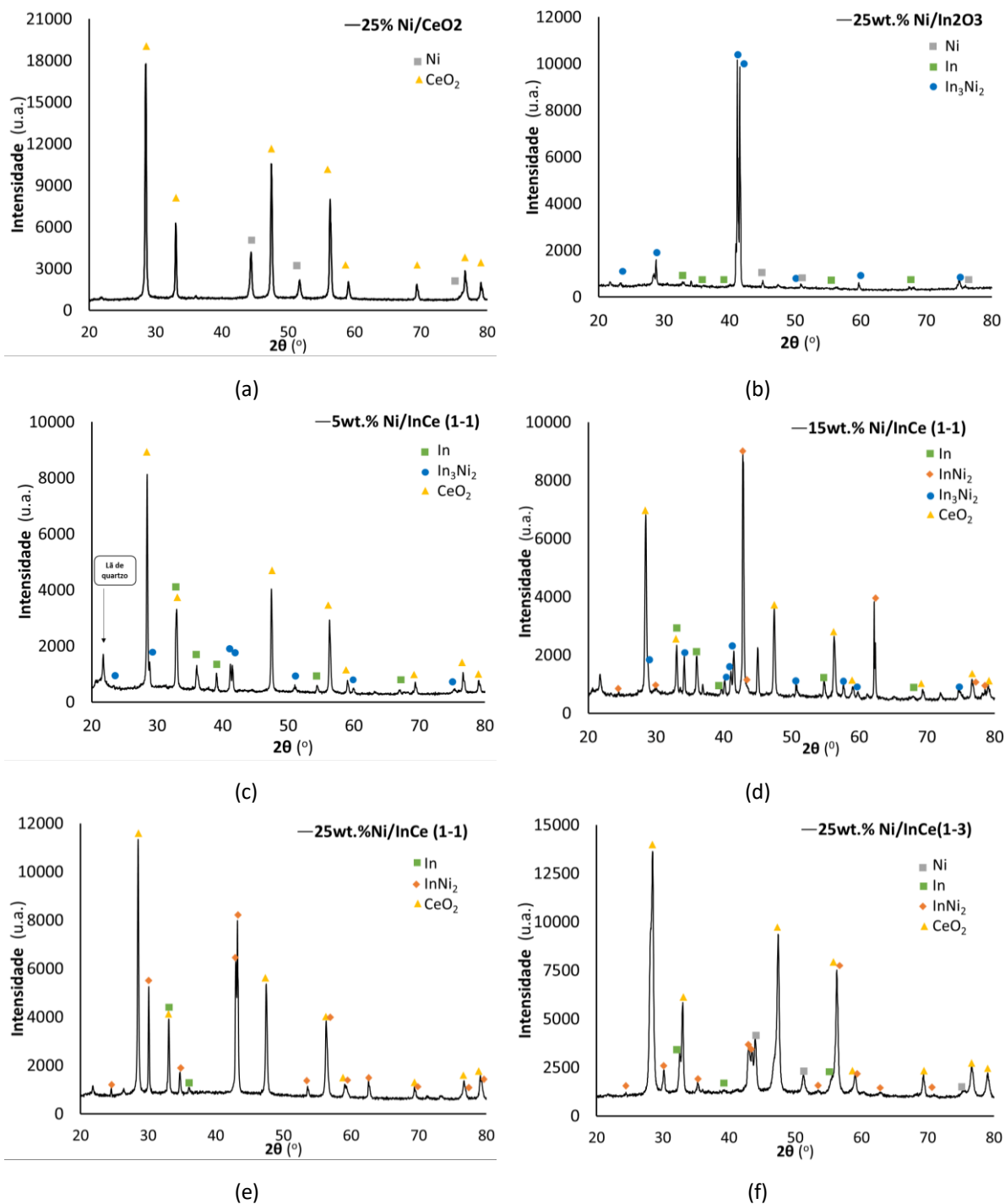
- [149] «Indium: the essentials». <https://webelements.com/indium/>
- [150] J. Guo, Z. Wang, J. Li, e Z. Wang, «In–Ni Intermetallic Compounds Derived from Layered Double Hydroxides as Efficient Catalysts toward the Reverse Water Gas Shift Reaction», *ACS Catal.*, vol. 12, n.º 7, pp. 4026–4036, abr. 2022, doi: 10.1021/acscatal.2c00671.
- [151] M. Krnel *et al.*, «Anisotropic Electrical, Magnetic, and Thermal Properties of In₃Ni₂ Intermetallic Catalyst», *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 646, n.º 14, pp. 1099–1104, jul. 2020, doi: 10.1002/zaac.202000035.
- [152] J. Zhu *et al.*, «Ni–In Synergy in CO₂ Hydrogenation to Methanol», *ACS Catal.*, vol. 11, n.º 18, pp. 11371–11384, set. 2021, doi: 10.1021/acscatal.1c03170.
- [153] P. Ebrahimi, A. Kumar, e M. Khraisheh, «A Review of CeO₂ Supported Catalysts for CO₂ Reduction to CO through the Reverse Water Gas Shift Reaction», *Catalysts*, vol. 12, n.º 10, p. 1101, set. 2022, doi: 10.3390/catal12101101.
- [154] L. Wang, H. Liu, Y. Liu, Y. Chen, e S. Yang, «Influence of preparation method on performance of Ni–CeO₂ catalysts for reverse water-gas shift reaction», *J. Rare Earths*, vol. 31, n.º 6, pp. 559–564, jun. 2013, doi: 10.1016/S1002-0721(12)60320-2.
- [155] W. Wang, Y. Zhang, Z. Wang, J. Yan, Q. Ge, e C. Liu, «Reverse water gas shift over In₂O₃–CeO₂ catalysts», *Catal. Today*, vol. 259, pp. 402–408, jan. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.04.032.
- [156] L. M. Kustov e A. L. Tarasov, «Hydrogenation of carbon dioxide: a comparison of different types of active catalysts», *Mendeleev Commun.*, vol. 24, n.º 6, pp. 349–350, nov. 2014, doi: 10.1016/j.mencom.2014.11.012.
- [157] T. Komatsu e T. Uezono, «CO₂ Reforming of Methane on Ni- and Co-based Intermetallic Compound Catalysts», *J. Jpn. Pet. Inst.*, vol. 48, n.º 2, pp. 76–83, 2005, doi: 10.1627/jpi.48.76.
- [158] M. S. Frei *et al.*, «Nanostructure of nickel-promoted indium oxide catalysts drives selectivity in CO₂ hydrogenation», *Nat. Commun.*, vol. 12, n.º 1, p. 1960, dez. 2021, doi: 10.1038/s41467-021-22224-x.
- [159] L. Smoláková, L. Čapek, Š. Botková, F. Kovanda, R. Bulánek, e M. Pouzar, «Activity of the Ni–Al Mixed Oxides Prepared from Hydrotalcite-Like Precursors in the Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane», *Top. Catal.*, vol. 54, n.º 16–18, pp. 1151–1162, nov. 2011, doi: 10.1007/s11244-011-9737-3.
- [160] J. S. Valente *et al.*, «Controlling the redox properties of nickel in NiO/ZrO₂ catalysts synthesized by sol–gel», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, n.º 16, pp. 4070–4082, 2018, doi: 10.1039/C8CY01259H.
- [161] S. A. Watzele, B. Garlyyev, E. Gubanova, e A. S. Bandarenka, «Structure-reactivity relations in electrocatalysis», em *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2021, p. B9780128231449000000. doi: 10.1016/B978-0-12-823144-9.00021-2.
- [162] «FactSage 8.2 - List of Stored Phase Diagrams». https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PD.htm
- [163] K.-W. Park e W.-J. Cho, «High-Performance IGZO Nanowire-Based Field-Effect Transistors with Random-Network Channels by Electrospun PVP Nanofiber Template Transfer», *Polymers*, vol. 14, n.º 3, p. 651, fev. 2022, doi: 10.3390/polym14030651.
- [164] W. Zheng *et al.*, «A highly sensitive and fast-responding sensor based on electrospun In₂O₃ nanofibers», *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 142, n.º 1, pp. 61–65, out. 2009, doi: 10.1016/j.snb.2009.07.031.

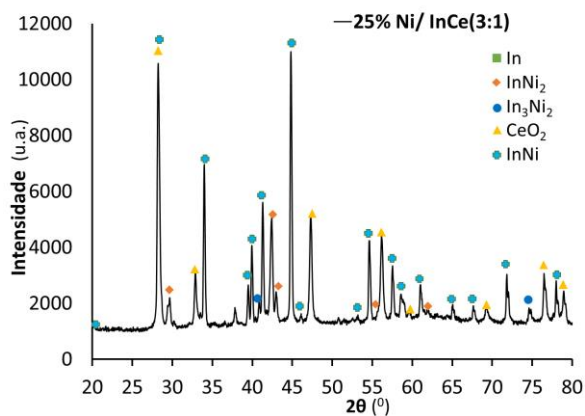
6. Anexos

A. Difração de raios-x

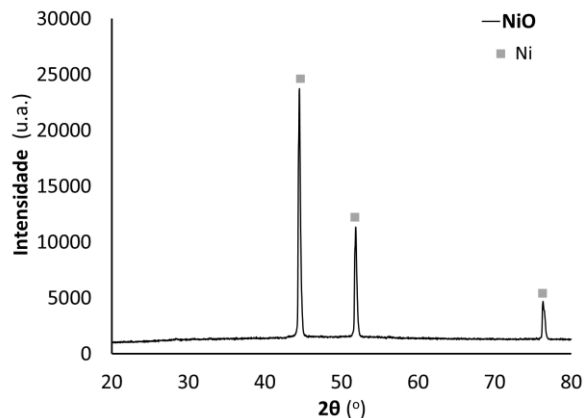
Após H₂-TPR

A Figura 51 apresenta os difractogramas de raios-x dos catalisadores de níquel suportados, após a análise de H₂-TPR, em maior detalhe. Estes foram analisados no capítulo 3.1.1.2.





(g)

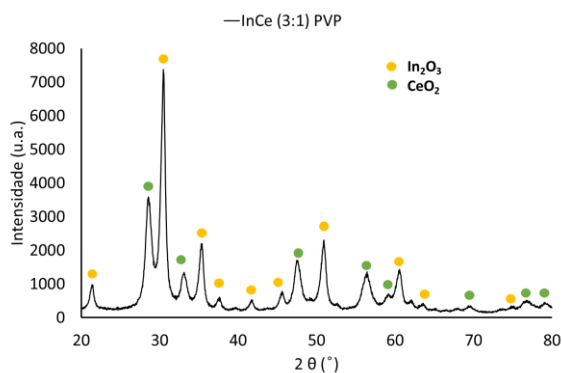


(h)

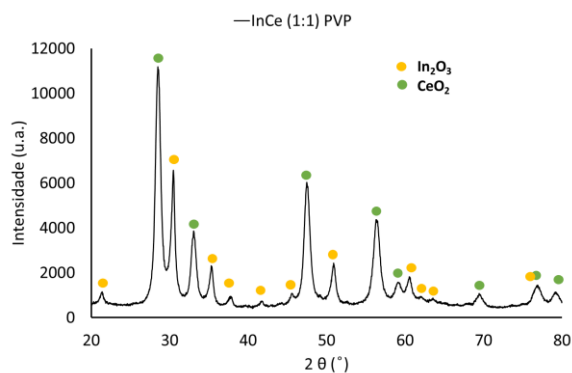
Figura 51 - Difractogramas de raios-X dos H_2 -TPR dos catalisadores de níquel suportados em InCe, CeO_2 e In_2O_3 , em maior detalhe.

Após reação: Hidrogenação do CO_2

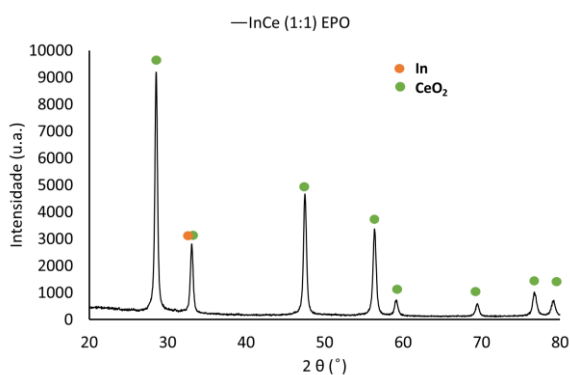
A Figura 52 apresenta os difractogramas de raios-x após reação: Hidrogenação do CO_2



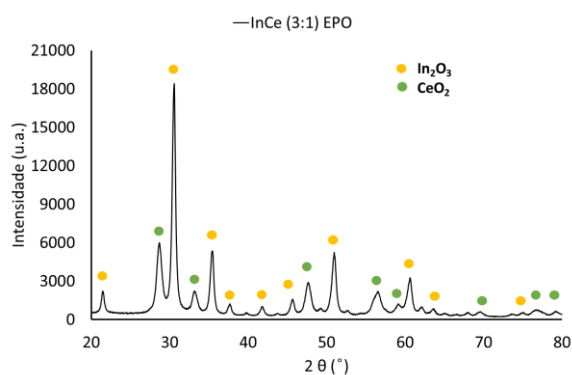
(a)



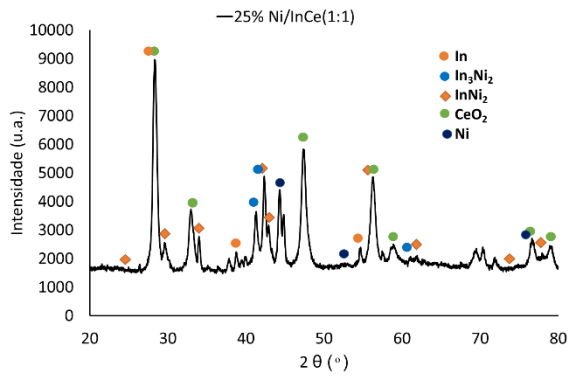
(b)



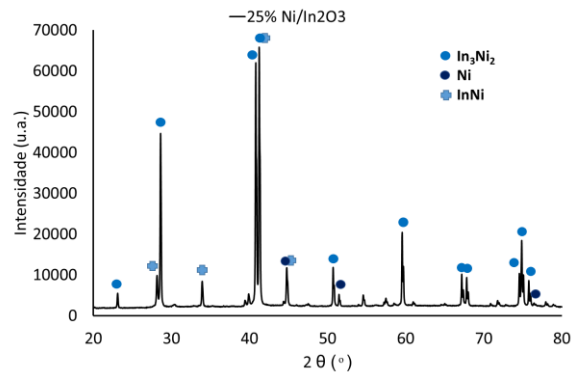
(c)



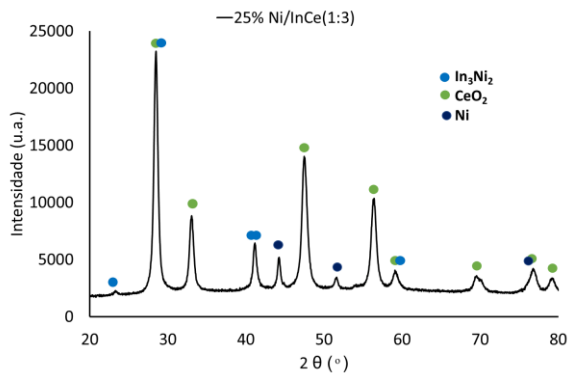
(d)



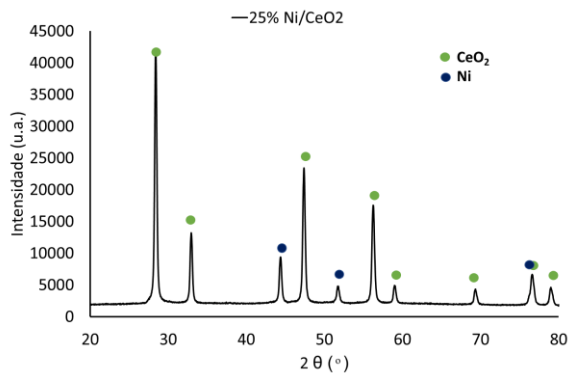
(e)



(f)



(g)

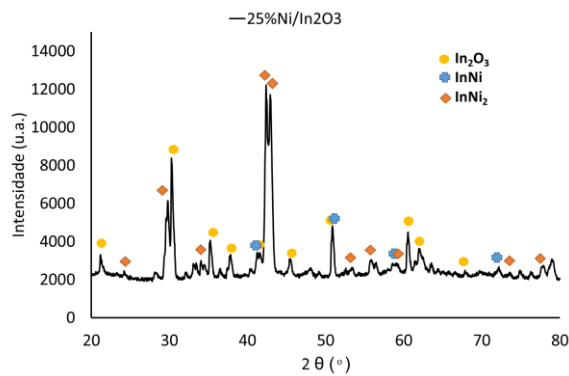


(h)

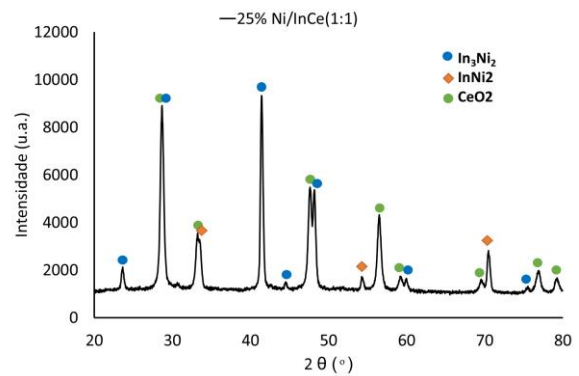
Figura 52- Difractogramas de raios-X após reação dos catalisadores testados na hidrogenação do CO₂, em maior detalhe.

Após reação: OCM

As Figuras 53, 54 e 55 apresentam os difractogramas de raios-x após OCM com diferentes oxidantes.



(a)



(b)

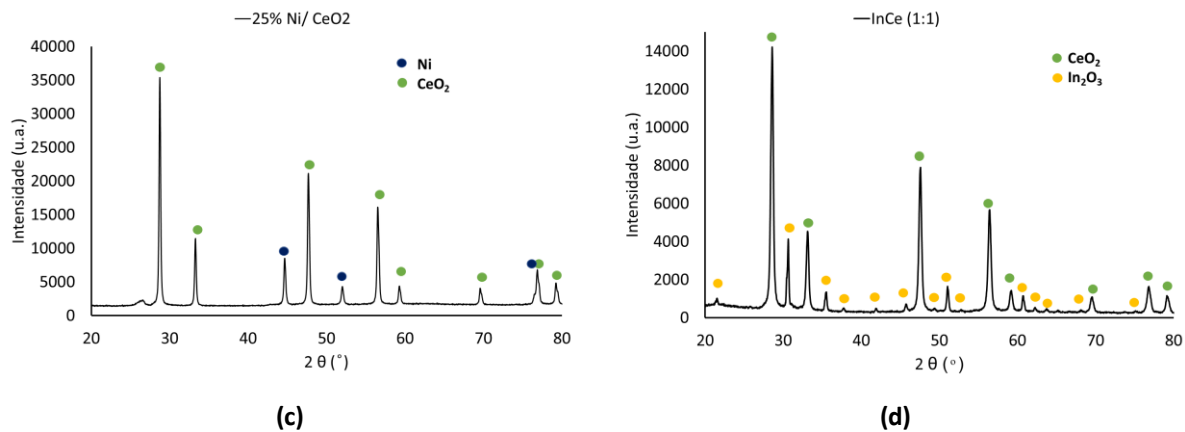


Figura 53 - Difractogramas de raios-X após reação dos catalisadores testados na OCM com CO₂, em maior detalhe.

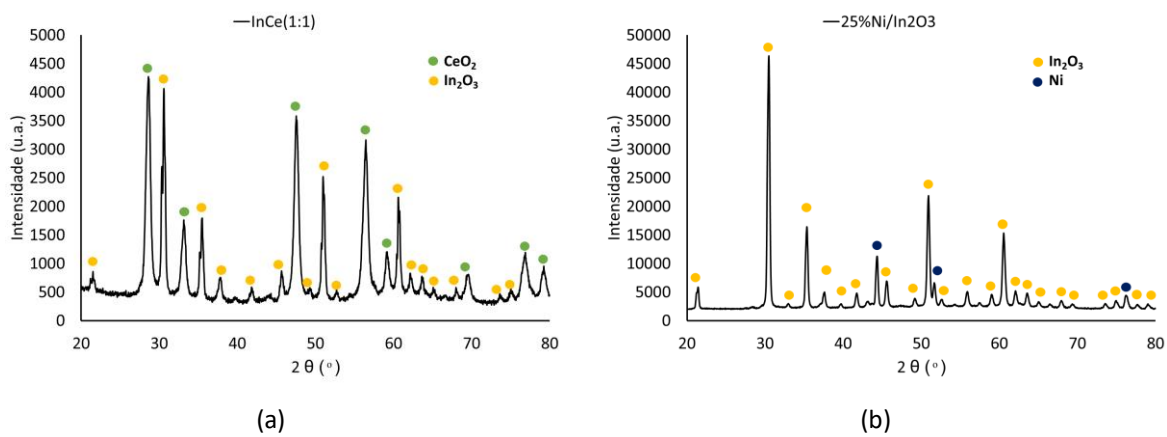


Figura 54- Difractogramas de raios-X após reação dos catalisadores testados na OCM com N₂O, em maior detalhe.

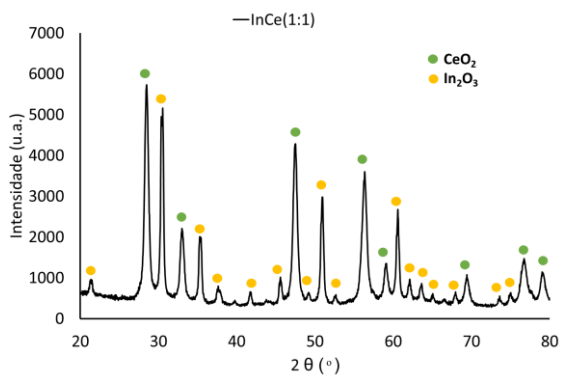


Figura 55- Difractograma de raios-X após reação do catalisadore testado na OCM com O₂, em maior detalhe.

Após reação: Desidrogenação de etano com N₂O

A Figura 56 e 57 apresentam os difractogramas de raios-x de após reação dos catalisadores testados na reação de desidrogenação de etano usando N₂O como oxidante.

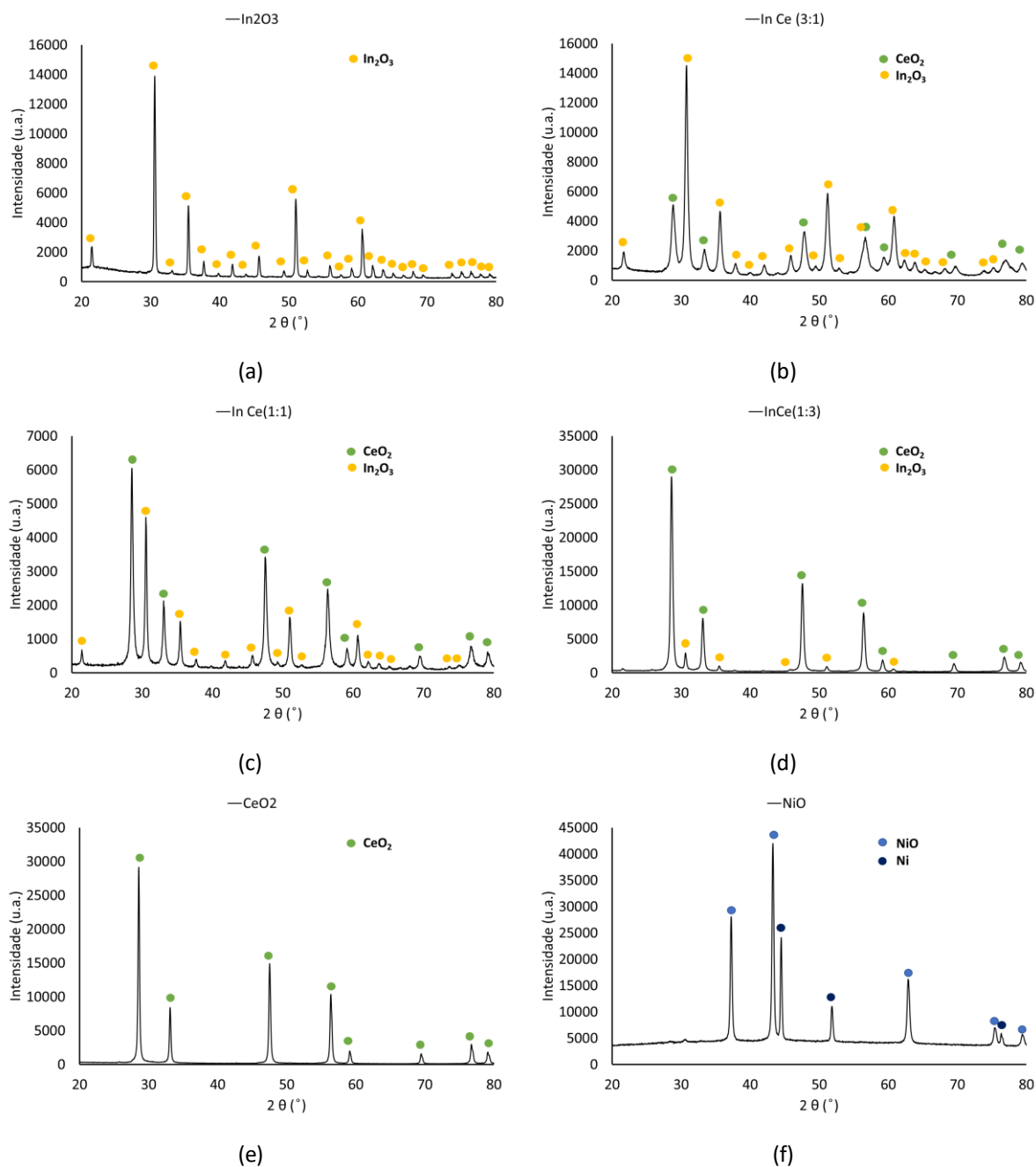


Figura 56 - Diffractogramas de raios-X após reação dos catalisadores testados na desidrogenação de etano com N₂O, em maior detalhe.

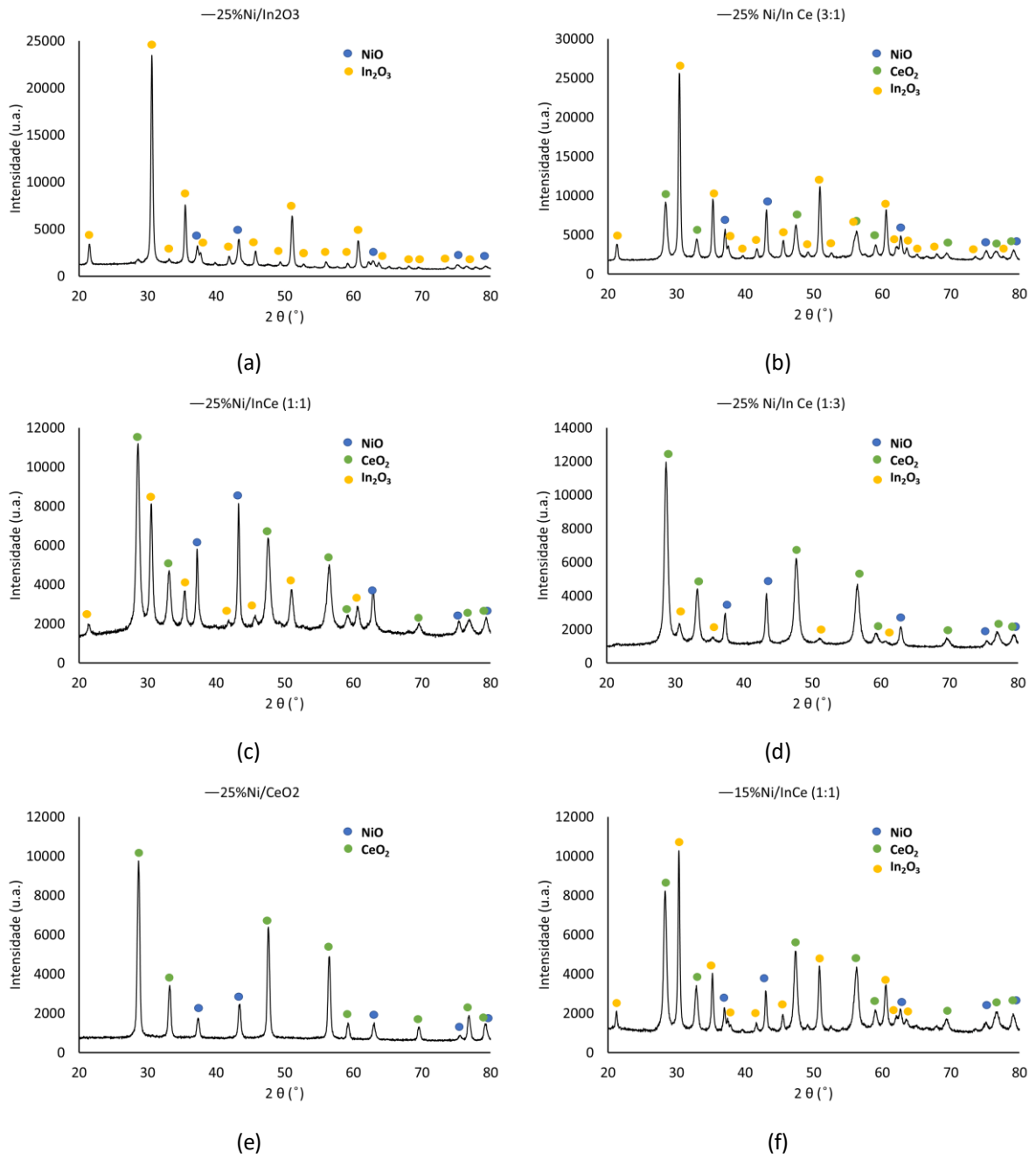


Figura 57 -Difratogramas de raios-X após reação dos catalisadores sintetizados pelo método de impregnação, testados na desidrogenação de etano com N₂O, em maior detalhe.

B. Diagrama de fases

A Figura 58 e 59 apresentam os diagramas de fase para CeIn e InNi, respetivamente. Através destes gráficos é possível aferir os compostos intermetálicos formados, dependendo da quantidade de cada metal.

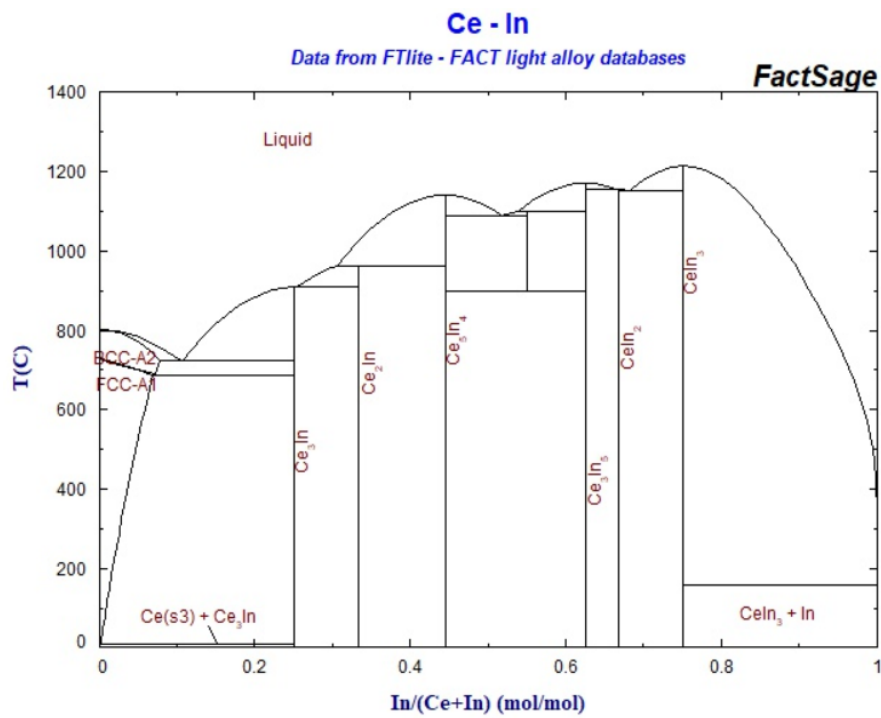


Figura 58 - Diagrama de fases Ce-In. [162]

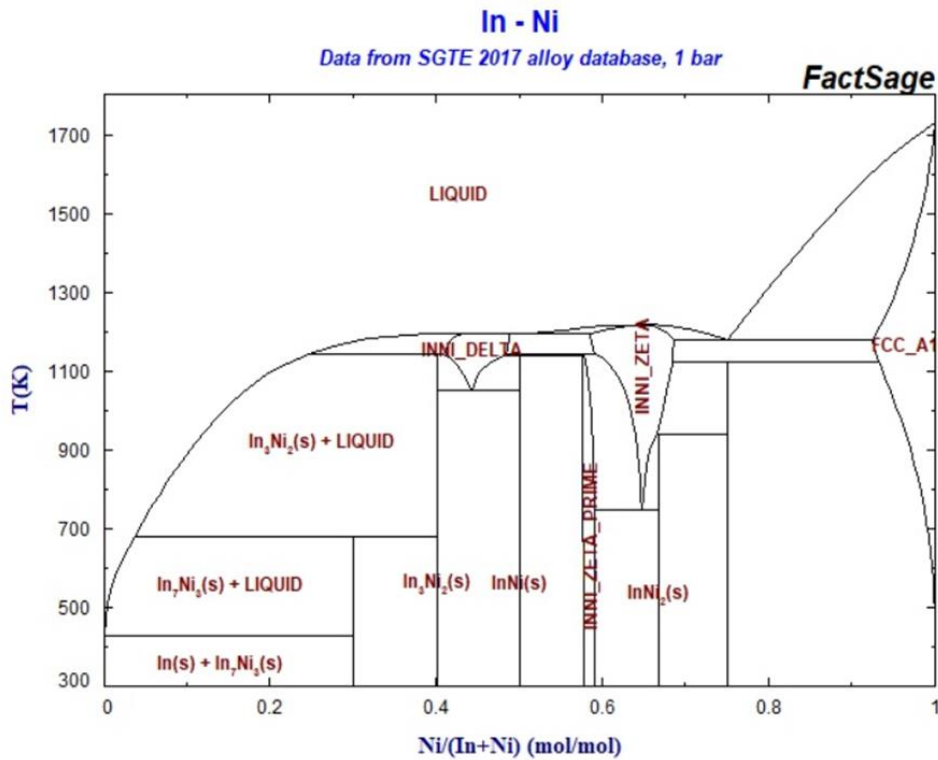


Figura 59 - Diagrama de fases In-Ni. [162]

C. Imagens SEM dos catalisadores sintetizados

A análise SEM/EDS das fibras bimetálicas sintetizadas após calcinação a 800 °C, Figura 29, mostram algumas fibras quebradiças e a quantificação de EDS apresenta valores de %In inferiores aos esperados, o que pode ser devido a problemas de solubilização do nitrato de índio. Deste modo, foi testada a produção das fibras InCe (1:1) com a solubilização em DMF, usado nalguns casos da literatura [163], [164]. Assim, a 12 mL de solução de eletrofição InCe(1:1) já produzida, adicionaram-se 12 mL de DMF e ajustou-se a quantidade de PVP e de metais. A Figura 60 apresenta a análise SEM das novas fibras testadas. Antes da calcinação são observadas fibras mais finas com o aparecimento de gotas de solução que pressupõem a formação inacabada das fibras. Após calcinação a 650 °C, menor temperatura de calcinação para reduzir as quebras das fibras, não existem fibras bem definidas, uma vez que antes da calcinação a estrutura não estava bem formada e foi destruída durante o processo de calcinação. Posto isto, a produção de fibras com adição de DMF como solvente foi abandonada.

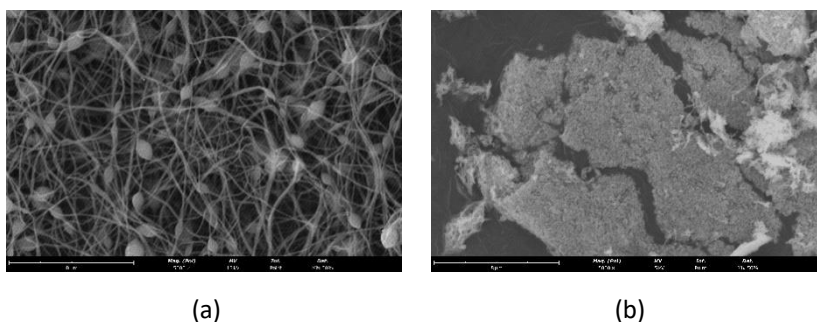


Figura 60 - Imagens SEM fibras InCe (1:1) com solvente DMF, calcinadas a 650 °C.

D. Resultados catalíticos

Desidrogenação do etano com outros oxidantes

A Figura 61 apresenta os resultados obtidos para a desidrogenação do etano usando CO_2 como oxidante. É também apresentada a curva obtida para o branco realizado nas mesmas condições, mas sem catalisador. É possível observar que a termodinâmica da reação representada pela curva do branco, tem grande influência na conversão do etano, principalmente para as temperaturas $\geq 650^\circ\text{C}$. Os catalisadores menos afetados são o óxido de índio puro e os catalisadores com maior teor de índio. No entanto, os resultados obtidos mostram que quer o CO_2 , quer o O_2 (Figura 62) não são os oxidantes mais adequados para desidrogenação oxidativa do etano, e como explicado no capítulo 3, seção 3.2.2.2. o N_2O apresenta rendimentos superiores.

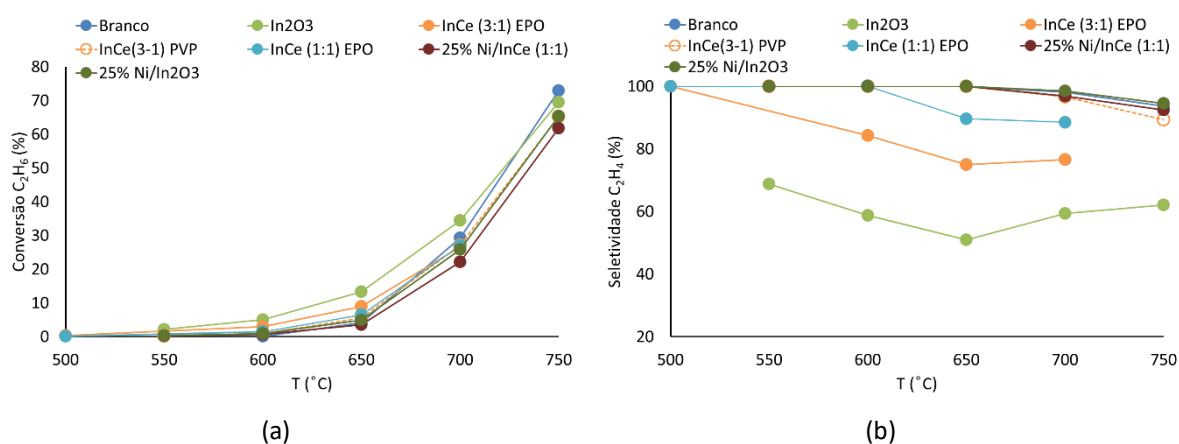


Figura 61 – Resultados catalíticos da desidrogenação do etano com CO_2 como oxidante. $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6=10$, $\text{GHSV}=7500 \text{ mL C}_2\text{H}_6/\text{g}_{\text{cat.}}\text{h}$.

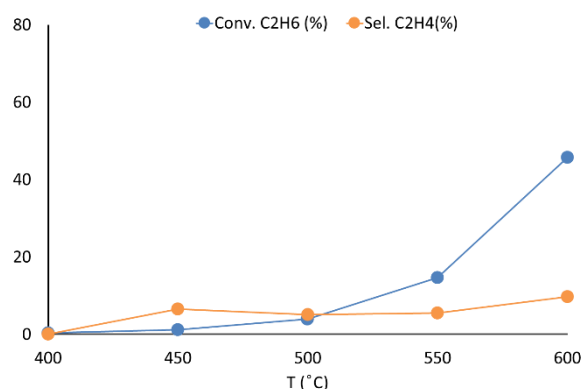


Figura 62 - Resultados catalíticos da desidrogenação do etano com O_2 como oxidante, para o aerogel $\text{InCe}(1:1)$. $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6=10$, $\text{GHSV}=7500 \text{ mL C}_2\text{H}_6/\text{g}_{\text{cat.}}\text{h}$.

Energias de Ativação

Da Figura 63 à 65 são apresentadas as curvas obtidas com a aplicação da equação de Arrhenius aos resultados obtidos com os catalisadores sintetizados pelos diferentes métodos e que serviram de base ao cálculo das energias de ativação aparente da reação.

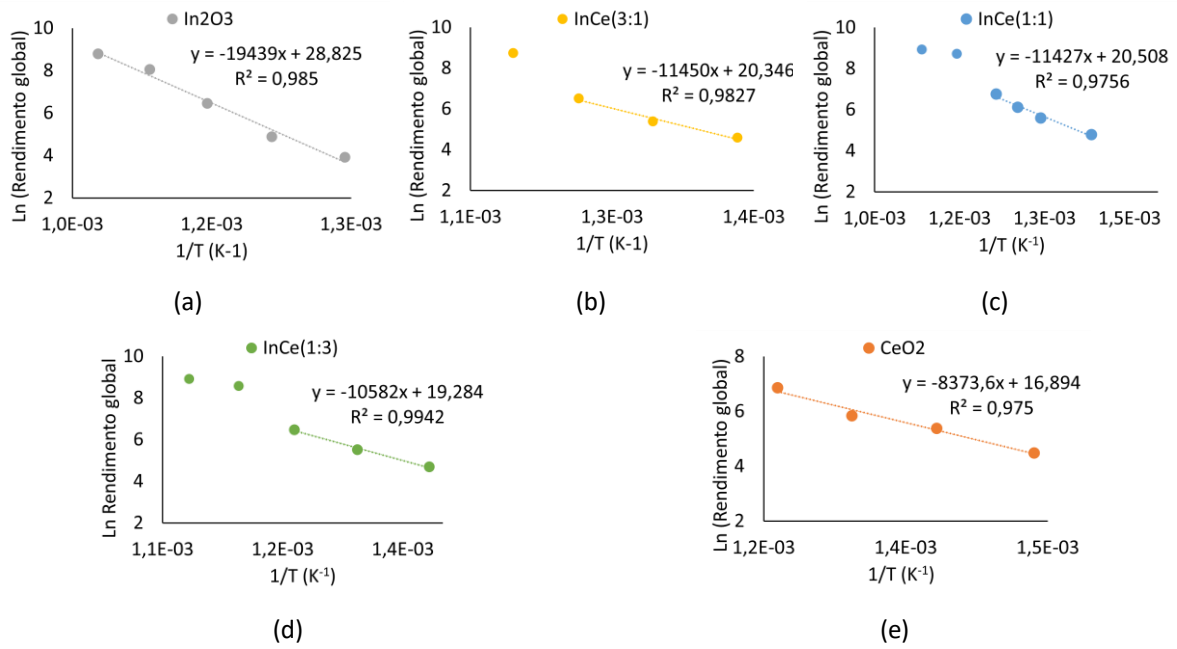


Figura 63 - Aplicação da lei de Arrhenius aos catalisadores sintetizados pelo método de adição do epóxido, $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500 \text{ mL } C_2H_6/g_{cat.h}$, com pré-tratamento de redução.

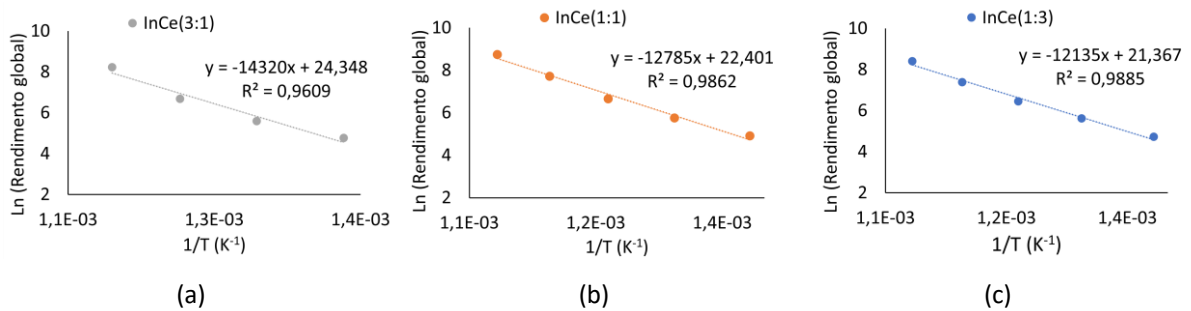
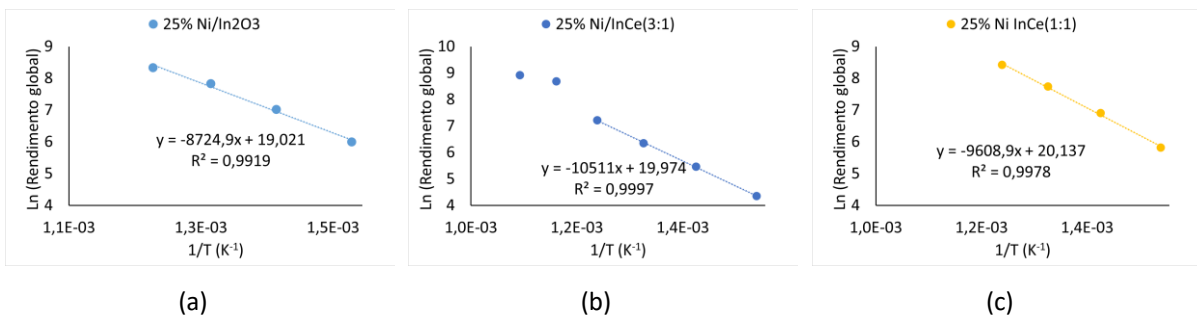
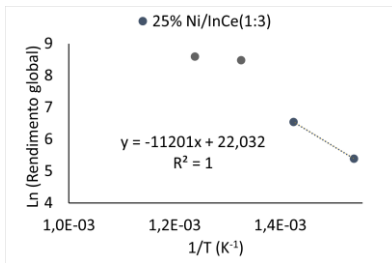
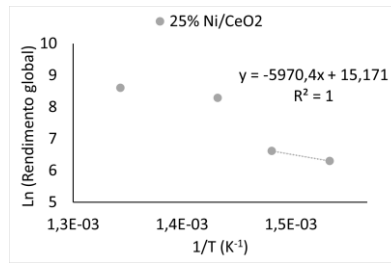


Figura 64 - Aplicação da lei de Arrhenius aos catalisadores sintetizados pelo método de eletrofiação, $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500 \text{ mL } C_2H_6/g_{cat.h}$, com pré-tratamento de redução.

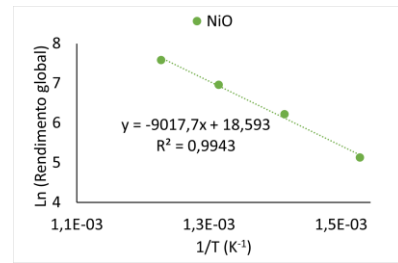




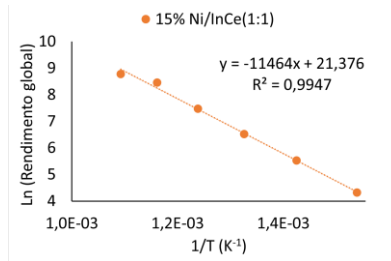
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 65 - Aplicação da lei de Arrhenius aos catalisadores sintetizados pelo método de impregnação, $N_2O/C_2H_6=10$, $GHSV=7500 \text{ mL } C_2H_6 / g_{\text{cat. h}}$, com pré-tratamento de redução.